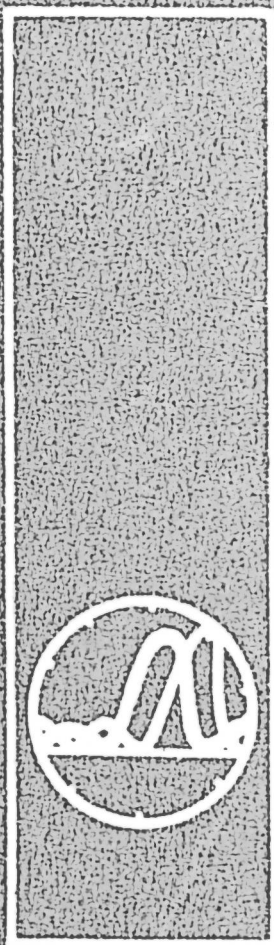


П-165

27

**А**

**НАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**



СВЕРДЛОВСК, 1974

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

п. 79824

Писать разборчиво	17.165
Шифр . . . . .	27
Автор . . . . .	
Название <i>Ии.т. химии</i>	
<i>Труды</i>	
Том <i>27</i> . . . . .	
Год издания и № <i>1974</i> . . . . .	
Фамилия читателя <i>Ким</i> . . . . .	
№ чит. билета <i>325.6</i> . . . . .	
Дата <i>27/11</i> . . . . . 197 <i>5</i> г.	
<i>31/11-85, Иосифов</i>	
<i>3989м</i>	

Аналитическая химия неорганических соединений. Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Сборник содержит работы в области аналитической химии неорганических соединений по следующим направлениям: хроматография на органических и неорганических сорбентах, спектрофотометрия, полярография, потенциометрия, а также методы анализа сложных материалов. Приведены новые методы определения молибдена, циркония, тантала, ванадия, меди, церия, алюминия и других элементов и описан ряд новых реактивов для аналитической химии.

Книга предназначена для научных сотрудников, работающих в области аналитической химии, а также для аналитиков заводских лабораторий.

Ответственный редактор А. А. Фотиев.

УДК 543.70

В. Ф. БАРКОВСКИЙ, В. Г. СОЛОНЕНКО

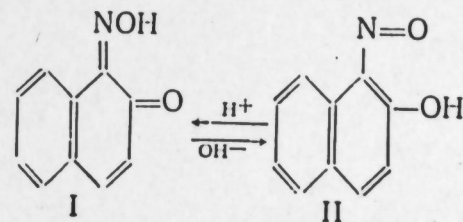
## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛА (обзор)

Широкое применение в фотометрическом анализе, главным образом при определении кобальта, нашли 1-нитрозо-2-нафтол (в дальнейшем  $\alpha\beta$ ) и его сульфопроизводное — нитрозо-Р-соль. Накоплен обширный экспериментальный материал, который требует обобщения и критического рассмотрения с целью нахождения путей более рационального использования названных реактивов. Наиболее широко  $\alpha\beta$  используется для определения кобальта, с которым он реагирует избирательно благодаря образованию устойчивого хелатного соединения  $Co^{III}$ . Реагент начал применяться для определения железа в некоторых «особо чистых» веществах и химических реагентах, а также при определении палладия и рутения. Реакции комплексообразования  $\alpha\beta$  с кобальтом и железом наиболее хорошо изучены.

В настоящей статье рассмотрены условия образования соединений кобальта и железа с  $\alpha\beta$  и их использование в фотометрическом анализе.

Характеристика  $\alpha\beta$ . Впервые описанный М. Ильинским [1] в 1884 г.  $\alpha\beta$  (мол. вес 173,16; т. пл. 108—110°С) представляет собой оранжево-коричневый порошок, слабо растворимый в воде ( $1,06 \cdot 10^{-3}$  моль/л) [2], но хорошо растворимый в этиловом спирте, четыреххлористом углероде, толуоле, бензоле, ацетоне, дихлорэтане и других растворителях [3]. Коэффициент распределения  $\alpha\beta$  почти линейно растет с уменьшением диэлектрической постоянной органического растворителя (см. таблицу).

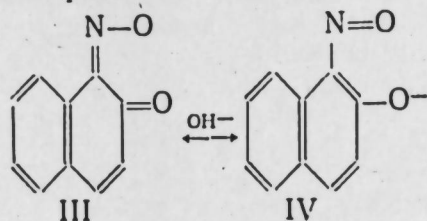
Тевари [5] считает, что в твердом состоянии  $\alpha\beta$  представляет димер, а в водных растворах он мономеризуется. В водном растворе  $\alpha\beta$  является слабой кислотой с  $pK_{H1} 7,63$  [2, 4, 5]. Реагент способен к таутомерному превращению:



Константы распределения  $pK_p$  и растворимость  $\alpha\beta$

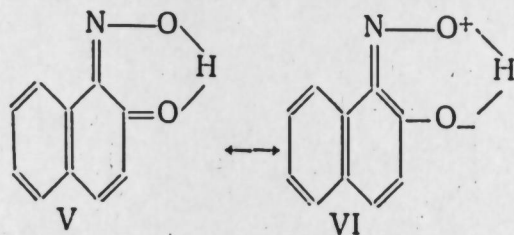
Растворитель	Диэлектрическая постоянная	$pK_p$	Растворимость, моль/л	Условия	Данные
Хлороформ . . . . .	4,8	2,97	1,35	25°; $\mu=0,1$	[2]
Метилизобутилкетон . . . . .	13,1	2,55	0,416	25°; $\mu=0,1$	[2]
Изоамиловый спирт . . . . .	14,7	2,11	—	$\mu=0,15-0,25$	[4]

Файгль [6] предполагал, что структура I переходит в структуру II в кислом растворе. Однако, как показало изучение спектров поглощения  $\alpha\beta$  в различных средах, изменения спектра поглощения в кислой среде не происходит [7]. В спиртовом растворе 0,1 н. КОН спектр реактива сильно изменяется и точно совпадает со спектром  $\beta$ -нафтола в щелочной среде. Это связывают с равновесием в щелочной среде

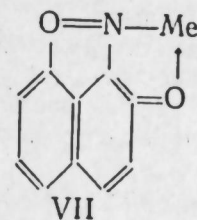


При этом в щелочной среде не происходит какого-либо необратимого изменения структуры  $\alpha\beta$ , поскольку после нейтрализации спектр такого раствора снова совпадает со спектром реактива в воде.

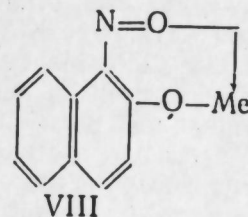
Изучение инфракрасных спектров показало, что в молекуле  $\alpha\beta$  существует сильная межмолекулярная водородная связь [8, 9]. Отсутствие полосы валентных колебаний свободной гидроксильной группы [10] и наличие в области  $1620 \text{ см}^{-1}$  полосы высокой интенсивности, характерной для валентных колебаний карбонильной группы [9], подтверждает преобладание хиноидной формы [6, 7]. Это высказывалось еще раньше на основании изучения спектров поглощения  $\alpha\beta$  и 2,3-дибром-1,4-нафтохиноноксима [11]. Истинное распределение электронной плотности в молекуле  $\alpha\beta$  описывается наложением крайних резонансных структур [7]:



Отсутствие прямых доказательств активной формы  $\alpha\beta$  привело в свое время к острой дискуссии по поводу структуры хелатных соединений с  $\alpha\beta$ . Файгль [6] считает, что реактив взаимодействует в своей хиноноксимной форме и приписывает комплексам структуру



в отличие от структуры, предлагаемой Сервером [12] и Йоу [13],



И хотя доказательства в пользу доминирования хиноноксимной формы достаточно убедительны, в литературе продолжают встречаться структурные формулы типа VIII [14—16]. С рядом металлов  $\alpha\beta$  образует трудно растворимые в водной фазе хелатные соединения [17—21], которые экстрагируются органическими растворителями.

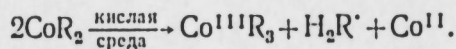
В течение многих лет  $\alpha\beta$  использовали только как реактив для определения кобальта. Впоследствии он приобрел значение для определения и отделения других ионов:  $\text{Ni}^{II}$  [22, 23],  $\text{Th}^{IV}$  [24],  $\text{UO}_2^{2+}$  [25—28],  $\text{ZrO}^{2+}$  [29—31],  $\text{Mo}^{VI}$  [32], Pd [33, 34],  $\text{Ru}^{III}$  [35, 36].

Комплексообразование кобальта с  $\alpha\beta$ . Определение кобальта при помощи  $\alpha\beta$  основано на исследованиях Ильинского [18] и Кнорре [19]. Реакция кобальта с  $\alpha\beta$  вначале проводилась в уксуснокислой среде. Позже было предложено использовать щелочные растворы [21, 37], что значительно стабилизирует реакцию и делает метод более чувствительным. В настоящее время реакцию проводят в щелочных [38—40], в цитратно-аммиачных [15, 41—46], уксуснокислых и кислых растворах [47—51].

Хотя фотометрические методы определения кобальта с  $\alpha\beta$  достаточно широко распространены, ряд теоретических вопросов все еще не выяснен. Появление окраски растворимого комплекса, получаемого в щелочной среде, А. М. Дымов и О. А. Володина [38] объясняют наличием соединения трехвалентного кобальта, полностью растворимого при малых концентрациях. Однако

В. Н. Толмачев [52] указывает, что такое мнение ошибочно, хотя оно переходит из одной журнальной статьи в другую, а оттуда в руководства по колориметрии [39, 53]. Он показал, что при малых концентрациях кобальта образуется растворимое в воде соединение  $\text{CoR}_2$ . Это подтверждают и другие исследователи [54—56]. В области концентрации кобальта  $3,0 \cdot 10^{-5}$  —  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л при введении 30-кратного избытка реактива образование осадка не происходит. При увеличении концентрации реактива наблюдается помутнение растворов комплекса, что связано с образованием труднорастворимого нитрозоафтолата  $\text{CoR}_3$  [52].

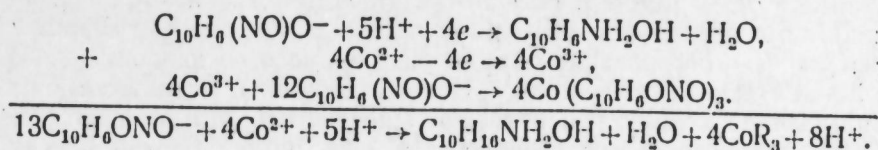
Комплексы кобальта с  $\alpha\beta$  могут содержать металл как в двух-, так и в трехвалентном состоянии. Это впервые установил М. Ильинский [18], который заметил, что при избытке  $\text{Co}^{II}$  в водной среде образуется коричнево-красный осадок состава  $\text{CoR}_2$ , при кипячении или длительном стоянии с  $\text{KOH}$  переходящий в пурпурно-красный осадок состава  $\text{CoR}_3$ . Майер и Файгль [57] утверждают, что кобальт в осадке частично находится в двух- и частично в трехвалентном состоянии. Кольтгоф и Лангер [58] выразили сомнение по поводу формулы, приведенной в работе [57]. Ими подтверждено, что в нейтральных растворах образуется комплекс состава  $\text{CoR}_2$ , а в кислых средах —  $\text{CoR}_4(\text{CoR}_2 \cdot 2\text{HR})$ . Обсуждая эти результаты, Файгль [6] предположил, что осадок представляет комплекс трехвалентного кобальта с одной координированной молекулой реактива. На основании последующих обширных полярографических, амперометрических и гравиметрических исследований Кольтгоф и Якобсон [59] представили состав комплекса следующим образом:  $\text{Co}^{III}\text{R}_3 \cdot \text{H}_2\text{R}'$ , где  $\text{H}_2\text{R}'$  — семихинон, и предложили такую схему процесса:



Они указывают, что комплекс  $\text{Co}^{III}\text{R}_2$  существует в слабощелочной и нейтральной средах, а в присутствии уксусной кислоты он диспропорционирует. Эти представления подтверждаются положением о том, что лиганды с сильными полями образуют комплексы предпочтительно с  $\text{Co}^{III}$ . Поэтому комплексы  $\text{Co}^{II}$  в рассматриваемой системе легко переходят в комплексы  $\text{Co}^{III}$ . Низкоспиновая  $d^6$ -конфигурация обуславливает кинетическую инертность комплексов [14].

Однако существует и другое мнение относительно механизма взаимодействия с  $\alpha\beta$ . Считают [10, 52, 53, 60—63], что за счет кислорода воздуха или нитрозогруппы избытка реактива кобальт окисляется до трехвалентного, а затем с  $\alpha\beta$  образует малорастворимое

соединение  $\text{CoR}_3$ . Н. П. Комарь и В. Н. Толмачев [64] выражают этот процесс следующими уравнениями:



Изучение экстрагируемости этой системы методом радиоактивных индикаторов [56] не подтвердило приведенную выше схему процесса, хотя указано [64], что в слабощелочной и кислой среде образуется соединение трехвалентного кобальта.

Поскольку нет единого представления о механизме реакции комплексообразования и не решен вопрос о том, какой величиной  $\text{PR}$  или  $K_{\text{нест}}$  необходимо характеризовать малорастворимые комплексы металлов с органическими лигандами, для нитрозоафтолатов  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Co}^{III}$  приводятся расходящиеся значения этих характеристик. В. Н. Толмачев [52] приводит значение  $\text{PR}$  для комплекса  $\text{CoR}_3$ , равное  $2 \cdot 10^{-24}$ , рассчитанное по растворимости нитрозоафтолата кобальта в воде. Однако эта величина  $\text{PR}$  и величина растворимости комплекса  $\text{CoR}_3$  ( $10^{-6}$  моль/л) [65—68] вызывают сомнение, поскольку показано [69] с помощью радиоактивного изотопа  $\text{Co}^{60}$ , что даже в концентрированных растворах  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HCl}$  не наблюдается растворения осадка. Для комплекса  $\text{CoR}_3$  приводятся различные значения константы нестойкости по данным экстракции четыреххлористым углеродом ( $2,6 \cdot 10^{-22}$ ) [70] и растворимости в присутствии ЭДТА ( $\lg \beta_3 = 46,87$ ) [69]. Р. Е. Длугач [54] приводит значение  $K_{\text{нест}} = 7 \cdot 10^{-35}$ .

Подобное расхождение в значениях констант нестойкости наблюдается и в случае образования комплекса  $\text{CoR}_2$  ( $3 \cdot 10^{-19}$  [54];  $1,1 \cdot 10^{-12}$  [71]), и по данным потенциометрического титрования ( $\lg K_1 = 10,67$  и  $\lg K_2 = 12,14$ ) [72]. Такие расхождения в значениях аналитических характеристик реакции кобальта с  $\alpha\beta$  свидетельствуют о сложности происходящего процесса комплексообразования. В литературе описано использование как растворимого, так и труднорастворимого комплекса кобальта с  $\alpha\beta$ . Растворимый комплекс образуется при малых концентрациях кобальта в щелочной среде. Определение проводят либо визуально при содержании кобальта  $0,08$ — $0,28$  мг/100 мл [38, 39, 60], либо колориметрическим титрованием [42], либо фотометрически [40]. Молярный коэффициент погашения комплекса равен 4432 при  $\lambda_{\text{max}} = 540$  нм [52, 64]. Константа равновесия реакции образования комплекса  $\text{Co}^{2+} + 2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH} \rightarrow \text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_2 + 2\text{H}^+$  равна  $5 \cdot 10^{-17}$ . Р. Е. Длугач [54] приводит значение молярного коэффициента погашения, равное 1946 при 500 нм. Определению кобальта не мешают: хром, вольфрам и никель, соответственно, до 15, 18 и 1%. Метод рекомендуется для определения кобальта в стали

при содержании его до 5% [40, 42] в рудах, флотационных хвостах и кеках от выщелачивания руд с содержанием кобальта не более 0,3% [39, 60]. Недостатки этого метода: низкое значение константы равновесия реакции и легкое окисление растворимого комплекса с образованием труднорастворимого соединения.

В случае образования труднорастворимого комплекса для определения кобальта используют способность нитрозоафтолата  $\text{Co}^{II}$  экстрагироваться бензолом [44, 73—75], толуолом [48], хлороформом [43, 45, 46, 49, 51, 76, 77], четыреххлористым углеродом [23, 47, 50]. Судзуки [70] отмечает, что все эти экстрагенты одинаково эффективны. Полная экстракция комплекса наблюдается в области  $\text{pH}$  3,5—8,5. При  $\text{pH}$  8,5 степень экстракции возрастает с увеличением ионной силы. В кислых растворах экстракция происходит при  $\mu=0,5$ , в щелочной среде при  $\mu=0,05$ . Кобальт можно определить фотометрированием экстракта при 317 [46], 410 [44, 73, 75] или 500 нм [48, 77]. Однако сам реактив хорошо экстрагируется неводными растворителями и поглощает свет в этой области спектра. Поэтому необходимо удалять избыток  $\alpha\text{F}$  из органического слоя промыванием 2 н. раствором  $\text{NaOH}$ . Экстракционно-фотометрический метод достаточно чувствителен ( $\epsilon=26\,500$ ;  $\lambda=317$  нм [78] или  $\epsilon=30\,000$ ;  $\lambda=416$  нм [75]). Это дает возможность определять 0,03 мкг/мл кобальта [75].

Наибольшее влияние оказывают ионы железа, меди и никеля. Нитрозоафтолат кобальта, раз образовавшись, не разрушается даже концентрированными растворами минеральных кислот. Это позволяет отделять кобальт от железа, никеля и меди. Промыванием органического слоя 2 н.  $\text{HCl}$  можно полностью отделить кобальт от этих элементов [73—75]. С. Ю. Файнберг [39] рекомендует отделять кобальт от больших количеств железа, меди и других металлов предварительным осаждением кобальта в виде кобальтинитрита калия в уксуснокислой среде. В некоторых случаях эти примеси предварительно экстрагируют хлороформом или четыреххлористым углеродом в виде дитизонатов [49, 51, 79]. После выпаривания и разложения экстракта кислотами кобальт определяют по обычной методике. Большие количества железа отделяют либо эфирной экстракцией [44, 46], либо осаждением железа в виде фосфата при  $\text{pH}$  2,5 с последующим повышением  $\text{pH}$  с помощью мочевины (до 3,5—3,9) [47]. Можно связать железо (III) в комплекс добавлением фторида [78] или цитрат-ионов [80, 81].

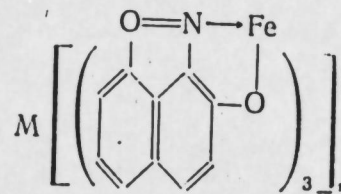
Осаждение гидроокисей других металлов можно предупредить добавлением цитрата [41, 48, 74, 78]. Для устранения влияния больших количеств никеля используют ионообменное разделение из растворов 9 н.  $\text{HCl}$  [44]. Это позволяет определять до 10—1% кобальта в окиси никеля в присутствии, мг:  $\text{Fe}^{III}$  10,  $\text{Pb}^{IV}$  100,  $\text{Cu}^{II}$  1,  $\text{Ti}^{IV}$  10 и  $\text{V}^V$  100.

Экстракционный метод определения кобальта впервые разработан Волбанером и Вардом [45] и используется для его опреде-

ления в стали [73, 82], сплавах и рудах [15, 83], в оксидах железа, никеля [44] и хрома [84], в алюминии и алюминиевых сплавах [57] и в других объектах [43, 44, 47—51, 75, 82].

Комплексообразование железа с  $\alpha\text{F}$ . Сведения о комплексообразовании железа (II) с  $\alpha\text{F}$  ограничены; большей частью они касаются изучения состава комплекса. Вопрос о составе комплекса нельзя считать решенным. Кроме того, существуют разногласия по поводу валентности железа в комплексе. М. Ильинский и Г. Кнорре [17] считали, что образуется осадок, содержащий смесь двух- и трехвалентного железа. Гофман [85] указывал на предварительное окисление двухвалентного железа до трехвалентного состояния с последующим образованием комплекса  $\text{Fe}^{III}\text{R}_3$ .

На основании полярографических исследований растворов комплекса в акрилонитриле Кольтгоф и Якобсон [59] сделали заключение о присутствии в комплексе двухвалентного железа, причем комплексу приписывался состав  $\text{FeR}_2$ . Поскольку такой состав согласуется с валентностью железа, вступающего в реакцию, он не вызвал сомнения у ряда авторов, и в монографии Д. Перрина [14] вновь приведен состав  $\text{FeR}_2$ . Сан [86], изучая экстракцию нитрозоафтолата железа, пришел к выводу, что железо находится в комплексе в двухвалентном состоянии. Он приписывает ему структуру гексакоординированного типа

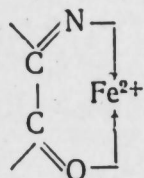


где  $M=\text{H}^+$  или катион. Такой же состав получили Бланк с сотрудниками [87] при экстракции комплекса изоамиловым спиртом в присутствии восстановителя. Подтверждением точки зрения работ [86] и [87] можно считать сообщение о получении анионного типа красителя состава  $\text{Fe}^{II}\text{R}_3$  [88]. Подобный состав комплекса найден и при добавлении хлорида железа (II) к теплomu раствору калиевой соли  $\alpha\text{F}$  [89]. Количественных характеристик комплексообразования железа (II) с  $\alpha\text{F}$  в литературе почти нет. В работе [87] приведено лишь значение логарифма двухфазной константы устойчивости комплекса  $(29,3 \pm 0,4)$ .

Комплекс железа (II) с  $\alpha\text{F}$  образуется в слабощелочной или нейтральной среде [17, 86]. В работах последних лет приводится значение  $\text{pH}$   $7,0 \pm 0,5$  [90—92] и более широкий диапазон (4,3—10) [93]. В качестве восстановителя предлагается аскорбиновая кислота [92] и в ацетатной среде — солянокислый гидразин [90], который становится совершенно непригодным даже при незначительных количествах тартрат- и цитрат-ионов. Для экстрак-

ции малорастворимого нитрозоафтаолатата опробован ряд органических растворителей [90]. Бланк с сотрудниками [87] полагают, что ферронитрозоафтаолат экстрагируется в виде ионного ассоциата и поэтому хорошо извлекается только высшими спиртами, обладающими высокой координационной активностью и достаточно большой диэлектрической проницаемостью. Четержи [7] считает, что комплексы  $\alpha\beta$  с ионами металлов нельзя рассматривать как ионные ассоциаты, поскольку в спектре комплекса не обнаруживается неизменной молекулы лиганда. В литературе не приводятся спектры комплекса железа (II) с  $\alpha\beta$  в различных органических растворителях и нет количественной оценки чувствительности реакции при использовании экстракции различными растворителями.

Молярный коэффициент погашения комплекса, измеренный при 700 нм, равен 21550 [87], а в условиях, приведенных в работе [95], 6300. Комплекс имеет интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра с максимумом при 700 нм, которая в значительной степени отличается от полосы поглощения самого железа и  $\alpha\beta$ . Сан [86] объясняет появление этой полосы поглощения образованием ненасыщенного пятичленного кольца:



Положение двойных связей в цепи может меняться благодаря резонансному эффекту [87]. Поскольку нитрозоафтаолаты большинства металлов не имеют полос поглощения в данной области спектра, определение железа можно проводить даже в присутствии умеренных количеств  $\text{Co}^{II}$  и  $\text{Ni}^{II}$  (при отношении  $\text{Fe}:\text{Me} = 1:4$ ).

Не мешают ионы щелочных и щелочноземельных металлов, цинка и алюминия (предельное отношение 1000:1), циркония (800:1), молибдена (100:1), а также большие количества ( $10^5:1$ ) хлоридов, сульфатов, нитратов, перхлоратов, тартратов, цитратов и фосфатов [90].

Несмотря на ограниченный круг катионов, влияющих на образование комплекса железа (II) с  $\alpha\beta$ , высокую чувствительность реакции и доступность реагента, эта реакция мало используется в практике. Вероятно, это связано с недостаточной изученностью условий образования и экстрагирования комплекса. Только несколько лет назад  $\alpha\beta$  был применен для экстракционно-фотометрического определения железа в иодиде натрия «особой чистоты», в винной кислоте [90, 91], в минеральных кислотах и щелочах [93]; в солях кадмия [94] и в других объектах [92, 95].

## Вывод

Среди нитрозоафтаолатов металлов наиболее изучено соединение кобальта с  $\alpha\beta$ . В кислых растворах состав комплекса соответствует отношению 1:3. В литературе отсутствует единое мнение по поводу механизма реакции. Реактив позволяет определять кобальт с высокой точностью и надежностью в присутствии больших количеств меди и никеля.  $\alpha\beta$  перспективен для определения железа и требует дальнейших исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ilinsky. Ber., 1884, 17, 2581.
2. D. Dyrssen, E. Johansson. Acta Chem. Scand., 1955, 9, 763.
3. А. К. Бабко, Г. Т. Михальчишин. Укр. хим. ж., 1956, 22, 676.
4. А. Б. Бланк, И. И. Федорова. Ж. анал. хим., 1969, 24, 978.
5. K. S. Tewari. Naturwissenschaften, 1959, 46, 445.
6. F. Feigl. Chemistry of specific, selective and sensitive reaction. N.Y., 1949.
7. K. K. Chatterjee. Anal. Chem. Acta, 1959, 20, 423.
8. P. M. Boll. Acta Chem. Scand., 1958, 12, 1777.
9. Ю. А. Барбалат, В. М. Пешкова. Вест. МГУ, серия хим., 1970, 4, 441.
10. E. D. Amstutz, J. M. Hunsberger, J. J. Chessich. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1220.
11. E. Baltazzi. C.r. Paris, 1951, 232, 986.
12. L. A. Server. Ind. End. Chem. Anal. Ed., 1938, 10, 373.
13. J. H. Joe, L. A. Server. Organic analytical reagents. N.Y., 1941.
14. Д. Перрин. Органические аналитические реагенты. М., «Мир», 1967.
15. E. Cogan. Anal. Chem., 1960, 32, 873.
16. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. Фотометрический анализ. М., «Химия», 1968.
17. M. Ilinsky, G. Kporre. Ber., 1885, 18, 2728.
18. M. Ilinsky. Там же, 699.
19. Г. Кпорре. Ж. Русск. хим. о-ва, 1887, 19, 209.
20. M. Wunder, V. Thuringer. Z. Anal. Chem., 1913, 52, 737.
21. F. W. Attack, M. C. Tech, B.S. C. Long. J. Soc. Chem. Ind., 1915, 34, 641.
22. Е. К. Астахова. Вест. МГУ, серия хим., 1964, 3, 62.
23. R. Rigamontii, M. T. S. Mazza. Ch. A., 1960, 54, 23620h.
24. D. Dyrssen, M. Dyrssen. Acta Chem. Scand., 1956, 10, 106.
25. И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов. Ж. анал. хим., 1957, 12, 176.
26. В. И. Титов. Ж. анал. хим., 1962, 17, 1.
27. S. V. Patil. Current Sci., 1962, 31, 10, 419.
28. П. Ф. Андреев, Л. Т. Данилов. Вопросы развед. геофизики, 1962, 1, 208.
29. R. F. Wilson, L. E. Wilson. Texas. j. Sci., 1955, 7, 454.
30. H. B. Jonassen, W. R. De Monsabert. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 6025.
31. R. F. Wilson, T. Rhodes. Anal. Chem., 1956, 28, 1199.
32. S. V. Patil. Indian j. Chem., 1964, 2, 317.
33. M. Bobtelsky. Anal. Chim. Acta, 1956, 15, 165.
34. L. E. Ross, G. Kesser, E. T. Kucera. Anal. Chem., 1960, 32, 1367.
35. G. Kesser. Там же, 1966, 38, 221.
36. С. Конечны. Anal. Chim. acta, 1962, 29, 423; 1964, 31, 352.
37. H. Herterd, O. Gerngross. Z. Anal. Chem., 1933, 94, 9.
38. А. М. Дымов, О. А. Володина. Зав. лаб., 1947, 8, 145.

39. С. Ю. Файнберг. Технический анализ руд цветных металлов. М., Металлургияиздат, 1946.
40. А. М. Дымов. Технический анализ металлов. М., Металлургияиздат, 1949.
41. F. D. Snell, C. T. Snell. Colorimetric methods of Analysis., N.Y., 1945.
42. С. И. Малов, А. А. Елисеев. Зав. лаб., 1938, 2, 145.
43. Z. Marczenko. Chem. Analit. Polska, 1963, 8, 849.
44. C. Rozyski. Там же, 1967, 12, 131.
45. L. Waldbauer, N. M. Mard. Ind. End. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 727.
46. R. Lunquist, G. E. Markle, D. F. Boltz. Anal. Chem., 1955, 27, 1731.
47. W. E. Nichol. Canad. J. Chem., 1953, 31, 145.
48. A. Krauze. Chem. Analit. Polska, 1961, 6, 711.
49. Z. Marchenko, K. Kasiuga. Там же, 1964, 9, 87.
50. Е. В. Ланицкая, Ф. П. Горбенко, Ю. К. Целинский. Методы анализа химических реактивов и препаратов, 1968, вып. 15, стр. 98.
51. Z. Marchenko. Mikrochem. acta, 1965, 2, 281.
52. В. Н. Толмачев. Исследования некоторых окрашенных соединений кобальта, имеющих значение в колориметрии. (Автореф. канд. дисс.). Харьков, 1949.
53. Г. Лендаль, Дж. Гофман, Г. Брайт. Анализ черных металлов. М., ОНТИ, 1934.
54. Р. Е. Длугач. Изучение некоторых комплексных соединений кобальта в растворе. (Автореф. канд. дисс.). Днепропетровск, 1954.
55. Hayashi Nukata. J. Chem. Soc. Japan, 1944, 65, 10.
56. Н. М. Коренман, Ф. Р. Шейнова. Ж. неорг. хим., 1956, 1, 852.
57. C. Mayer, F. Feigl. Z. Anal. Chem., 1932, 90, 15.
58. J. M. Kolthoff, A. Langer. J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 3172.
59. J. M. Kolthoff, E. Jacobson. Там же, 1957, 79, 3677.
60. М. И. Троицкая, Т. В. Заглодина. Зав. лаб., 1947, 8, 145.
61. F. Feigl. Spot. Test. in Inorganic Analysis. Amsterdam, 1958.
62. M. Bobtelsky. Anal. Chim. Acta, 1955, 12, 248.
63. Ю. А. Золотов. Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968.
64. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев. Ж. анал. хим., 1950, 5, 21.
65. Е. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964.
66. C. Trübsbach. Z. Phys. Chem., 1895, 16, 708.
67. С. А. Вознесенский. Внутрикомплексные соединения и их значение для аналитической химии. М.—Л., ГОИТИ, 1938.
68. H. V. Weiss, Mung Gan Lai, A. Gillespie. Anal. Chem. Acta, 1961, 25, 550.
69. Е. К. Астахова, В. М. Савостина, В. М. Пешкова. Ж. неорг. хим., 1964, 9, 817.
70. M. Suzuki, H. Yoshida. J. Chem. Soc. Japan, 1959, 80, 1005.
71. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев. Уч. зап. Харьков. гос. ун-та. Тр. науч.-исслед. ин-та химии, 1954, 12, 137.
72. C. M. Callahan, W. C. Fernelins, B. P. Block. Anal. Chim. Acta, 1957, 16, 101.
73. M. Kawahata, H. Mochizuki, T. Misaki. Japan. Analyst, 1960, 9, 1023.
74. Танака Рейдзи. Кейкиндзоку, Light Metals, 1961, 11, 52.
75. В. М. Пешкова, В. М. Бочкова. Труды комиссии по анал. химии, 1958, 8(11), 120.
76. Z. Marchenko, K. Kasiuga. Chem. Analit. Polska, 1965, 10, 449.
77. Oinobuichi. J. Chem. Soc. Japan, 1955, 76, 4, 413.
78. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1965.
79. W. D. Ralph. Anal. Chem., 1962, 34, 92.
80. Ю. Л. Лельчук, Л. Л. Скрипалова. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1960, 11, 36.
81. A. Claassen. Anal. Chim. Acta, 1955, 12, 547.
82. В. М. Пешкова. Зав. лаб., 1955, 21, 1269.
83. J. Schwastowska, Z. Skarko-Tribula. Chem. Analit. Polska, 1964, 9, 126.
84. Е. Д. Кучкина, Л. Я. Епальева, Ю. К. Целинский, Ф. П. Горбенко. Методы анализа химических реактивов и препаратов, 1967, вып. 14, стр. 105.
85. O. Hoffman. Ber., 1891, 24, 3741.
86. K. Sone. Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 1.
87. А. Б. Бланк, И. И. Федорова, Л. Э. Тэте. Ж. анал. хим., 1969, 24, 1367.
88. Badische Anilin Soda Fabric akt. Ges Brit., 1958, Dec. 10, ss. 805, 548; int. Ch. A. 1959, 53, 8, 7613.
89. H. Jimuta. Res. Repts Fac. Eng. Gifu Univ., 1951, 1, 44.
90. А. Б. Бланк, А. М. Булгакова. Ж. анал. хим., 1960, 15, 605.
91. А. Б. Бланк, А. М. Булгакова, Н. Т. Сизоненко. Там же, 1961, 16, 715.
92. А. Б. Бланк, А. М. Булгакова, Н. Т. Сизоненко. Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов, вып. 1. Харьков, 1962, стр. 63.
93. M. Kawahata, H. Mochizuki, T. Misaki. Japan Analyst, 1961, 10, 15.
94. Р. П. Плантер, Л. А. Шершнева. Промышленность хим. реактивов и особо чистых веществ, 1966, 6(12), 85.
95. Н. Т. Сизоненко, А. Б. Бланк, А. М. Булгакова. Там же, 101.

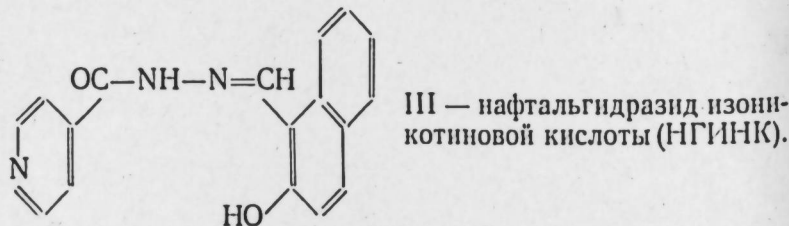
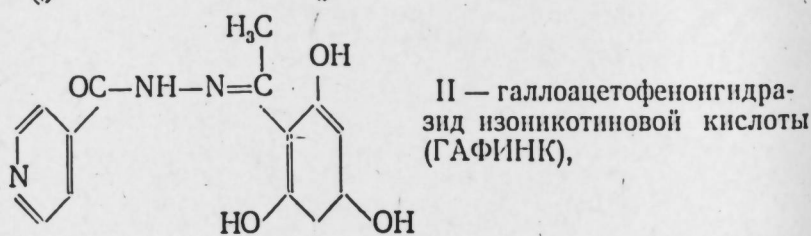
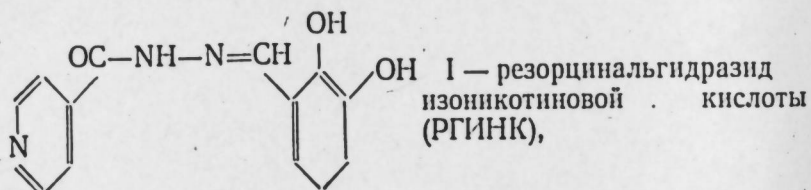


УДК 541.45

И. Н. МАРЕНКОВА, Л. Н. ДЗЮБО,  
В. Н. ПОДЧАЙНОВА, Н. И. НОВИКОВ

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ  
ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

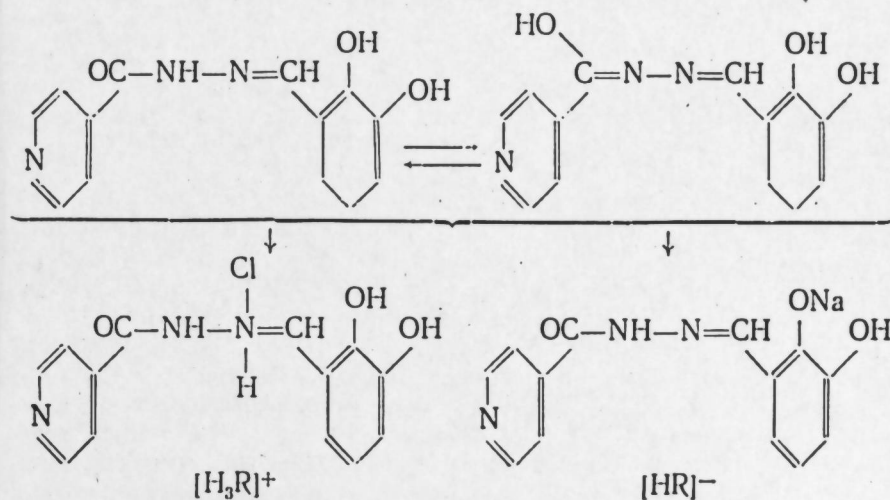
Для фотометрического определения титана предложено большое количество различных органических реагентов, однако не все из них детально изучены. В ряде случаев следует решить вопрос о целесообразности их использования, учитывая аналитические данные, сложность синтеза и доступность исходного сырья, устойчивость реагента в твердом состоянии и растворе. Знание величин констант ионизации имеет большое значение для препаративного выделения веществ, очистки, определения растворимости и расчета констант нестойкости комплексных соединений. Нами исследованы следующие реагенты:



Указанные реагенты синтезированы аналогично известной методике. Полученные продукты очищены перекристаллизацией из

спирта. Чистоту контролировали анализом на содержание азота, углерода, водорода и по температурам плавления.

Структура исследуемых реагентов свидетельствует о возможности ионизации их молекул при различных значениях pH раствора. Молекулы реагентов содержат различное количество способных к диссоциации атомов водорода. Расположение гидроксильных групп реагентов I и II таково, что возможно образование внутренних водородных связей. Замещенные гидразиды изоникотиновой кислоты могут существовать в двух таутомерных формах, обладающих амфотерными свойствами. С сильными минеральными кислотами они образуют ряд солей, например, с соляной кислотой — монохлоргидрат с участием неподеленной пары электронов гидразинного азота и дихлоргидрат за счет еще электронной пары азота пиридинового цикла, с образованием пиридиниевого катиона [1, 2]. С едким натром реагенты дают ряд солей:



В настоящей работе представлены данные по определению констант ионизации указанных производных гидразида I, II, III.

Водно-спиртовые растворы реактивов при низких значениях pH окрашены в интенсивно-желтый цвет, в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах они имеют едва заметное желтоватое окрашивание, а при высоких значениях pH снова приобретают ярко-желтую окраску. Изменения окраски растворов при различных значениях pH объясняются последовательной ионизацией реагентов, что позволяет использовать спектрофотометрический метод анализа для изучения ионного состояния производных гидразида [3, 4].

Для изучения производных гидразида в водно-спиртовых растворах были сняты их спектры поглощения в интервале pH 1—13 на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-5 в области длин волн 250—700 нм. Для работы использовали спиртовые растворы

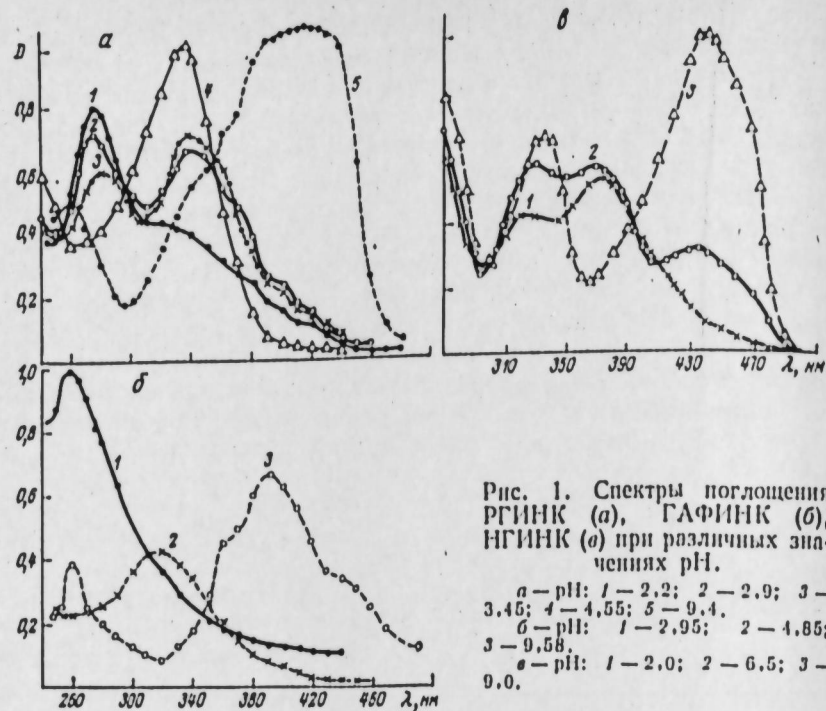
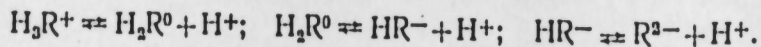


Рис. 1. Спектры поглощения РГИНК (а), ГАФИНК (б), НГИНК (а) при различных значениях рН.

а — рН: 1 — 2,2; 2 — 2,9; 3 — 3,45; 4 — 4,55; 5 — 9,4.  
 б — рН: 1 — 2,95; 2 — 4,85; 3 — 9,58.  
 в — рН: 1 — 2,0; 2 — 6,5; 3 — 9,0.

реагентов с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М и универсальную буферную смесь [5]. Спектры поглощения изучаемых реагентов в зависимости от рН представлены на рис. 1. Максимум светопоглощения раствора РГИНК в области рН 2,2—3,8 находится при  $\lambda = 275$  нм (см. рис. 1, а). При увеличении рН происходит батохромное смещение полос поглощения, что объясняется первой ступенью ионизации реактива с образованием новой формы, существующей в интервале рН 3,8—6,05. Дальнейшее увеличение рН приводит к новому батохромному сдвигу максимума поглощения в области 400—410 нм — вторая ступень ионизации реагента. Спектры поглощения с хорошо локализованными максимумами, а также наличие в молекуле реагентов, способных к ионизации ионов водорода гидроксильных групп, и возможность протонизации в кислых средах позволяют предложить для РГИНК, условно выраженного формулой  $H_2R$ , следующие степени ионизации:

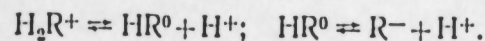


Первая ступень — ионизация протонированной формы по атому азота гидразинной группировки происходит при рН 1—2. Вследствие отщепления протона от атома азота образуется нейтральная форма реагента  $H_2R^0$  ( $\lambda_{max} = 335$  нм). Наличие изобестической точки при  $\lambda = 210$  нм говорит о равновесии в растворе нейтральной молекулы и протонированной формы реагента. Вторая сту-

пень — ионизация нейтральной молекулы по водороду ОН-группы с образованием однозарядного аниона. При  $\lambda = 350$  нм в растворе находятся в равновесии нейтральная молекула и однозарядный анион. Возможна третья ступень ионизации с отщеплением протона второй ОН-группы и образованием двухзарядного аниона.

Для НГИНК при изменении рН раствора (2—6) не изменяется вид кривой светопоглощения. В этом случае она имеет два максимума при  $\lambda = 325$  и 370 нм (см. рис. 1, б). При увеличении рН максимум оптической плотности при  $\lambda = 325$  нм возрастает и постепенно сдвигается (до 335), а при 370 нм сглаживается. При рН > 7 происходит резкий батохромный сдвиг максимума (370—440 нм). Кривая при рН 6,5 свидетельствует о наличии в растворе двух видов частиц с различными оптическими свойствами.

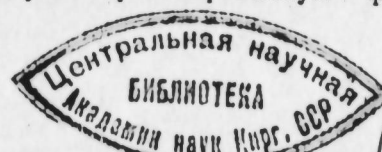
Схему процесса ионизации можно представить следующим образом:



С целью установления интервала кислотности, в пределах которой происходит та или иная ступень ионизации, и границ существования каждой из предполагаемых ионных форм изучали влияние рН на оптическую плотность указанных выше реагентов. Величину рН меньше 2,0 и больше 11,0 создавали введением 0,1 н. растворов HCl и NaOH, соответственно. Для создания постоянной ионной силы ( $\mu = 0,1$ ) применяли 2 М раствор перхлората натрия. Все измерения проводили при оптимальной длине волны, которая должна отвечать следующим требованиям: а) максимум кривой поглощения одной частицы должен находиться над минимумом поглощения другой; б) наибольшая разность в оптической плотности растворов, содержащих различные формы реагента.

Найдено, что оптимальной длиной волны, при которой соблюдаются эти условия, является  $\lambda = 400$ —410 нм (светофильтр № 3, ФЭК-56). Концентрацию ионов водорода измеряли рН-метром марки ЛПУ-01. К раствору реактива (1 мл) добавляли 2 М раствор перхлората натрия, буферный раствор с определенной величиной рН до общего объема (5 мл), измеряли оптическую плотность и рН. Проведенные таким образом исследования показали, что увеличение рН (1—13) ведет к последовательной ионизации реагентов, сопровождающейся образованием различных форм, а в связи с этим изменением окраски раствора и оптической плотности.

Наклонные участки на кривых зависимости оптической плотности от величины рН (рис. 2) характеризуют соответствующие степени ионизации. Участки, параллельные оси абсцисс, отвечают существованию определенных ионных форм реагента. Как видно из рис. 2, РГИНК дает относительно устойчивый хлоргидрат. Он образует протонированную форму  $H_2R^+$  при



790824

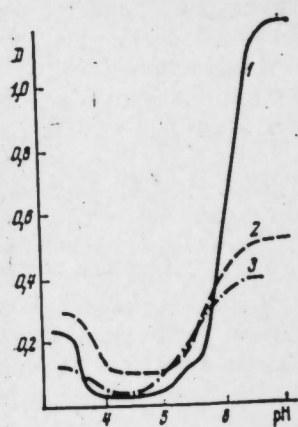


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов производных гидразида от рН.  
1 — РГИНК; 2 — НГИНК; 3 — ГАФИНК.

однозарядный анион. Для ГАФИНК протонизация гидроксильной группы наступает при рН ~5,5, что свидетельствует об усилении кислотных свойств.

Спектрофотометрический метод анализа заключается в изучении светопоглощения растворов реагента при различных рН. Изменение концентраций водородных ионов в растворе приводит к последовательной ионизации реагентов, часто сопровождающейся изменением окраски и, в связи с этим, изменением положения максимума светопоглощения. Известно значительное число вариантов этого метода. Константы диссоциации реагентов определяли графическим методом [3, 4], расчетным или методом «изобестических точек» [6—9] и методом Н. П. Комаря [10], разработанного для реагентов, ведущих себя как индикаторы.

I. Графический метод определения констант ионизации основан на использовании кривых зависимости оптической плотности от величины рН растворов-реагентов при выбранной аналитической длине волны ( $\lambda_{1,11}=400$ ,  $\lambda_{111}=410$  нм). На кривых (см. рис. 2) видны участки крутого подъема, характеризующие соответствующие ступени ионизации реагента. Перпендикуляры, опущенные из середины наклонных участков кривых на ось абсцисс, дают численное значение обратного логарифма константы соответствующей ступени ионизации.

II. При определении констант ионизации гидразидов расчетным или методом «изобестических точек» использовали формулу, вывод которой основан на совместном решении уравнений закона действующих масс и основного закона светопоглощения. Для расчета константы ионизации производных гидразида по водород-

ду гидроксильной группы (функциональная группа кислая) применяли уравнение

$$pK_a = pH + \lg \frac{d_1 - d}{d - d_m} \quad (\text{когда } d_1 > d_m),$$

или

$$pK_a = pH + \lg \frac{d - d_1}{d_m - d} \quad (\text{когда } d_m > d_1),$$

где  $d_1$ ,  $d$ ,  $d_m$  — оптическая плотность раствора, содержащего ион, смесь иона и нейтральной молекулы, смесь нейтральной молекулы и аниона.

Если определяемая функциональная группа основная, то применяют уравнение

$$pK_a = pH + \lg \frac{d - d_m}{d_1 - d} \quad (\text{когда } d_1 > d_m),$$

или

$$pK_a = pH + \lg \frac{d_m - d}{d - d_1} \quad (\text{когда } d_m > d_1).$$

Используя эти формулы и экспериментальные данные, полученные при изучении зависимости светопоглощения раствора гидразидов от величины рН, рассчитываем приближенные значения констант кислотной и основной ионизации. Величины  $pK_a$  каждого реагента вычислены для различных значений рН. Полученные результаты обработаны методом математической статистики.

III. Метод, разработанный Н. П. Комарем [10], позволяет определять константы ионизации реагентов в том случае, когда невозможно отдельно измерить поглощение различных форм из-за наложения их спектров. При выбранной длине волны константу ионизации определяют соотношением

$$K_{HR} = \frac{(h_i - h_k)(D_i h_l - D_n h_n) - (h_l - h_n)(D_i h_l - D_k h_k)}{(D_l - D_k)(h_l - h_n) - (D_l - D_n)(h_l - h_k)},$$

где  $h$  — концентрация ионов водорода,  $g \cdot \text{ион}/л$ ;  $D$  — оптическая плотность;  $i, k, n$  — номера опытов.

Вычисленные различными методами значения  $pK_a$  ионизации производных гидразида изоникотиновой кислоты представлены в таблице. Видно, что величины  $pK_a$  для каждого из реагентов близки между собой. Результаты проведенных вычислений дают возможность характеризовать кислотно-основные свойства этих соединений.

Реагент	pK <sub>a</sub> основной			pK <sub>a</sub> кислотной		
	1	2	3	1	2	3
РГИНК	2,9686 ± ±0,2210	3,5219 ± ±0,0742	3,33	8,1088 ± ±0,2720	8,1675 ± ±0,0717	8,17
ГАФИНК	3,5867 ± ±0,2514	3,6109 ± ±0,0752	3,65	6,7986 ± ±0,0890	6,8337 ± ±0,0854	6,85
НГИНК	3,6655 ± ±0,1437	3,2704 ± ±0,1116	3,53	7,4762 ± ±0,2504	7,5224 ± ±0,1370	7,45

Примечание. Методы: 1—расчетный (метод «изобестических точек») [3], 2—Н. П. Комаря [10], 3—графический [8].

### Выводы

1. Проведено спектрофотометрическое изучение поведения в водно-спиртовых растворах новых органических реагентов — замещенных гидразида изоникотиновой кислоты.

2. Методом абсорбционной спектроскопии показано, что замещенные гидразида существуют в водно-спиртовых растворах в виде трех ионных форм.

3. Изучены кислотно-основные свойства реактивов. Определены пределы существования и устойчивость производных гидразида в виде трех форм: хлоргидрата, натриевой соли и нейтральной молекулы.

4. Рассчитаны pK<sub>a</sub> производных гидразида изоникотиновой кислоты.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, т. II. М., Госхимиздат, 1963.
2. А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. Органическая химия. М., «Высшая школа», 1965.
3. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. Л., «Химия», 1964.
4. М. И. Булатов, И. П. Калинин. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., «Химия», 1968.
5. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1965.
6. Б. И. Никольский, В. В. Пальчевский. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Под ред. В. М. Вдовенко. Л., «Химия», 1964.
7. В. М. Пешкова, М. И. Громова. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. М., Изд-во МГУ, 1965.
8. В. А. Назаренко, Л. Д. Ермак. Ж. неорг. хим., 1967, 12, 205.
9. В. А. Назаренко, Г. В. Флянтикова. Там же, 1963, 8, 1370.
10. Н. П. Комарь. Труды Института химии ХГУ, 1951, 8, 57.

УДК 546.48'131:546.212+547.284.3

Н. В. БАУСОВА

### ИЗУЧЕНИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ

Это исследование предпринято с целью изучения влияния растворителя на процесс комплексообразования, в частности на устойчивость и размер комплексной частицы. Хлоридные комплексы кадмия в водно-спиртовых средах изучались рядом авторов [1—3]. О. И. Хоцяновский с соавторами [4] потенциометрическим методом определили константы устойчивости хлоридных комплексов кадмия в смешанной среде ацетон — вода при ионной силе 2 моль/л и содержания ацетона 25, 50 и 75 об.%. Им удалось обнаружить при указанных концентрациях ацетона по четыре комплексных иона хлорида кадмия.

В данной работе представлены величины констант устойчивости хлоридных комплексов кадмия в водно-ацетонной среде, определенные при различном соотношении водного и органического компонентов раствора. Исследования и расчет проведены по методу Ледена [5], основанном на измерении концентрации свободных ионов металла. Измерение проводили потенциометрически с применением подходящих концентрационных цепей.

На основании экспериментальных данных вычислена функция

$$F_1([A]) = \frac{C_M - [M]}{[M][A]}$$

где  $C_M$  — общая концентрация металла в растворе;  $[M]$  и  $[A]$  — равновесные концентрации ионов металла и лиганда.

Функция Ледена  $F([A])$  связана с константами устойчивости соотношением

$$F_1([A]) = \beta_1 + \beta_2[A] + \beta_3[A]^2 + \dots + \beta_N[A]^{N-1},$$

где  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_N$  — константы устойчивости;  $N$  — максимальное координационное число.

При  $[A]=0$  функция  $F_1[A]$  равна величине  $\beta_1$ . Практически константу  $\beta_1$  находят графической экстраполяцией функции  $F_1([A])$  на ось ординат до  $[A]=0$ . Отрезок оси ординат, отсекаемый на графике зависимости  $F_1([A])$  от  $[A]$ , равен  $\beta_1$ .

Для определения константы  $\beta_2$  вычисляли функцию

Содержание ацетона, об. %	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$
20	$(5,9 \pm 0,13) \cdot 10$	$(1,35 \pm 0,17) \cdot 10^2$	$(5,6 \pm 0,17) \cdot 10^2$	—	—
40	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(2,46 \pm 0,39) \cdot 10^2$	—
60	$(2,3 \pm 0,25) \cdot 10^2$	$(1,3 \pm 0,33) \cdot 10^2$	$(1,51 \pm 0,44) \cdot 10^4$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^5$	—
80	$(3,7 \pm 0,29) \cdot 10^2$	$(1,96 \pm 0,9) \cdot 10^6$	$(1,63 \pm 0,75) \cdot 10^7$	$(1,6 \pm 0,22) \cdot 10^5$	$(2,1 \pm 0,37) \cdot 10^9$

$$F_2([A]) = \frac{F_1([A]) - \beta_1}{[A]}$$

и экстраполяцией этой величины до  $[A]=0$  находили  $\beta_2$ , как отрезок оси ординат на зависимости  $F_2([A])$  от  $[A]$ . Таким же путем определяли константы  $\beta_3, \beta_4$  и т. д.

Полученные таким способом значения констант устойчивости следует рассматривать как первые приближения. Для точного расчета констант устойчивости вычисляли

$$N = \frac{\sum i \beta_i [A]^{i-1}}{\sum \beta_i [A]^{i-1}}$$

Из полученных значений путем подстановки в формулу

$$[A] = C_A - N(C_M - [M])$$

рассчитывали величины концентрации свободного лиганда, после чего снова вычисляли функцию  $F([A])$  и экстраполяцией находили более точные значения констант устойчивости. Расчет повторяли до тех пор, пока не находили неизменяющиеся величины  $\beta$ .

Содержание отдельных комплексных ионов находили по формуле

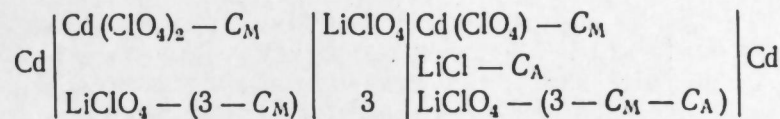
$$\alpha_{M_i} = \frac{\beta_i [A]^i}{1 + \sum \beta_i [A]^i} \cdot 100\%$$

Нами проведено изучение комплексобразования кадмия с хлорид-ионом в смешанном растворителе ацетон — вода при содержании ацетона 20, 40, 60 и 80 об.%. Исследования проводили при высокой и постоянной ионной силе (3 моль/л), создаваемой перхлоратом лития, выбранном в качестве нейтральной соли благодаря его хорошей растворимости в органических растворителях.

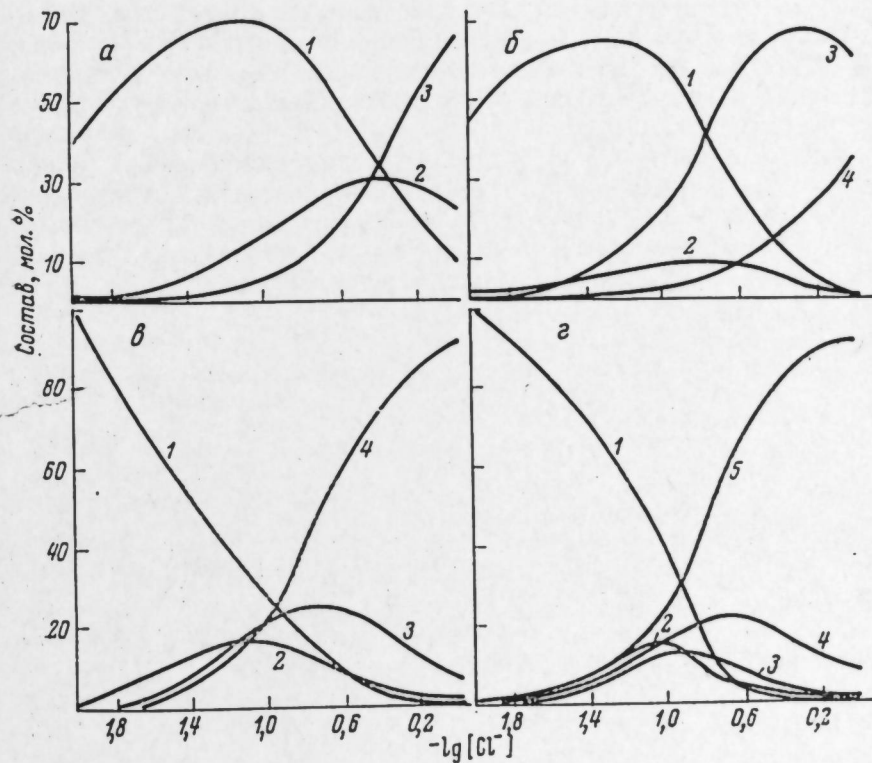
Перхлорат лития получали путем нейтрализации хлорной кислоты карбонатом лития. Раствор перхлората лития фильтровали, затем упаривали. Осадок отделяли от маточного раствора и очищали перекристаллизацией из водного раствора, затем высушивали при 80°С до постоянного веса.

Перхлорат кадмия получали растворением металлического кадмия высокой чистоты в азотной кислоте и осаждением гидроокиси кадмия, которую после отделения растворяли в горячей хлорной кислоте. Перхлорат кадмия выделяли и очищали по описанной выше методике. Хлорид лития марки «х.ч.» очистке не подвергался. Ацетон очищали простой перегонкой.

Измерения проводили при 25°С в термостате. Температуру регулировали с помощью контактного термометра и электромагнитного реле с точностью 0,1°С. Э. д. с. измеряли высокоомным потенциометром ППТВ и зеркальным гальванометром М195/3. Измеряли э. д. с. элемента (концентрации даны в моль/л):



Для уменьшения значения диффузионного потенциала измеряемые ячейки соединяли с промежуточным раствором посредством



Зависимость состава раствора от  $\lg[\text{Cl}^-]$  в 20 (а), 40 (б), 60 (в) и 80%-ном (г) ацетоне.

1 —  $\text{CdCl}^+$ ; 2 —  $\text{CdCl}_2$ ; 3 —  $\text{CdCl}_3^-$ ; 4 —  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ; 5 —  $\text{CdCl}_5^{3-}$ .

агар-агаровых мостиков с высоким содержанием нейтральной соли. Согласно [6], в этом случае величина диффузионного потенциала незначительна и может не учитываться при расчете.

Результаты исследования представлены в таблице. При обработке использован метод, пригодный для небольшого числа измерений [7]. Точность метода характеризуется средней квадратичной ошибкой  $S$ :

$$S = \pm \frac{\sqrt{(a-x_1)^2 + (a-x_2)^2 + \dots + (a-x_n)^2}}{n-1},$$

где  $a$  — средняя арифметическая величина;  $x_1, x_2, \dots, x_n$  — результаты измерений;  $n$  — число измерений.

Наши данные довольно хорошо согласуются с результатами [4]. Некоторое различие наблюдается для концентрации 80 об. % ацетона, где у нас обнаружено пять комплексных ионов кадмия (см. таблицу).

Анализ полученных данных подтверждает вывод, сделанный в работе [8] о том, что добавка неводного растворителя, а следовательно уменьшение диэлектрической проницаемости раствора, приводит к образованию более координационно насыщенных соединений и значительно увеличивает константу устойчивости комплекса.

Кривые существования различных форм комплексных ионов кадмия для четырех исследованных растворителей с содержанием 20, 40, 60 и 80 об. % ацетона представлены на рисунке. Видно, что с увеличением содержания ацетона в растворителе увеличивается доля более крупных комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. И. Хоцяновский, О. К. Кудра. Изв. высш. учеб. завед., Химия и хим. технология, 1958, 1, 43.
2. О. И. Хоцяновский, О. К. Кудра. Там же, 2, 36.
3. Я. И. Турьян, Б. П. Жанталай. Ж. неорг. хим., 1960, 5, 1748.
4. О. И. Хоцяновский, Б. М. Самойленко, В. Ш. Телякова, Н. И. Прохоренко. Вест. Киевск. политехн. ин-та, серия хим. машиностр. и технология, 1968, 5, 120.
5. I. Ledep. Z. phys. Chem., 1941, 188, A, 160.
6. А. И. Левин, А. В. Помосов. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М., Металлургия, 1966.
7. Е. Г. Грачева. Ж. анал. хим., 1952, 7, 48.
8. О. И. Хоцяновский. Вест. Киевск. политехн. ин-та, серия хим. машиностр. и технология, 1965, 1, 55.

УДК 543.70

М. И. ЗАБОЕВА, Г. А. ТУГУШЕВА

#### ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО НИОБИЕВОМОЛИБДЕНОВОЛЬФРАМОВОГО КОМПЛЕКСА

Гетерополисоединения ниобия изучены в ряде работ [1—4]. Восстановленный фосфорнониобиевомолибденовый комплекс (ВФНМК) рекомендуется для определения малых количеств ниобия в различных сложных материалах [1, 3]. Малая устойчивость окраски растворов ВФНМК, а также малая селективность реакций препятствуют широкому аналитическому использованию этого соединения. Ранее [3] было замечено, что введение вольфрама увеличивает устойчивость окраски ВФНМК. Опыты показали, что в растворе, содержащем ниобий, молибден (VI), вольфрам, образуется сложный гетерополикомплекс, который восстанавливается хлоридом олова (II) до сине-фиолетовой окраски раствора. Однако растворы этого соединения мутнеют через 30—40 мин. Устойчивость восстановленных гетерополикомплексов зависит прежде всего от кислотности среды и природы восстановления. В работах [5, 6] показано, что восстановленные гетерополисоединения, полученные при взаимодействии фосфора (Si) с молибденом (VI) и молибденом (V), имеют высокую устойчивость окраски и чувствительность определения фосфора и кремния.

В настоящей работе изучалось образование восстановленного ниобиевомолибденовольфрамового комплекса (ВНМВК) в серно-кислом растворе, содержащем ниобий, молибден (VI), вольфрам (VI) и молибден (V).

#### Экспериментальная часть

Использовали  $4,2 \cdot 10^{-3}$  М раствор ниобия в 12 н.  $H_2SO_4$ , который готовили растворением металлического ниобия в смеси сульфата аммония и серной кислоты, а также в плавиковой и азотной кислотах с последующим выпариванием с  $H_2SO_4$ . Раствор  $7,6 \cdot 10^{-3}$  М вольфрамата натрия готовили из соли  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  марки «х. ч.», концентрацию вольфрамата устанавливали весовым методом. Молибдат аммония («х. ч.») перекристаллизовывали из спирта, концентрацию  $1,53 \cdot 10^{-2}$  М раствора устанавливали свинцовомолибдатным методом.

Солянокислый 0,204 М раствор молибдена (V) готовили по прописи [7] восстановлением молибдата аммония солянокислым

гидразином. Содержание молибдена (V) устанавливали комплексонометрически [8].

Методика эксперимента. В мерной колбе емкостью 50 мл к сернокислому раствору ниобия добавляли растворы молибдата аммония, вольфрамата натрия, серной кислоты до концентрации 0,8 н. и воды до объема ~ 30 мл. Через 15–20 мин добавляли раствор солянокислого молибдена (V), нагревали 10 мин на кипящей водяной бане, охлаждали, разбавляли до метки. Во всех случаях проводили контрольные опыты с растворами  $\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{W} - \text{Mo}^{\text{V}}$ . Растворы, содержащие  $\text{Nb} - \text{Mo}^{\text{VI}} - \text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Nb} - \text{W} - \text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Nb} - \text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{W} - \text{Mo}^{\text{V}}$ , были бесцветны во всех опытах. Оптическую плотность растворов измеряли на ФЭК-Н-57 (при  $\lambda = 584$  нм) и спектрофотометре СФ-4А.

Опыты с переменной кислотностью показали, что ВНМВК образуется в растворе 0,5–1,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; при комнатной температуре почти не образуется. При концентрации ниобия  $1,08 \cdot 10^{-5}$  моль/л и отношении  $\text{Nb}:\text{Mo}^{\text{VI}}:\text{W}^{\text{VI}}:\text{Mo}^{\text{V}} = 1:50:50:75$  максимальная окраска ВНМВК достигается через 10–15 мин при нагревании на кипящей водяной бане. Спектр растворов ВНМВК (рис. 1) характеризуется широкой полосой поглощения в видимой области и имеет два размытых максимума в области 560–640 и 780–840 нм. Кривая светопоглощения совпадает со спектром поглощения раствора ВНМВК, полученного при восстановлении комплекса хлоридом олова (II). Для выяснения соотношения компонентов в ВНМВК были изучены серии с переменной концентрацией одного из четырех компонентов, а также ряд серий, изомолярных по отношению к молибдену (VI), вольфраму (VI) и молибдену (V).

Серии с переменной концентрацией молибдена (VI) и вольфрама (VI) представлены на рис. 2. Видно, что отношение  $\text{Mo}^{\text{VI}}:\text{Nb} = 12:1$ ,  $\text{W}:\text{Nb} = 12:1$  и не зависит от концентрации ниобия. Влияние избытка молибдена (V) на образование ВНМВК изучали в области насыщения по молибдату и вольфрамату. Постоянную кислотность раствора восстановленной формы комплекса (1 н.) поддерживали путем добавления раствора 1,25 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Опыты показали, что при использовании солянокислого раствора молибдена (V) насыщение по  $\text{Mo}^{\text{V}}$  наступает при 30–40-кратном молярном избытке по отношению к ниобию.

Используя метод насыщения [9], можно рассчитать число координированных групп вольфрамата, молибдата и молибдена (V), вступающих в реакцию комплексообразования. Если отложить на оси абсцисс  $\lg C_{\text{Mo}^{\text{VI}}}$ ,  $\lg C_{\text{W}}$ ,  $\lg C_{\text{Mo}^{\text{V}}}$ , а на оси ординат в том же масштабе  $\lg \frac{D_0 - D_x}{D_x}$ , то тангенс угла наклона полученной прямой будет равен числу координационных групп лиганда (рис. 3). В разбавленных растворах в среде 0,9 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отношение компонентов, входящих в гетерополикомплекс,  $\text{Nb}:\text{Mo}^{\text{VI}}:\text{W}^{\text{VI}}:\text{Mo}^{\text{V}} = 1:5:5:2$ .

Рис. 1. Спектр поглощения ВНМВК.  $C_{\text{Nb}} = 1,08 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $\text{Nb}:\text{Mo}^{\text{VI}}:\text{W}^{\text{VI}}:\text{Mo}^{\text{V}} = 1:50:50:75$ ; СФ-4А;  $l = 1$  см  
1 —  $\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{W}^{\text{VI}} - \text{Mo}^{\text{V}}$ ;  
2 —  $\text{Nb} - \text{Mo}^{\text{VI}} - \text{W}^{\text{VI}} - \text{Mo}^{\text{V}}$ .

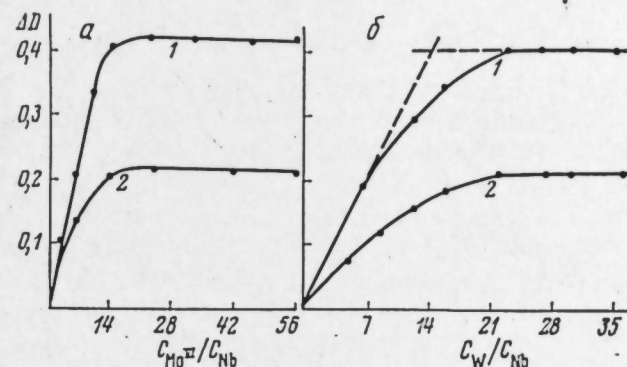
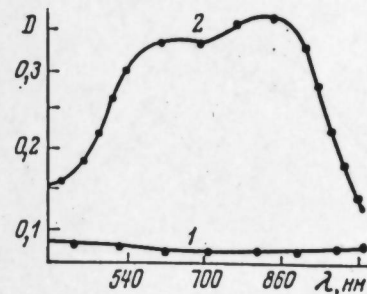


Рис. 2. Влияние шестивалентного молибдена (а) и вольфрама (б) на образование ВНМВК (ФЭК-Н-57;  $\lambda = 584$  нм;  $l = 3$  см)  
а, б — концентрация, моль/л: W  $6,2 \cdot 10^{-4}$  (а);  $\text{Mo}^{\text{VI}}$   $6,12 \cdot 10^{-4}$  (б);  $\text{Mo}^{\text{V}}$   $8,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{Nb}$   $2,15 \cdot 10^{-5}$  (1) и  $1,08 \cdot 10^{-5}$  (2).

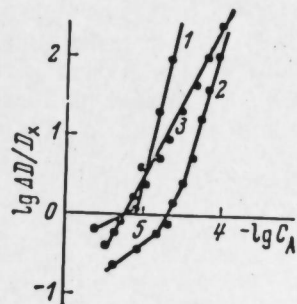


Рис. 3. Графическое определение степени влияния  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{W}^{\text{VI}}$  на ВНМВК.  
Зависимость  $\lg \frac{D_0 - D_x}{D_x}$  от  $\lg C_{\text{Mo}^{\text{VI}}}$  (1),  $\lg C_{\text{W}}$  (2) и  $\lg C_{\text{Mo}^{\text{V}}}$  (3).

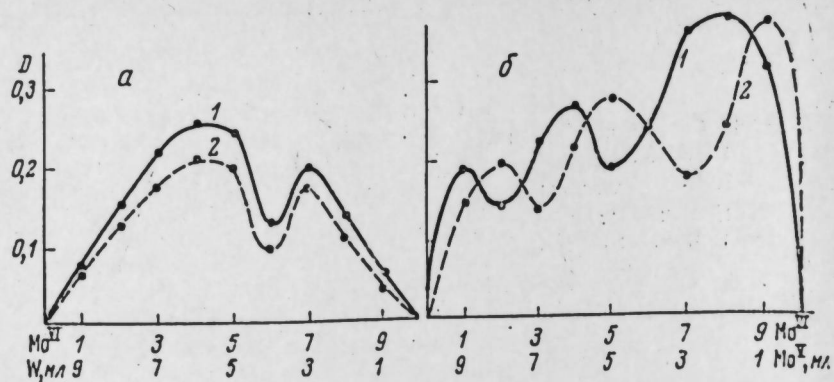


Рис. 4. Изомолярные серии (ФЭК-Н-57,  $\lambda=584$  нм,  $l=3$  см).

а — концентрация, моль/л: Nb  $1,08 \cdot 10^{-5}$ ; Mo<sup>V</sup>  $8 \cdot 10^{-4}$ ; Mo<sup>VI</sup>=W  $9,4 \cdot 10^{-3}$  (1) и  $7,5 \cdot 10^{-3}$  (2).  
 б — концентрация, моль/л: Mo<sup>VI</sup>=Mo<sup>V</sup>  $1,02 \cdot 10^{-2}$  (1) и  $7,6 \cdot 10^{-3}$  (2).

Результаты метода изомолярных серий Mo<sup>VI</sup>+W, W+Mo<sup>V</sup>, Mo<sup>VI</sup>+Mo<sup>V</sup> показали, что при различных общих концентрациях компонентов образуется несколько комплексов различного состава. При  $\sum C_{\text{Mo}^{\text{VI}}} + C_{\text{W}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л доминирующим процессом является образование комплекса с отношением Mo<sup>VI</sup>:W<sup>VI</sup>=1:1 (см. рис. 4, а). При  $\sum C_{\text{Mo}^{\text{VI}}} + C_{\text{Mo}^{\text{V}}} = 2,04 \cdot 10^{-2}$  моль/л в системе ВНМВК образуется три комплекса с отношением Mo<sup>VI</sup>:Mo<sup>V</sup>=1:9, 2:3 и 4:1 (см. рис. 4, б), причем изменение концентрации Mo<sup>VI</sup> и Mo<sup>V</sup> при постоянной концентрации ниобия и вольфрама вызывает изменение отношения Mo<sup>VI</sup>:Mo<sup>V</sup> в соединении.

Для аналитического использования комплекса необходим избыток реактивов. При концентрации ниобия  $1,08 \cdot 10^{-5}$  моль/л отношение концентраций компонентов должно быть Nb:Mo<sup>VI</sup>:W<sup>VI</sup>:Mo<sup>V</sup>=1:50:50:75. Растворы ВНМВК подчиняются закону Бера при содержании 10—100 мкг ниобия в 50 мл раствора. Окраска комплекса устойчива более суток. Кажущийся молярный коэффициент погашения равен 8000. На образование ВНМВК в среде 0,8—0,9 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не влияют молибден, алюминий, ванадий, а также до 5 мг вольфрама, 2 мг железа, 0,5 мг кремния, титана, 0,1 мг тантала, 0,01 мг фосфора. ВНМВК предложен для определения ниобия в ферронии [10]. Чувствительность метода 0,02% при навеске 0,5 г; относительная ошибка 2—4%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Давыдов, Э. М. Вайсберг, Л. Е. Бурксер. Зав. лаб., 1947, 13, 1038.
2. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский. Ж. неорг. хим., 1962, 7, 1565.
3. М. И. Забоева, В. Ф. Барковский. Ж. анал. хим., 1962, 17, 955.
4. В. Ф. Барковский, М. И. Забоева. Ж. неорг. хим., 1965, 10, 900.
5. М. И. Громова, В. М. Пешкова. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. М., Изд-во МГУ, 1965.

6. В. Ф. Барковский, Н. А. Аликина, В. С. Шварев. Ж. анал. хим., 1970, 25, 341.
7. А. И. Бусев. Аналитическая химия молибдена. М., Изд-во АН СССР, 1962.
8. А. И. Бусев, Чжань Фань. Ж. анал. хим., 1959, 14, 445.
9. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
10. М. И. Забоева, Г. А. Тугушева. Методы химического анализа. Мат-лы семинара МДНТП. М., 1969, стр. 12.

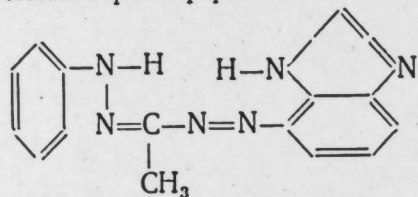


УДК 543.70

В. Н. ПОДЧАЙНОВА, Н. П. БЕДНЯГИНА,  
И. И. ШЕВЕЛИНА, Л. П. СИДОРОВА

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II)  
С 1-(БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ-4)-3-МЕТИЛ-5-ФЕНИЛФОРМАЗАНОМ**

Формаза́ны ряда бензимидазола являются новыми реагентами [1, 2], пригодными для аналитического применения. Некоторые из них могут применяться для фотометрического определения ионов двухвалентной меди в различных объектах [3, 4]. Представлялось интересным исследовать в растворах комплексообразующие свойства нового формаза́на ряда бензимидазола — 1-(бензимидазолил-4)-3-метил-5-фенилформаза́на с ионами меди (II):



В отличие от ранее изученных формаза́нов, содержащих бензимидазолил-2, в данном бензимидазольное кольцо соединено с азогидразоновой группировкой положением 4. Такое строение позволяет предположить, что данный формазан будет вести себя подобно бидентатным (ортоокиси, ортокарбоксии) формаза́нам и может образовывать с переходными металлами комплексные соединения. В образовании этих соединений участвуют атомы водорода формаза́новой группировки и бензимидазольного кольца. Аналогичные плоские квадратные комплексы описаны для 1-бензимидазолил-5-ортокарбоксиифенилформаза́нов [5].

Изучаемый 1-(бензимидазолил-4)-3-метил-5-фенилформазан получен по общему синтезу формаза́нов [6] азосочетанием диазотированного 4-аминобензимидазола и фенилгидразона ацетальдегида и представляет собой светло-коричневый порошок, хорошо растворимый в спирте, ацетоне и других органических растворителях. Подобно 1-(бензимидазолил-2)-5-арилформаза́нам и в отличие от 1,5-диарилформаза́нов, вновь полученный формазан в растворах легко вступает во взаимодействие с ионами металлов, образуя окрашенные продукты реакции. Это дает возможность определять ионы металлов спектрофотометрическим методом.

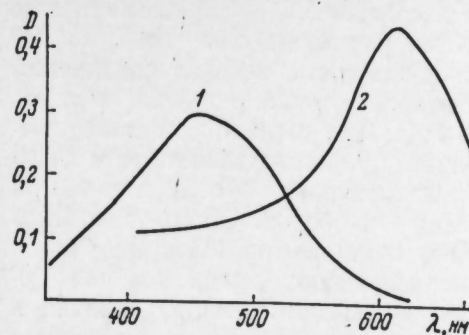


Рис. 1. Спектры поглощения растворов формаза́на (1) и медно-формаза́нового комплекса (2).  
 $C_{\text{Ф}} = C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; pH 9,0;  $l = 1,0$  см;  
ФЭК-56.

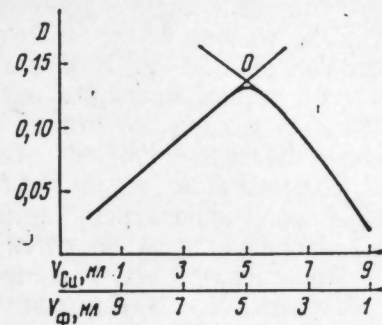


Рис. 2. Зависимость оптической плотности медно-формаза́нового комплекса от состава комплекса.  
 $C_{\text{Ф}} = C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
ФЭК-Н-57;  $l = 1,0$  см; светофильтр  
№ 7;  $V = 10$  мл.

В данной работе изучалось взаимодействие 1-(бензимидазолил-4)-3-метил-5-фенилформаза́на с ионами меди (II). Для работы использовали спиртовые растворы формаза́на, окрашенные в красно-оранжевый цвет, и водные растворы нитрата меди с концентрациями  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Формазан образует с ионами меди (II) комплексное соединение синего цвета. Окраска раствора развивается сразу после сливания растворов реагентов и сохраняется некоторое время постоянной. Изучение влияния величины pH на процесс комплексообразования показало, что величина оптической плотности комплекса достигает максимума при pH 9—10,0. Спектральные характеристики растворов медно-формаза́нового комплекса изучали на фотоколориметрах марки ФЭК-Н-57 и ФЭК-56 (рис. 1). Анализ снятых спектров свидетельствует о том, что при данном значении pH максимум светопоглощения раствора медно-формаза́нового комплекса находится при длине волны 610 нм, в то время как максимум светопоглощения раствора-реагента — при 453 нм, т. е. наблюдается батохромный сдвиг.

Состав формаза́нового комплекса меди (II) определяли методом

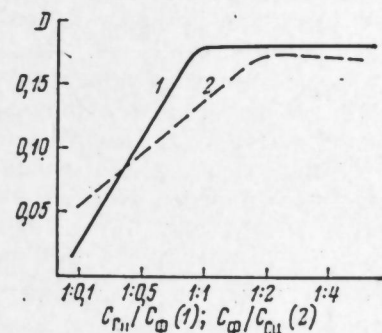
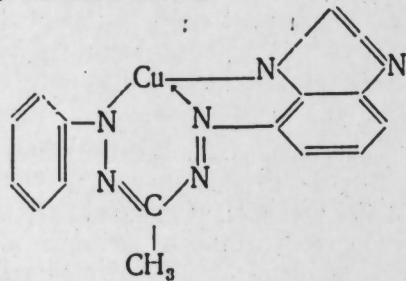


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора комплекса от различного отношения  $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Ф}}$  при постоянной концентрации меди (1) и от различного отношения  $C_{\text{Ф}}/C_{\text{Cu}}$  при постоянной концентрации формаза́на (2).

$C_{\text{Ф}} = C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; pH 9,0;  
ФЭК-Н-57;  $l = 1,0$  см; светофильтр  
№ 8.

изомольярных серий и методом насыщения [7, 8]. Изомольярные серии готовили, изменяя количества растворов соли меди и формаза (рис. 2). На диаграмме зависимости выхода соединения от его состава проекция экстремальной точки 0 на ось абсцисс отвечает молярному отношению 1:1. Для изучения состава комплекса методом молярных отношений (кривая насыщения) готовили серию растворов с постоянной концентрацией соли меди при переменной концентрации формаза и наоборот. Состав комплекса характеризуется также отношением компонентов 1:1 (рис. 3).

Проведенные исследования подтверждают предположение [5] о бидентатности 1-(бензимидазол-4)-3-метил-5-фенилформаза и позволяют сделать заключение о строении комплекса с ионами меди (II), как о плоском комплексе с возможной координацией за счет бензимидазольных колец:



На основе полученных экспериментальных данных для медно-формазанового комплекса были рассчитаны величины молярного коэффициента погашения (13600) и условной константы нестойкости по методу Н. П. Комаря [9] ( $2,0 \cdot 10^{-13}$ ). Водно-спиртовые растворы комплекса в пределах концентраций  $2 \cdot 10^{-6}$ — $1,2 \cdot 10^{-5}$  г Си в 10 мл подчиняются закону Бера. Чувствительность реакции составляет 0,07 мкг Си/мл.

С целью выяснения возможности применения данного формаза для определения меди исследовали влияние посторонних ионов. Оказалось, что подобные комплексы с формазаном образуют ионы  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cd^{II}$ . В результате проведения спектрофотометрических исследований комплексообразования ионов меди (II) с 1-(бензимидазол-4)-3-метил-5-фенилформазаном установлено, что он может быть использован в качестве перспективного чувствительного реагента на ион меди (II).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Беднягина, Ю. А. Рыбакова. Химия гетероциклических соединений, 1965, 3, 425.
2. Г. Н. Липунова, Е. И. Крылов, Н. П. Беднягина, В. А. Шаров. Ж. общ. хим., 1969, 39, 4, 887.
3. Г. М. Петрова, Н. П. Беднягина, Т. Г. Малкина, В. Н. Подчайнова. Химия гетероциклических соединений, 1968, 4, 709.

4. Т. Г. Малкина, В. Н. Подчайнова, Н. П. Беднягина. Труды ВНИИСО, 1969, вып. 5, стр. 22, 31.
5. Н. П. Беднягина, Г. М. Петрова, К. В. Аглицкая. Ж. общ. хим., 1968, 38, 3, 529.
6. Ю. А. Рыбакова, Н. П. Беднягина. Химия гетероциклических соединений, 1965, 3, 421.
7. В. Б. Колычев, В. И. Парамонова. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.—Л., «Химия», 1964, стр. 41.
8. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. Фотометрический анализ. М., «Химия», 1969.
9. Н. П. Комарь. Ж. анал. хим., 1950, 5, 3, 139.

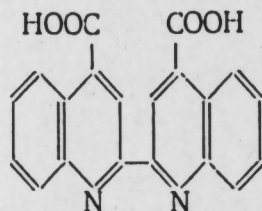
УДК 543.70

Т. Г. МАЛКИНА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕДИ (I) С 2,2'-БИЦИНХОНИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Один из актуальных вопросов аналитической химии — определение малых количеств меди в различных материалах без предварительного отделения основы и сопутствующих примесей. Эта задача может быть решена с помощью реагентов, обладающих не только значительной чувствительностью, но и высокой избирательностью.

Обзор литературы по спектрофотометрическим и экстракционно-спектрофотометрическим методам определения меди [1, 2] показал, что редким случаем полной избирательности реактива к иону меди (I) является 2,2'-бицинхониновая кислота [3]:



Реагент образует с ионом меди (I) водорастворимое комплексное соединение красно-фиолетового цвета ( $\lambda_{\max} = 560 \text{ нм}$ ), светопоглощение растворов которого постоянно в широком интервале pH 4—10 (рис. 1).

А. Л. Гершунс с сотрудниками [4] синтезировали 2,2'-бицинхониновую кислоту, которая применяется при определении меди в различных объектах [5—15]. Однако реакция образования медно-бицинхонинового комплекса недостаточно освещена. Отсутствуют сведения о характере взаимодействия иона меди (I) с указанным реагентом, заряде образующейся комплексной частицы, ее составе, предполагаемой структуре и константе нестойкости медно-бицинхонинового комплекса.

Цель настоящего исследования — экспериментально проверить имеющиеся в литературе, но часто противоречивые данные, а также уточнить взаимодействие иона меди (I) с 2,2'-бицинхониновой кислотой и разработать на ее основе методы фотометрического определения меди. Для восстановления иона меди (II) до одновалентного состояния используют хлорид гидроксилamina

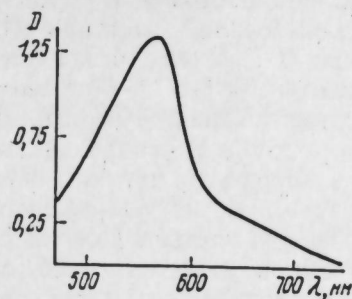


Рис. 1. Спектры поглощения растворов медно-бицинхонинового комплекса в интервале pH 4—10 ( $C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}$ ;  $C_{\text{Ф}} = 10$ ;  $l = 2,0 \text{ см}$ ).

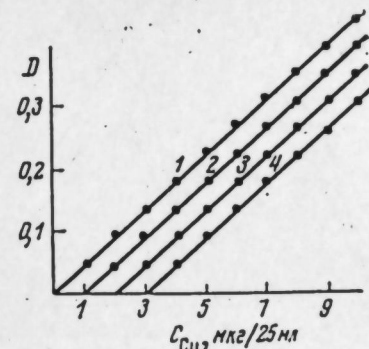


Рис. 2. Зависимость светопоглощения растворов медно-бицинхонинового комплекса от концентрации меди:  
1 — относительно «пустой» пробы;  
2—4 — относительно раствора, содержащего, соответственно, 10, 20, 30 мкг Cu/25 мл.

[4, 5, 7, 10, 13]. Разноречивые рекомендации относительно дозировки и концентрации последнего проверены экспериментально. Светопоглощение растворов комплекса с концентрацией 10—100 мкг Cu/25 мл максимально и постоянно при введении одной-двух капель 10%-ного раствора восстановителя. Дальнейшее увеличение его концентрации не влияет на светопоглощение фотометрируемых растворов.

Проверена и подтверждена область концентраций, в пределах которой растворы медно-бицинхонинового комплекса подчиняются закону Бугера — Ламберта — Бера. Установлена пропорциональная зависимость не только абсолютной, но и относительной величины оптической плотности растворов комплекса от концентрации меди (рис. 2). Это позволило нам в дальнейшем разработать варианты фотометрического и дифференциально-фотометрического определения меди [16—19]. Чувствительность реакции иона меди (I) с 2,2'-бицинхониновой кислотой оценена различными способами и составляет  $2,76 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ , или  $1,75 \text{ мкг/10 мл}$  ( $D_{\min} = 0,02$ ;  $\lambda = 540 \text{ нм}$ ; ФЭК-56); чувствительность по Сенделу равна  $0,175 \text{ мкг/см}^2$ .

Методом, предложенным В. И. Кузнецовым с сотрудниками [20, 21], определен гаммовый показатель абсолютной чувствительности реакции иона меди (I) с 2,2'-бицинхониновой кислотой. При  $\lambda = 570 \text{ нм}$  и pH 5,7 его величина равна 0,17, что позволяет отнести изучаемую реакцию, согласно классификации этих авторов, к группе чувствительных.

Состав медно-бицинхонинового комплекса изучали методом «насыщения» и методом Остромысленского — Жоба. Для приготовления серии растворов с постоянной концентрацией меди

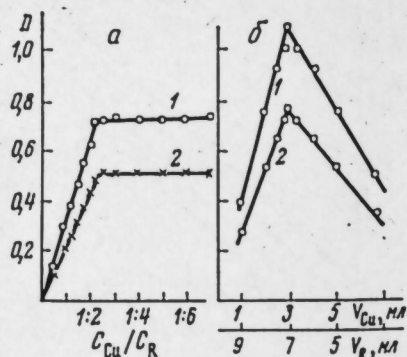


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов с постоянной концентрацией меди ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) от концентрации 2, 2'-бицинхониновой кислоты (а) и растворов изомолярной серни от состава раствора (б).

$\lambda_{эфф}$ , нм: 1 — 540; 2 — 582.  
а — pH 6,5; ФЭК-56. б —  $C_{Cu} = C_R = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; ФЭК-56;  $l = 1,0$  см.

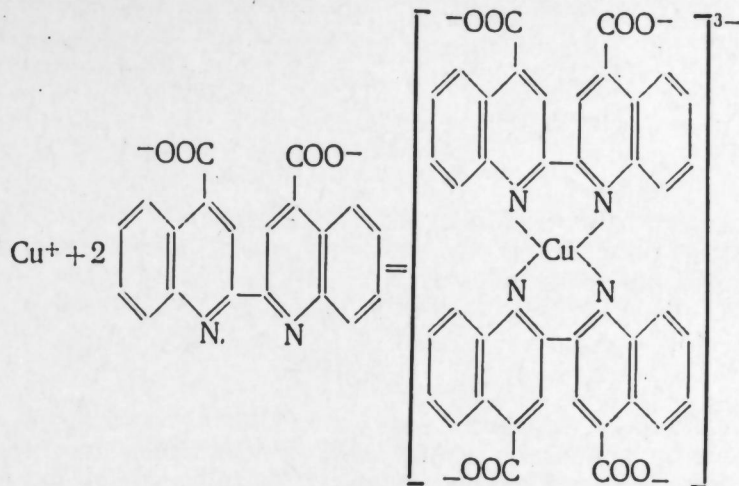
единение с соотношением компонентов  $Cu:R=1:2$ .

При изучении состава меднобицинхонинового комплекса методом Остромысленского — Жоба готовили изомолярную серни путем смешивания  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворов меди и 2,2'-бицинхониновой кислоты в антибатных соотношениях. Постоянство ионной силы поддерживали введением 1 М раствора нитрата калия. Положение экстремальной точки на изомолярных кривых (см. рис. 3, б), не зависящее от длины волны, подтверждает, что при изучаемой реакции образуется одно комплексное соединение состава  $CuR_2$  [22], о прочности которого говорит резкий излом на кривой.

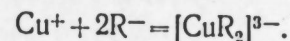
Для выяснения характера взаимодействия 2,2'-бицинхониновой кислоты с ионом меди (I) определен знак заряда ионной формы реагента, вступающей в реакцию, и образующейся комплексной частицы. Методом электромиграции частиц на бумаге ( $V=300$  в,  $I=8$  мка) установлено, что реагент в  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л растворе (приготовленном на 0,66%-ном растворе едкого калия) существует в виде отрицательно заряженного иона. Это подтверждает движение пятна, содержащего реагент, в направлении положительно заряженного электрода. Аналогично установлен анионный характер частиц медно-бицинхонинового комплекса [22].

Исходя из сказанного о заряде ионной формы реагента и частиц медно-бицинхонинового комплекса, а также учитывая состав комплекса, характеризующийся молярным отношением компонентов  $Cu:R=1:2$ , взаимодействие ионов меди (I) с 2,2'-бицинхониновой кислотой может быть предположительно пред-

и переменной концентрацией 2,2'-бицинхониновой кислоты использовали растворы соли меди и реагента с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, соответственно, 10%-ный раствор хлорида гидроксилamina и 1 М раствор нитрата калия. Результаты изучения светопоглощения растворов серни с постоянной концентрацией меди и переменной концентрацией реагента представлены на рис. 3, а. Резкий излом на кривой зависимости светопоглощения от соотношения компонентов реакции, не зависящий от длины волны, свидетельствует о том, что ион меди (I) образует с 2,2'-бицинхониновой кислотой одно прочное комплексное со-



или

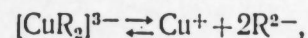


Молярный коэффициент погашения и константа нестойкости медно-бицинхонинового комплекса рассчитаны по результатам исследования серни растворов с постоянной концентрацией меди и переменной концентрацией 2,2'-бицинхониновой кислоты. Данный метод расчетов применяется при изучении прочных комплексов, для которых в условиях эксперимента может быть достигнута предельная величина оптической плотности растворов ( $D_{np}$ ). Горизонтальный участок на кривых (см. рис. 3, а) отвечает полному связыванию иона меди (I), концентрация которого известна из условий эксперимента ( $C_{Cu}$ ), в комплексное соединение  $[CuR_2]^{3-}$ . Зная величину предельно достигнутой оптической плотности раствора и концентрацию связанного в комплекс иона одновалентной меди, рассчитали величину молярного коэффициента погашения комплекса ( $\epsilon_{CuR_2}$ ) по формуле

$$\epsilon_{CuR_2} = \frac{D_{np}}{C_{Cu} \cdot l}$$

где  $l$  — толщина поглощающего свет слоя, см.

Для длины волны 540 нм молярный коэффициент светопоглощения медно-бицинхонинового комплекса равен 7250 [22]. Константа нестойкости комплекса  $[CuR_2]^{3-}$ , диссоциирующего по схеме



может быть представлена выражением

$$K_{II} = \frac{[Cu^{+}] \cdot [R^{2-}]^2}{[CuR_2^{3-}]}$$

Равновесные концентрации компонентов реакции  $[Cu^+]$  и  $[R^{2-}]$  находили по разности между их исходными концентрациями и равновесной концентрацией комплексного иона  $[CuR_2^{3-}]$ .

$$[Cu^+] = C_{Cu} - [CuR_2^{3-}],$$

$$[R^{2-}] = C_R - 2 [CuR_2^{3-}].$$

Подставив значения равновесных концентраций в выражение  $K_{II}$ , получили формулу для расчета константы нестойкости медно-бидинхонинового комплекса

$$K_{II} = \frac{(C_{Cu} - [CuR_2^{3-}]) \cdot (C_R - 2 [CuR_2^{3-}])^2}{[CuR_2^{3-}]}$$

Равновесную концентрацию комплексных ионов  $[CuR_2^{3-}]$  рассчитывали для каждого раствора серии с постоянной концентрацией меди и переменной концентрацией 2,2'-бидинхониновой кислоты, используя ранее найденное значение молярного коэффициента погашения

$$[CuR_2^{3-}] = \frac{D_i}{\epsilon_{CuR_2^{3-}} \cdot l},$$

где  $D_i$  — оптическая плотность любого  $i$ -го раствора серии с переменной концентрацией реагента.

Среднее значение константы нестойкости медно-бидинхонинового комплекса составляет  $(3,40 \pm 1,94) \cdot 10^{-10}$  [22] ( $\lambda = 540$  нм; pH 6,5;  $l = 1,0$  см; ФЭК-56). Интервалы среднего значения  $K_{II}$  рассчитаны с доверительной надежностью (0,95).

Проведенные спектрофотометрические исследования взаимодействия иона меди (I) с 2,2'-бидинхониновой кислотой позволили разработать методики фотометрического определения меди в чистых растворах ее солей, а также в сточных водах, алюминиевых сплавах [16, 17], продуктах свинцового производства, металлическом никеле [18] и сурьме [19].

#### Определение меди

В растворах ее солей. Пробу раствора, содержащую от 1 до 100 мкг меди переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют одну-две капли 10%-ного раствора хлорида гидроксиламина, 2 мл 0,1%-ного раствора 2,2'-бидинхониновой кислоты в 2%-ном растворе КОН. Затем разбавляют водой до метки, перемешивают, переводят в кювету с толщиной слоя 1,0 см и фотометрируют на ФЭК-Н-57, ФЭК-56 ( $\lambda_{эфф} = 540$  нм) или ФЭК-М (зеленый светофильтр), относительно раствора «пустой пробы». Содержание меди рассчитывали по заранее построенной калибровочной кривой или стандартному раствору меди, проведенному через все стадии анализа.

В сточных водах. Анализ подвергали сточные воды содержащие, кроме меди (I), железо (II, III), цинк, мышьяк (среда серникислая). Из-за частичного окисления меди (I) кислородом воздуха операция восстановления меди хлоридом гидроксиламина обязательна. Оптимальную величину pH 6 создавали насыщенным раствором пиррофосфата натрия, который, являясь одновременно и комплексообразующим реагентом, связывает посторонние ионы в бесцветные растворимые соединения. Пробу сточной воды, содержащую 1—100 мкг меди, переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляли 2,0 мл 10%-ного раствора хлорида гидроксиламина, 2,0 мл 0,1%-ного раствора 2,2'-бидинхониновой кислоты в 2%-ном растворе КОН и насыщенный раствор пиррофосфата

Статистические характеристики, полученные при обработке результатов определения меди предлагаемыми методами

Статистическая характеристика	Обозначение и расчетные формулы	Раствор соли меди, мкг/25 мл	Сточная вода, мкг/л	Алюминиевый сплав, %
Истинное содержание меди	$a$	30,00	2,10	0,710
Число определений	$n$	6	6	9
Средний результат	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$	29,93	2,13	0,708
Дисперсия	$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$	0,3438	0,00042	0,000056
Стандартное отклонение отдельного результата	$S_x = \sqrt{S^2}$	0,5865	0,0205	0,00748
Стандартное отклонение среднего результата	$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$	0,2394	0,0084	0,00249
Критерий Стьюдента с надежностью $\alpha = 0,95$	$t_{\alpha(0,95)}$	2,571	2,571	2,306
Точность определения	$e_{\alpha(0,95)}$	0,6155	0,0216	0,0057
Интервал среднего результата	$[\bar{x} \pm e_{\alpha}]$	29,31—30,54	2,10—2,15	0,702—0,714
Относительная погрешность среднего результата	$\frac{e_{\alpha} \cdot 100}{a}$	$\pm 2,05$	$\pm 1,03$	$\pm 0,80$

натрия до pH 6 по внешнему индикатору. Раствор в мерной колбе разбавляли водой до метки, перемешивали, переводили в кювету с толщиной слоя 1 см и фотометрировали.

Для всесторонней оценки предлагаемого метода проведена статистическая обработка результатов анализа [23] растворов соли меди, сточных вод и алюминиевых сплавов с различным содержанием меди. Результаты обработки (см. таблицу) дают возможность объективно оценить метод по важнейшим показателям, а также сравнить его с другими.

#### ЛИТЕРАТУРА

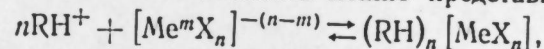
1. В. Н. Подчайнова, Т. Г. Малкина, В. В. Пацук. Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та станд. образцов и спектр. эталонов, 1968, вып. 4, стр. 5.
2. В. Н. Подчайнова, Т. Г. Малкина, В. В. Пацук. Там же, стр. 25.
3. S. D. Lesesne, K. R. Henge. J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1897.
4. А. Л. Гершунс, А. А. Вerezубова, Ж. А. Толстых. Изв. высш. учеб. завед., Химия и химическая технология, 1961, 4, 1, 25.
5. И. С. Мустафин, Н. С. Фрумина, В. С. Ковалева. Зав. лаб., 1963, 29, 7, 782.
6. Н. Н. Лапин, А. Т. Слюсарев, А. Г. Ефименко. Там же, 807.
7. Н. С. Фрумина, И. С. Мустафин, Л. А. Аграновская, З. Г. Карахтинова. Передовые методы химической технологии и контроля производства. Ростов-на-Дону, 1964, стр. 193.
8. J. W. Steele, A. J. S. Hyde. Inst. Mining. a. Metallurgy, 1962, 62, 12, 764.
9. В. Н. Тихонов, И. С. Мустафин. Ж. анал. хим., 1965, 20, 3, 390.
10. К. И. Фридман, О. Л. Турчина. Хим. пром-сть. Информ. науч.-техн. сб., 1965, 2(22), 74.
11. М. Л. Цап, Е. И. Панасенко. Авт. свид. № 209027. Цит. по Реф. ж., Хим., 1969, 2Г172.
12. Н. Н. Лапин, А. И. Вовк. Изв. высш. учебн. завед., Химия и химическая технология, 1966, 9, 1, 27.
13. И. М. Коренман, Ф. Р. Шеянова, А. В. Волкова. Получение и анализ веществ особой чистоты. М., «Наука», 1966, стр. 228.
14. В. Н. Тихонов, М. Я. Гранкина. Ж. анал. хим., 1966, 21, 8, 1016.
15. А. С. Архангельская, Г. П. Баталина. Зав. лаб., 1968, 34, 4, 408.
16. Т. Г. Малкина, В. Н. Подчайнова, Н. В. Стаскова. Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та станд. образцов и спектр. эталонов, 1967, вып. 3, стр. 98.
17. Т. Г. Малкина, В. Н. Подчайнова, Н. В. Стаскова. Труды Урал. лесотехн. ин-та, 1969, стр. 387.
18. В. Н. Подчайнова, Т. Г. Малкина. Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та станд. образцов и спектр. эталонов, 1967, вып. 3, стр. 100.
19. В. Н. Подчайнова, Т. Г. Малкина, Л. С. Студенская. Там же, 1965, вып. 2, стр. 18.
20. В. И. Кузнецов, А. М. Буданова, А. А. Ненашева. Труды Всесоюз. заочн. политехн. ин-та, серия хим., 1967, стр. 22.
21. Е. Ф. Лобанова, Е. И. Клещельская, Л. И. Корчененкова. Там же, стр. 40.
22. Т. Г. Малкина. Спектрофотометрическое исследование окрашенных комплексных соединений меди и их аналитическое применение. (Автореф. канд. дисс.). Свердловск, 1970 (УрГУ).
23. Л. П. Адамович. Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд-во Харьковск. ун-та, 1966, стр. 54.

УДК 543.422

И. А. АРАПОВА

#### ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ГЕКСАФТОРТАНТАЛАТОВ С АНТИПИРИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

Антипирин и его производные образуют со многими ацидо-комплексами металлов тройные соединения, успешно используемые в аналитической химии. В кислых средах они существуют в виде катионов [1]. Взаимодействие антипирина и его производных с комплексными анионами металлов можно представить реакцией



где R — производное пиразолона; Me — металл;  $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ . Подобно другим металлам, фторидный анион тантала взаимодействует с катионами антипирина, диантипирил-, диантипирилпропил- и диантипирилфенилметана с выделением осадков. Синтезированные вещества устойчивы на воздухе. Химический анализ соединений приведен в табл. 1. Данные химического анализа позволяют представить состав соединений формулами:  $RHTaF_6$ , где R — диантипирилметан (ДПМ), диантипирилпропилметан (ДППМ), диантипирилфенилметан (ДПФМ), и  $Apy_2HTaF_6$ , где Apy — антипирин. Полученные соединения, исключая фтортанталат антипирина, практически нерастворимы в воде, в четыреххлористом углероде, но сравнительно хорошо растворяются в хлороформе, дихлорэтане, ацетонитриле.

Таблица 1  
Химический анализ соединений, %

Формула	Найдено					Вычислено				
	C	N	H	F	Ta	C	N	H	F	Ta
$Apy_2HTaF_6$	39,3	8,4	3,9	16,8	27,0	39,3	8,3	3,7	16,9	26,8
$DPMHTaF_6$	38,9	8,4	3,9	16,0	26,2	40,5	8,2	3,5	16,7	26,5
$DPPMHTaF_6$	45,4	8,2	5,4	15,8	24,2	42,0	7,7	4,3	15,7	25,0
$DPFMHTaF_6$	45,6	7,5	4,3	15,0	22,6	45,4	7,4	3,8	15,1	23,8

Антипирин, молекула которого лежит в основе строения изучаемых нами производных, обладает реакционной способностью, связываемой с двумя активными центрами. Один из них — азот цикла в положении 4, имеющий неподеленную пару электронов, за счет которой молекула антипирина может выступать в качестве

донора электронов. Другой — экзоциклический атом кислорода. В последнем случае атомы азота отдают неподеленные пары электронов в образующуюся сопряженную  $\pi$ -электронную систему цикла и теряют в некоторой степени основные свойства. При этом карбонильная связь поляризована так, что электронная плотность из цикла смещается к экзоциклическому атому кислорода.

Таким образом система стремится к образованию замкнутого ароматического цикла за счет  $\pi$ -электронов двойной связи и неподеленных пар гетероатомов. Устойчивость системы повышается в результате перераспределения электронной плотности внутри самой молекулы. В антипирине, который относят к небензольным ароматическим соединениям [2], перераспределение осуществляется за счет увеличения отрицательного заряда на карбонильном кислороде. Оба варианта взаимодействия антипирина и его производных с анионными комплексами металлов осуществляются как через карбонильный кислород [3, 4], так и вследствие солеобразования по второму атому азота пиразолонового кольца [5, 6].

Для выяснения участия атомов азота и кислорода в образовании связи в синтезированных соединениях сняты ИК-спектры их поглощения и идентифицированы с исходными веществами [7]. Частоты поглощения приведены в табл. 2.

При рассмотрении спектров антипирина, его производных и их соединений с гексафторанталатом, снятых в вазелиновом масле, обращают внимание различия между ИК-спектрами диантипирилфенилметана и его соединениями с фторанталатом и остальными соединениями. Если для соединений фторанталата диантипириния, диантипирилметания и диантипирилпропилметания характерен сдвиг полосы  $1660 \text{ см}^{-1}$ , которую принято связывать с колебаниями карбонильной связи  $\text{C}=\text{O}$ , то в спектрах соединений диантипирилфенилметания с фторанталатом не удается проследить какого-либо смещения этой полосы (рис. 1).

Как в спектрах самого органического соединения, так и в спектрах его соединений с гексафторанталатом прослеживается полоса  $1660 \text{ см}^{-1}$ . Однако она выражена значительно слабее по сравнению с антипирином, диантипирилметаном, диантипирилпропилметаном. По-видимому, в молекуле диантипирилфенилметана на состояние карбонильной связи существенно влияет фенильная группа, которая экранирует  $\text{C}=\text{O}$  и затрудняет реакцию с комплексным фторанталатом. Это полностью подтвердилось при изучении ИК-спектров указанных соединений в хлороформе, где колебания  $\text{C}=\text{O}$  проявляются очень интенсивной полосой поглощения ( $1715 \text{ см}^{-1}$ ). Наличие этой полосы как в самом диантипирилфенилметане, так и в соединении его с гексафторанталатом дает основание высказать предположение об ином механизме взаимодействия.

Электронные спектры изучаемых органических реагентов и их соединений с гексафторанталатом представлены на рис. 2. Из общего вида кривых поглощения, снятых в ультрафиолетовой

Таблица 2  
Частоты поглощения некоторых полос Ару, ДПМ, ДППМ и ДПФМ и их соединений с  $\text{TaF}_6$  (в пасте на вазелиновом масле),  $\text{см}^{-1}$

Соединение	ОН-полосы группы СОН	$\text{C}=\text{O}$ свободный	$\text{C}=\text{O}$ связанный	N—Ar	C=C	C—H	C—CH <sub>3</sub>	C=O	TaF <sub>6</sub>
Ару	Отсут.	1660 с. с.	—	1323 1315 1290	1585	3040	1415 1373	505	590 узк. ср.
$\text{Ar}_2\text{HTaF}_6$	3455 ср.	Отсут.	1545	1310 1230 1120	1600	3030	1430 1379	497	592 оч. с. ш.
ДПМ	В обл. 3450	1660	—	1320 1270 1145	1592	3035	1458 1370	506	585 ср.
$\text{DPMHTaF}_6$	В обл. 3440	Отсут.	1535	1320 1230 1130	1603 1585	—	1460 1387	498	590 оч. с. ш.
ДППМ	Отсут.	1660	—	1335 1268 1140	1593 1610	3035	1460 1375	508	594 ср.
$\text{DPPMHTaF}_6$	В обл. 3445	Отсут.	1530	1325 1268 1145	1603 1587	3035	1463 1388	499	590 оч. с. ш.
ДПФМ	В обл. 3450 ср.	1655	1535	1325 1200 1140	1600 1587	3033	1455 1385	500	590 ср.
$\text{DPFMTaF}_6$	3450	1655	1535	1325 1250 1187	1603 1587	3030	1380 1460	499	590 оч. с. ш.

Примечание. Полоса в спектре: с. с. — самая сильная, ср. — средней интенсивности, узк. ср. — узкая средняя, оч. с. ш. — очень сильная широкая.

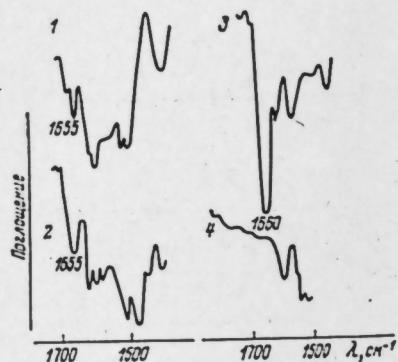


Рис. 1. ИК-спектры поглощения в области NaCl.

1 — диантипирилфенилметан; 2 — гексафторантаталат диантипирилфенилметана; 3 — антипирин; 4 — гексафторантаталат диантипирина.

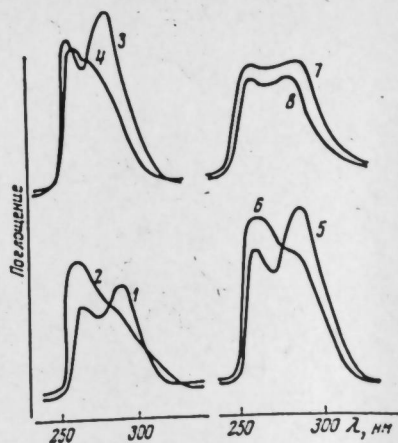


Рис. 2. Спектры поглощения в УФ-области.

1 — антипирин; 2 — гексафторантаталат диантипирина; 3 — диантипирилметан; 4 — гексафторантаталат диантипирилметана; 5 — диантипирилпропилметан; 6 — гексафторантаталат диантипирилпропилметана; 7 — диантипирилфенилметан; 8 — гексафторантаталат диантипирилфенилметана. Спектры сняты в хлороформе, концентрации вещества  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

области, можно сделать предположение о слабом химическом взаимодействии при образовании  $Apy_2HTaF_6$ ,  $DPMHNTaF_6$ ,  $DPMPHTaF_6$ ,  $DPFMHTaF_6$ , так как оно не сопровождается изменением спектральных характеристик. Сравнивая спектры соответствующих соединений, можно проследить перераспределение интенсивностей при переходе от органических веществ к соединениям с гексафторантаталатом для всех, кроме ДПФМ и ДПФМНТaF<sub>6</sub>, в которых поглощение идет симбатно.

При образовании катионов антипирина, диантипирилметана и диантипирилпропилметана связь между атомами водорода-акцептора и π-электронами экзоциклического атома кислорода ароматического гетероцикла слаба. Силы, обуславливающие ассоциацию ионов, очевидно, должны быть по характеру подобны водородной связи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бусев, В. К. Акимов, С. И. Гусев. Усп. химии, 1965, 34, 565.
2. Б. Е. Зайцев, Ю. Н. Шейкер. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 11, 2070.
3. А. И. Бусев, Б. Е. Зайцев, В. К. Акимов. Ж. общ. хим., 1965, 35, 9, 1548.
4. A. Ravi, J. Gopalakrishnan, C. S. Patel. Indian j. Chem., 1967, 5, 8, 356.
5. А. К. Бабко, М. М. Танайко. Укр. хим. ж., 1958, 24, 499.
6. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева. Докл. АН СССР, 1964, 51, 4.
7. Н. В. Баусова, И. А. Арапова. VII Уральская конференция по спектроскопии, 2. Свердловск, 1971, стр. 105.

УДК 546.882'161+547.553.414

Л. И. МАНАКОВА

## СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ФТОРИДА НИОБИЯ С БЕНЗИДИНОМ

Растворы ароматических аминов, обладая слабо основными свойствами, находят широкое применение в аналитической химии. Так, А. П. Крешков с сотрудниками [1] разработал метод определения кремния титрованием растворами ароматических аминов. Кондуктометрическое и высокочастотное титрование плавиковокислого раствора ниобия бензидином проведено нами [2] в водно-органической среде, содержащей 80% органического растворителя: метанола, этанола или ацетона. Кривые титрования имеют отчетливо выраженную точку перегиба, пропорциональную количеству ниобия.

Представляло интерес выделить продукт взаимодействия фторниобиевой кислоты с бензидином и изучить его свойства. Исследования соединений ароматических аминов с солями переходных металлов весьма многочисленны. Наиболее изучены комплексные соединения анилина с различными солями меди [3—5].

Синтез соединения фторида ниобия с бензидином проводили путем приливания 1%-ного раствора бензидина к плавиковокислому раствору ниобия, содержащему 80% органического растворителя. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали органическим растворителем и высушивали на воздухе. Получили соединение желтого цвета, негигроскопичное на воздухе и почти нерастворимое в обычных органических растворителях. Исключение составляет диметилсульфоксид, в котором соединение фторида ниобия с бензидином растворяется хорошо. Результаты химического анализа соединения следующие, вес, %:

	С	Н	N	F	Nb
Найдено . . . .	40,98	4,18	8,15	30,03	17,55
Вычислено . . . .	41,20	4,02	8,03	29,00	17,75

Примечание. Углерод и водород определяли сжиганием, азот — по методу Дюма, фтор — методом Шенгера, ниобий — весовым методом.

Эти данные позволяют сделать вывод, что присоединение комплексного фторида ниобия к бензидину происходит при соотношении 2 : 3 и предполагаемый состав соединения выражается формулой  $2H_2NbF_8 \cdot 3C_{12}H_{12}N_2$ .



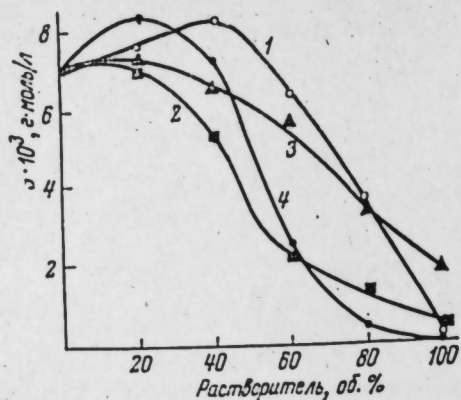


Рис. 1. Зависимость растворимости соединения комплексного фторида ниобия с бензидином от состава растворителя.  
1 — ацетон — вода; 2 — этанол — вода; 3 — метанол — вода; 4 — диоксан — вода.

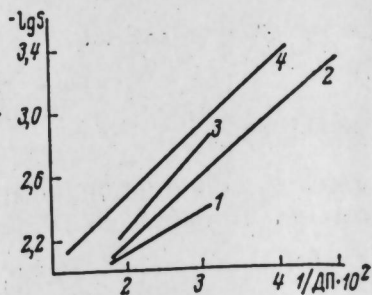


Рис. 2. Зависимость  $\lg S$  от  $1/DP$  для различных растворителей.

1 — ацетон — вода; 2 — диоксан — вода; 3 — метанол — вода; 4 — этанол — вода.

Измерение молярной электропроводности раствора синтезированного соединения в диметилсульфоксиде ( $\mu = 450 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ) дает возможность, согласно [6], предположить, что соединение комплексного фторида ниобия с бензидином диссоциирует на пять частиц.

Изучена также растворимость полученного соединения в водно-метанольном, -этанольном, -диоксановом и -ацетоновом растворителях, в которых содержание органического компонента варьировали (0—100%). Определение растворимости проводили изотермическим методом при  $25^\circ\text{C}$  в полиэтиленовых сосудах с механическим перемешиванием. Для предотвращения гидролиза добавляли фтористоводородную кислоту в таком количестве, чтобы концентрация ее в растворе была 0,5 н.

Равновесие в системе устанавливается через 12 ч. После отстаивания полиэтиленовой пипеткой, снабженной наконечником с ватным фильтром, отбирали пробы жидкой фазы и определяли ниобий дифференциально-спектрофотометрическим методом [7].

Результаты определения растворимости в зависимости от состава растворителя представлены на рис. 1. Как видно, для всех четырех изученных органических растворителей она падает с увеличением содержания органического компонента в смешанном растворителе и минимальна в безводном.

Зависимости логарифма растворимости от обратного значения величины диэлектрической проницаемости подтверждают вывод Н. А. Измайлова с соавторами [8] о том, что для растворителей одной природы эта зависимость представляет собой прямую линию (рис. 2). Отклонение от последней наблюдается при содержании

органического компонента выше 80%, что объясняется, вероятно, изменением структуры водно-органического растворителя.

Приводим ИК-спектр соединения комплексного фторида ниобия с бензидином (рис. 3). Для сравнения изображен также спектр бензидина. Видно, что валентные колебания аминогруппы ( $\nu_s = 3330$  и  $\nu_a = 3400 \text{ см}^{-1}$ ), характерные для чистого бензидина, остаются без изменений, но в области частот  $3100\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$  возникает широкая полоса, отнесенная нами к колебаниям водородной связи. Очевидно, при образовании соединения возникает водородная связь между фторниобиевой кислотой и аминогруппой бензидина. Вторая аминогруппа не принимает участия в реакции и колебания ее не изменяются. В спектре соединения комплексного фторида ниобия с бензидином максимум полосы поглощения ( $580 \text{ см}^{-1}$ ), согласно [9], отнесен к валентным колебаниям связи  $Nb\text{--}F$ .

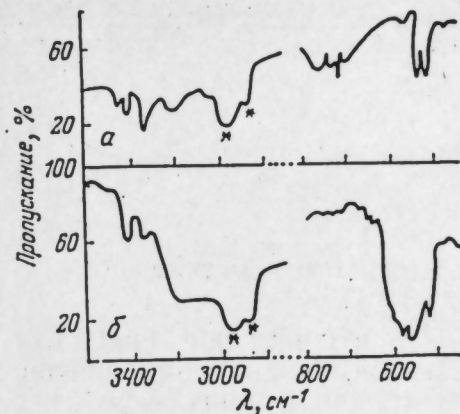


Рис. 3. ИК-спектры поглощения бензидина (а) и его соединения с комплексным фторидом ниобия (б) (звездочками обозначено пропускание вазелинового масла).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Крешков, Л. В. Мышляева, О. Б. Хачатурян, В. В. Краснощекоев. Ж. анал. хим., 1963, 18, 1375.
2. Л. И. Манакова, Н. В. Баусова. Синтез и свойства соединений III—V групп. Тр. Ин-та химии, 1972, вып. 25, стр. 162.
3. М. С. Барвинок, Ю. С. Варшавский. Ж. неорг. хим., 1961, 6, 851.
4. М. С. Барвинок, Ю. С. Варшавский, Л. К. Пуцейко. Там же, 1125.
5. Const. Gh. Macarovic, G. Schmidt, E. Hamburg. Rev. Chim. (Acad. RPR), 1964, 9, 51.
6. Э. Ю. Янсон. Комплексные соединения. М., «Высшая школа», 1968.
7. В. Ф. Барковский, В. И. Ганопольский. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. М., «Химия», 1969.
8. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров, Е. И. Вайль. Докл. АН СССР, 1950, 1, 91.
9. R. D. Peacock, D. W. A. Sharp. J. Chem. Soc., 1959, 2769.

УДК 543.544.4

Т. И. ОСИПОВА, Е. М. ЯКИМЕЦ

О СЕЛЕКТИВНОМ ПОГЛОЩЕНИИ НЕКОТОРЫХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ВОД НА АНИОНИТЕ В ЭДТА-ФОРМЕ<sup>1</sup>

При анализе природных вод на микрокомпоненты в целях концентрирования и отделения последних может быть с успехом использован метод ионообменной хроматографии. Нами рассмотрены условия, необходимые для поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (микрокомпоненты) в присутствии солей жесткости на анионите в ЭДТА-форме.

Очевидно, что чем прочнее комплекс металла с анионом ЭДТА, тем больше оснований предполагать возможность поглощения катионов металла на ЭДТА-анионите. Прочность ЭДТА-ацетатных комплексов определяется как природой металла, так и условиями опыта и характеризуется так называемой условной константой нестойкости  $K_{н. усл.}$ . В зависимости от состава в растворе происходят конкурирующие между собой процессы. К ним относятся протонирование ЭДТА-ионов ( $\text{Y}^{4-}$ ), гидролиз катионов-комплексообразователей ( $\text{Me}^{n+}$ ), образование ацидо- и гидросококомплексов ионов металлов с ЭДТА, образование комплексов  $\text{Me}^{n+}$  с лигандами, содержащимися в буфере.

В общем виде выражение для условной константы нестойкости можно записать

$$K_{н. усл.} = \frac{\alpha \cdot \beta}{\gamma} K_{н.}$$

где  $K_{н.}$  — константа нестойкости комплекса;

$\alpha$  — коэффициент, учитывающий протонирование аниона ЭДТА<sup>2</sup>:

$$\alpha = \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]}, \quad [\text{Y}'] = \sum_{i=0}^{i=6} [\text{H}_i \text{Y}];$$

<sup>1</sup> ЭДТА — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты.

<sup>2</sup> Для простоты записи знаки зарядов ионов опускаются.

$\beta$  — коэффициент, учитывающий дополнительное комплексообразование ионов  $\text{Me}^{n+}$  за счет гидролиза и за счет ионов лигандов буфера L:

$$\beta = \frac{[\text{Me}']}{[\text{Me}]}; \quad [\text{Me}'] = \sum_{m=0}^m [\text{Me}(\text{OH})_m; \text{MeL}_m],$$

$$\beta = 1 + \frac{[\text{MeOH}]}{[\text{Me}]} + \dots + \frac{[\text{Me}(\text{OH})_m]}{[\text{Me}]} + \dots + \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}]} + \dots + \frac{[\text{MeL}_m]}{[\text{Me}]},$$

$$\beta = 1 + \frac{10^{-14}}{K_1 [\text{H}]} + \dots + \frac{(10^{-14})^m}{K_1 K_2 \dots K_m [\text{H}]^m} + \dots + \frac{[\text{L}]}{K'_1} + \dots + \frac{[\text{L}]^m}{K'_1 \dots K'_m};$$

$K_1, \dots, K_m$  — константы ступенчатой диссоциации гидроксоионов;

$K'_1, \dots, K'_m$  — то же, комплексов с лигандами буфера;

$\gamma$  — коэффициент, учитывающий образование гидроксо- и ацидокомплексов:

$$\gamma = \frac{[\text{MeY}']}{[\text{MeY}]}; \quad [\text{MeY}'] = \sum_{z=0}^z [\text{Me}(\text{OH})_z \text{Y}; \text{H}_z \text{MeY}].$$

При расчете условных констант нестойкости были учтены изменение pH растворов (3,0—8,0) и наличие ацетатного буфера. Образование ацидо- и гидросококомплексов ЭДТА не принимали во внимание, так как существование комплексов типа  $\text{H}_2 \text{MeY}$  наиболее вероятно при  $\text{pH} < 3$ , типа  $\text{Me}(\text{OH})_z \text{Y}$  при  $\text{pH} > 8$ .

Значения  $\lg \alpha$  взяты по данным Рингбома [1, стр. 558]. Их значения, как  $f(\text{pH})$  [1], следующие:

pH	...	3	4	5	6	7	8
$\lg \alpha$	...	10,63	8,04	6,45	4,65	3,32	2,26

Для расчета коэффициента  $\beta$  предварительно были найдены значения констант ступенчатой диссоциации тех гидроксоионов и ацетатов, по которым нет данных в литературе. Расчет производили по методу А. К. Бабко [2, стр. 38] на основе соотношений между отрицательными логарифмами констант ступенчатой диссоциации рК. Так, для центрального иона типа  $\text{Me}^{\text{II}}$  и однозарядных лигандов:

Константы ступенчатой диссоциации гидроксоионов и ацетатов  $Me^{II}$  по различным данным

Ион	Константа	$K_{дисс}$ гидроксо- и ацетат-ионов				
		$Mg^{II}$	$Ca^{II}$	$Cu^{II}$	$Zn^{II}$	$Mn^{II}$
$MeOH^+$	$K_1$	$2,5 \cdot 10^{-3}$ [3]	$5 \cdot 10^{-3}$ [3]	$10^{-7}$ [4]	$4 \cdot 10^{-5}$ [3]	$5 \cdot 10^{-4}$ [3]
$Me(OH)_2$	$K_1 K_2$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-13,68}$ [4]	$6 \cdot 10^{-11}$ [5]	$1,68 \cdot 10^{-8}$
$Me(OH)_3^-$	$K_1 K_2 K_3$	—	—	$10^{-17}$ [4]	$4,3 \cdot 10^{-15}$ [3]	—
$Me(OH)_4^{2-}$	$K_1 K_2 K_3 K_4$	—	—	$10^{-18,5}$ [4]	$3,6 \cdot 10^{-16}$ [3]	—
$MeAc^+$	$K'_1$	$1,65 \cdot 10^{-1}$ [3]	$1,7 \cdot 10^{-1}$ [3]	$5,7 \cdot 10^{-3}$ [3]	$2 \cdot 10^{-2}$ [3]	$6 \cdot 10^{-2}$ [3]
$MeAc_2$	$K'_1 K'_2$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$ [3]	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$

$$\frac{pK_2}{pK_1} = 0,75; \quad \frac{pK_3}{pK_1} = 0,33; \quad \frac{pK_4}{pK_1} = 0,03;$$

Рассчитанные нами и литературные данные по константам диссоциации гидроксо- и ацетат-ионов приведены в табл. 1.

Для ацетатного буфера в пределах pH 3—8 рассчитывали концентрацию ацетат-ионов ( $Ac^-$ ), которая создается за счет уксусной кислоты и ацетата натрия. Из соотношений

$$\frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}} = \frac{C_{H^+}}{K_{HAc}};$$

$$C_{Ac^-} = \frac{K_{HAc} \cdot C_{HAc}}{C_{H^+}};$$

находили  $C_{NaAc}$  и  $C_{Ac^-}$ , сумма этих величин давала общую концентрацию ацетат-ионов буфера. Значения  $lg \beta$  приведены в табл. 2.

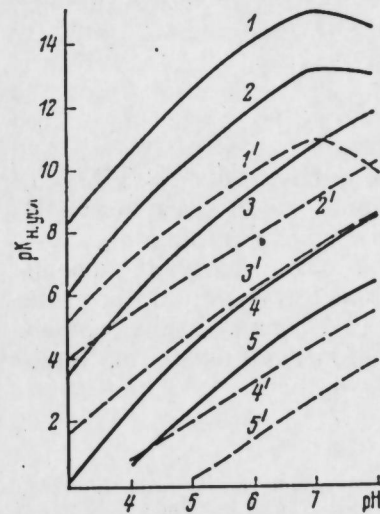


Рис. 1. Зависимость  $pK_{н,усл}$  ионов  $MeY^{2-}$  от pH.

1, 1' —  $CuY^{2-}$ ; 2, 2' —  $ZnY^{2-}$ ; 3, 3' —  $MnY^{2-}$ ; 4, 4' —  $CaY^{2-}$ ; 5, 5' —  $MgY^{2-}$ . Сплошная линия — в отсутствие ацетата, штриховая — в его присутствии.

Таблица 2

Значения  $lg \beta$  при различных величинах pH с учетом влияния гидролиза и присутствия ацетатов

Комплекс	$lg \beta$ при pH					
	3	4	5	6	7	8
$CaY^{2-}$	1,37	1,78	2,35	2,94	2,94	2,94
$MgY^{2-}$	1,10	1,47	2,02	2,59	2,59	2,59
$MnY^{2-}$	1,79	2,20	2,77	3,44	3,35	3,36
$ZnY^{2-}$	1,89	3,00	3,59	4,18	4,18	4,18
$CuY^{2-}$	2,91	3,34	3,92	4,51	4,51	4,51

На основе величин  $pK_{н}$  [1, стр. 576],  $lg \alpha$  и  $lg \beta$  рассчитаны условные константы нестойкости по формуле

$$pK_{н,усл} = pK_{н} - lg \alpha - lg \beta.$$

Зависимость величин  $pK_{н,усл}$  ЭДТАцетатов меди (II), цинка, марганца (II), кальция и магния от pH растворов представлена на рисунке. Видно, что введение ацетат-ионов буфера значительно уменьшает прочность ЭДТАцетатов (значения  $pK_{усл}$  уменьшаются на два-три порядка). При pH 4 комплексонат кальция является чрезвычайно непрочным, а комплексонат магния не образуется совсем. Сравнительно непрочен и комплексонат марганца (II), а цинка и меди (II) достаточно устойчивы. В отсутствие ацетат-ионов  $pK_{н,усл}$  ионов  $CuY^{2-}$  и  $ZnY^{2-}$

проходит через максимум при  $\text{pH} \sim 7$ , а в их присутствии растет в том же интервале  $\text{pH}$ .

Для отделения на анионите в ЭДТА-форме меди и цинка от кальция и магния наиболее подходящей является величина  $\text{pH}$  4, создаваемая ацетатным буфером (см. рисунок). Для проверки указанных теоретических положений был подвергнут анионированию раствор, содержащий ионы  $\text{Ca}^{II}$ ,  $\text{Mg}^{II}$ ,  $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Zn}^{II}$ ,  $\text{Mn}^{II}$  в молярных отношениях 10:5:1:1:1. Стадию поглощения осуществляли на АН-31 в ЭДТА-форме при  $\text{pH}$  4. Элюирование производили 5%-ным раствором  $\text{NaCl}$  при  $\text{pH}$  5 с добавкой солянокислого гидроксиламина. Скорость фильтрации колебалась в пределах 2—5 мл/мин при поглощении и 1—2 мл/мин при элюировании. Размеры колонки: длина 300 мм, диаметр 10—12 мм. Анализ элюата проводили методом комплексометрии. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты отделения  $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Zn}^{II}$ ,  $\text{Mn}^{II}$  от  $\text{Ca}^{II}$ ,  $\text{Mg}^{II}$  на анионите АН-31 в ЭДТА-форме (при  $\text{pH}$  4), мг·экв

Группа ионов	Взято для опыта	Обнаружено в фильтрате после анионирования	Поглощено на анионите	Элюировано
$\text{Ca}^{II} + \text{Mg}^{II}$	5,55	5,55	0,00	0,00
	5,63	5,67	0,00	0,00
$\text{Cu}^{II} + \text{Zn}^{II} + \text{Mn}^{II}$	0,53	0,00	0,53	0,54
	0,53	0,00	0,53	0,53

### Выводы

1. На основе величин условных констант нестойкости ЭДТАцетатов выбраны условия для количественного отделения меди (II), цинка от кальция и магния на анионите в ЭДТА-форме.

2. Правильность выбранных условий подтверждена экспериментально: при  $\text{pH}$  4 происходит количественное поглощение ионов меди и цинка на АН-31 в ЭДТА-форме. Элюированием при  $\text{pH}$  5 достигается полная десорбция задержанных на анионите ионов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ringbom. Treatise on analytical chemistry, vol. 1, pt 1. N.Y., 1964.
2. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
3. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
4. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1967.
5. Б. П. Наденский. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. М., «Высшая школа», 1959.

УДК 543.544.4

Т. И. ОСИПОВА, Е. М. ЯКИМЕЦ

### ПОГЛОЩЕНИЕ И ЭЛЮИРОВАНИЕ МАРГАНЦА ПРИ ОТДЕЛЕНИИ ЕГО ОТ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ВОД НА АНИОНИТЕ В ЭДТА-ФОРМЕ

При исследовании применения анионитов для отделения микрокомпонентов природных вод [1] мы столкнулись с особым и интересным поведением соединений марганца. Для анализа вод был принят метод концентрирования и одновременного отделения микроэлементов на анионите в ЭДТА-форме. Условия разделения выбирали на основе величин условных констант нестойкости ЭДТАцетатов меди (II), цинка, кальция, магния [2].

Значительно труднее оказалось прогнозировать поведение марганца, так как с анионом ЭДТА дает комплексы не только  $\text{Mn}^{II}$ , но и  $\text{Mn}^{III}$ . Комплекс  $\text{MnY}^-$  значительно устойчивее комплекса  $\text{MnY}^{2-}$ ;  $\text{pK}_{II}$  их, соответственно, равны 24,9 [3] и 14,04 [4, стр. 576]. Ниже приведены значения отрицательных логарифмов условных констант нестойкости ( $\text{pK}_{II, \text{усл}}$ ) комплекса  $\text{MnY}^{2-}$ , рассчитанные по ранее изложенному методу [2].

Соответствующие значения условных констант нестойкости для комплекса  $\text{MnY}^-$  не могли быть рассчитаны, так как данные о константах образования гидроксоионов и ацетатов  $\text{Mn}^{III}$  отсутствуют. Колориметрированием растворов  $\text{MnY}^-$  установлено [5], что наибольшей устойчивостью комплекс обладает при  $\text{pH}$  3,0—4,0. Значения  $\lg \beta$  и  $\text{pK}_{II, \text{усл}}$  для ЭДТАцетатного комплекса  $\text{Mn}^{II}$  в присутствии ацетатного буфера следующие [2]:

$\text{pH}$	$\lg \beta$	$\text{pK}_{II, \text{усл}}$
3	1,79	1,62
4	2,20	3,80
5	2,77	4,82
6	3,44	6,03
7	3,35	7,36
8	3,36	8,42

Для выяснения вопроса о поведении марганца были поставлены опыты по поглощению на АН-31 в ЭДТА-форме марганца при  $\text{pH}$  3,0—4,0 в присутствии и отсутствии восстановителя (солянокислый гидроксиламин). Элюирование производили 5%-ным раствором хлорида натрия при  $\text{pH}$  5. Фильтрат после поглощения и элюирования марганца может содержать

Поглощение марганца на АН-31 в ЭДТА-форме при рН 3—4 и элюирование раствором NaCl при рН 5

рН	Взито для опыта Mn <sup>II</sup> , мг-экв	Поглощено марганца на анионите, % от взятого		Элюировано марганца, % от поглощенного	
		I	II	I	II
3,0	0,182	30,0	66,0	—	—
4,0	0,182	79,7	100,0	100,0	47,5
4,0	0,182	79,6	100,0	100,0	50,1

Примечание. I — в присутствии и II — в отсутствие NH<sub>2</sub>OH.

ное количеству связанных ионов H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, вычисляли по разности указанных определений. Результаты опытов даны в таблице.

Из полученных данных следует, что при рН 4,0 поглощение марганца на анионите в ЭДТА-форме проходит количественно только в отсутствие восстановителя. Это можно объяснить следующим образом. В присутствии солянокислого гидроксиламина марганец удерживается в двухвалентной форме. При рН 3,0 — 4,0 комплексонат двухвалентного марганца становится неустойчивым (см. выше), поэтому Mn<sup>II</sup> не полностью взаимодействует с RH<sub>2</sub>Y, некоторая доля его проходит в фильтрат. В отсутствие солянокислого гидроксиламина возможно частичное окисление MnY<sup>2-</sup> в более прочный в данных условиях ион MnY<sup>-</sup>. Равновесный потенциал в системе MnY<sup>-</sup> — MnY<sup>2-</sup> (0,82в) [3] ниже потенциала пары Mn<sup>III</sup> — Mn<sup>II</sup> (1,51в) [6, стр. 45], поэтому окисление MnY<sup>2-</sup> термодинамически возможно даже таким окислителем, как O<sub>2</sub> (φ<sub>0</sub> = 0,988в при рН 4,0).

Отсутствие восстановителя способствует протеканию указанного процесса. Образование устойчивого комплекса MnY<sup>-</sup> приводит к тому, что поглощение марганца на анионите протекает полностью. Ион MnY<sup>-</sup> в противоположность бесцветному иону MnY<sup>2-</sup> окрашен в рубиново-красный цвет. При поглощении марганца на АН-31 в форме ЭДТА в отсутствие восстановителя отдельные зерна ионита окрашивались в красноватый цвет. Следовательно, добавление на стадии элюирования гидроксиламина и перевод MnY<sup>-</sup> в MnY<sup>2-</sup> приводит к количественному вымыванию марганца из анионита.

## Выводы

1. На основе данных о различной устойчивости ЭДТАцетатных комплексов Mn<sup>II</sup> и Mn<sup>III</sup> сделано предположение, что при рН 4 на анионите в ЭДТА-форме второй из них должен более прочно удерживаться в виде MnY<sup>-</sup>, чем первый в виде MnY<sup>2-</sup>.

ионы H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> и комплексонат марганца. Количество свободных ионов H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> определяли титрованием раствором соли Mn<sup>II</sup> с индикатором — хромогеном черным ЕТ-00 — в присутствии NH<sub>2</sub>OH·НСl при рН 10. Общее количество ионов H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> в растворе определяли титрованием раствором соли Вi<sup>III</sup> с индикатором — ксиленоловым оранжевым — при рН 1,0. Количество марганца, рав-

2. При рН 4 в отсутствие восстановителя происходит количественное поглощение марганца на анионите АН-31 в ЭДТА-форме. Элюированием при рН 5 в присутствии восстановителя достигается полная десорбция поглощенного марганца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Осипова, Е. М. Якимец. Труды Урал. политехн. ин-та, 1969, № 190, стр. 98.
2. Т. И. Осипова, Е. М. Якимец. Статья в наст. сборнике, стр. 48.
3. N. Tanaka, T. Shirakashi, H. Ogino. Bull. Chem. Soc., Japan, 1965, 38, 9, 1515.
4. A. Ringbom. Treatise on analytical chemistry, vol. 1, pt 1. N.Y., 1964.
5. В. А. Радько, Е. М. Якимец. Труды Урал. политехн. ин-та, 1963, № 130, стр. 64.
6. Справочник химика, т. 3. М., «Химия», 1964.

УДК 541.183.157

Н. В. БАУСОВА, В. Е. МОИСЕЕВ,  
Л. М. ШАРЫГИН, С. Я. ТРЕТЬЯКОВИЗУЧЕНИЕ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ  
СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ, РУБИДИЯ И СКАНДИЯ  
ИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ФОСФАТЕ ЦИРКОНИЯ

Неорганические ионообменники все более привлекают внимание исследователей ввиду их радиационной и термической стойкости, а также высокой селективности к определенным ионам [1]. Это определило довольно широкое применение их в технологии переработки ядерного горючего [2, 3] и для удаления радиоактивных отходов [4]. Хотя в ряде работ используются неорганические сорбенты, однако в аналитической практике они применяются еще крайне недостаточно. В частности, на фосфате циркония (ZP) успешно проведены хроматографические разделения некоторых лантанидов (Ce, Eu, Pm) и актинидов [5—7], отделены микросодержания железа от кобальта [8] и рубидия от кальция [9]. Для разделения рубидия и цезия в следовых [10] и миллиграммовых [11] количествах использован ZP.

В статических условиях на ZP исследована сорбируемость ионов многих элементов из азотнокислых сред при pH 1—5 [12]; цезия, стронция, церия (III) и некоторых других осколочных элементов из сильно азотнокислых растворов [13, 14] и цезия, стронция, церия (III) и рутения из растворов соляной, азотной и хлорной кислот в интервале концентраций 0,1—10 н. [15].

В настоящей работе рассмотрено в статических условиях ионообменное поведение микроконцентраций цезия ( $\sim 10^{-7}$  М), рубидия ( $\sim 10^{-5}$  М) и скандия ( $\sim 10^{-7}$  М) на ZP в растворах хлорида натрия при различной кислотности.

## Экспериментальная часть

Для приготовления ZP к 0,2 М раствору  $ZrOCl_2$  в 1 М соляной кислоте быстро при перемешивании приливали 0,2 М раствор фосфорной кислоты до получения в исходных растворах молярных соотношений P : Zr = 1,5 (образец ZP-1) и 2 (образец ZP-2). По истечении 1 ч образующийся гель отмывали декантацией дистиллированной водой до pH 3—4, сушили при 110—130°С до постоянного веса, измельчали, рассевали и отмучивали мелкую

фракцию дистиллированной водой. Для опытов использовали фракцию 0,063—0,1 мм ZP в H-форме.

Определение обменной емкости проводили колоночным методом. Через 0,5 г сорбента пропускали 0,1 н. раствор NaCl при pH 5,0 до получения в выходящем растворе постоянной величины pH ( $\sim 3,5$ ). При расчете обменной емкости по натрию вводили поправку на гидролиз ионита. Емкость по цезию определяли, используя 0,01 н. раствор CsCl, меченный радиоактивным изотопом  $Cs^{134}$ .

Содержание циркония в образцах ZP определяли нейтронно-активационным методом, используя для расчета гамма-излучение образующихся изотопов  $Zr^{97}$ — $Nb^{97}$  в интервале энергий 0,66—0,75 Мэв [16]. Содержание фосфора рассчитывали по разности между весом прокаленного образца ZP при 1000°С и количеством двуокиси циркония, определенным нейтронноактивационным анализом.

Для определения структуры образцов ZP-1 и ZP-2 сняты изотермы адсорбции—десорбции паров метанола в вакуумной адсорбционной установке с весами Мак-Бена, подобной ранее описанной [17]. Предварительно образцы длительно откачивали в вакууме при комнатной температуре до остаточного давления  $\leq 10^{-1}$  мм рт. ст. Затем в систему впускали пары метанола и по достижении равновесия образцы вновь длительно откачивали до постоянного веса и остаточного давления  $10^{-5}$  мм рт. ст. Адсорбционные измерения проводили при 20°С, впуская определенное количество паров метанола и определяя адсорбцию по растяжению кварцевых пружин, а давление — по U-образному манометру с помощью катетометра. После достижения в системе упругости насыщенных при 20°С паров метанола снимали изотермы десорбции. Порядок проведения десорбционных измерений — обратный.

По начальным участкам изотерм адсорбции до относительной упругости паров  $P_u : P_s = 0,3$  рассчитывали по методу БЭТ емкость мономолекулярного слоя. Удельный объем пор определяли по максимальной сорбционной активности образцов при  $P_u : P_s = 1$ . По десорбционным кривым в области капиллярной конденсации по уравнению Кельвина—Томсона рассчитывали кривые распределения объемов пор по диаметрам их горл. Эффективный диаметр горл пор без учета толщины полимолекулярной пленки определяли по максимумам кривых распределения.

Сорбцию проводили при комнатной температуре в полиэтиленовых пробирках. Навески ионита в количестве 0,25—0,5 г приводили в контакт с раствором хлорида натрия соответствующей концентрации и кислотности, содержащим радиоактивные изотопы  $Cs^{134}$ ,  $Rb^{86}$ ,  $Sc^{46}$ . Концентрация цезия, рубидия и скандия в исходном растворе перед сорбцией составляла, соответственно,  $4 \cdot 10^{-7}$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-7}$  г·ион/л, а отношение жидкой фазы к твердой  $V : m$  выбирали обычно 100 мл/г. Раствор периодически перемешивали. По истечении заданного времени фильтрат отде-

ляли от сорбента и измеряли его активность на сцинтилляционном спектрометре, используя для расчета характерные гамма-линии каждого изотопа: для Cs<sup>134</sup>, Rb<sup>86</sup> и Sc<sup>46</sup>, соответственно, 0,605; 1,08 и 1,12 Мэв [16].

По разнице между исходной A<sub>0</sub> и конечной A<sub>e</sub> активностями рассчитывали коэффициент распределения для данного элемента:

$$K_d = \frac{A_0 - A_e}{A_e} \cdot \frac{V}{m}$$

Коэффициент разделения  $\alpha$  первого элемента по второму определяли из соотношения соответствующих коэффициентов распределения.

### Результаты и их обсуждение

Физико-химические свойства полученных образцов сорбентов следующие:

	ZP-1	ZP-2
Молярное отношение P:Zr:		
в исходном растворе . . . . .	1,5	2,0
в твердом продукте . . . . .	1,11	1,44
Потеря воды при прокаливании, %	13,9	14,6
Обменная емкость при pH 5,		
мг-эка/г:		
по натрию . . . . .	0,28	0,72
по цезию . . . . .	0,30	0,76
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г . . . . .	0,42	0,29
Диаметр горл пор, Å . . . . .	49	37
Емкость мономолекулярного слоя		
(по метанолу), ммоль/г . . . . .	0,88	1,31

На рис. 1, а и в табл. 1 приведены результаты сорбции цезия, рубидия и скандия из нейтральных растворов NaCl различной концентрации. Из этих данных следует, что указанные элементы проявляют высокое сродство к ZP в присутствии больших количеств хлорида натрия, причем для цезия и рубидия в области концентраций 2—4,5 М NaCl наблюдается более сильное падение сорбируемости, чем для скандия. При сорбции исследуемых элементов одновременно идут два процесса; макрообмен ионов Na<sup>+</sup>—H<sup>+</sup>, а также микрообмен Me<sup>+</sup>—Na<sup>+</sup>.

Данные по сорбции исследуемых ионов на ZP в среде 0,4 М NaCl для разных концентраций соляной кислоты (табл. 2 и рис. 1, б) показывают, что при концентрации 0,01—2 н. ионит проявляет большее сродство к скандию, чем к цезию и рубидию. В области концентраций 0,03—0,1 н. HCl наблюдается максимум сорбируемости скандия (см. рис. 1, б), что согласуется с данными [18]. Такой вид кривой можно объяснить суммарным эффектом от двух одновременно идущих процессов: гидролиз скандия, с одной стороны, и конкурирующее влияние ионов водорода, с другой.

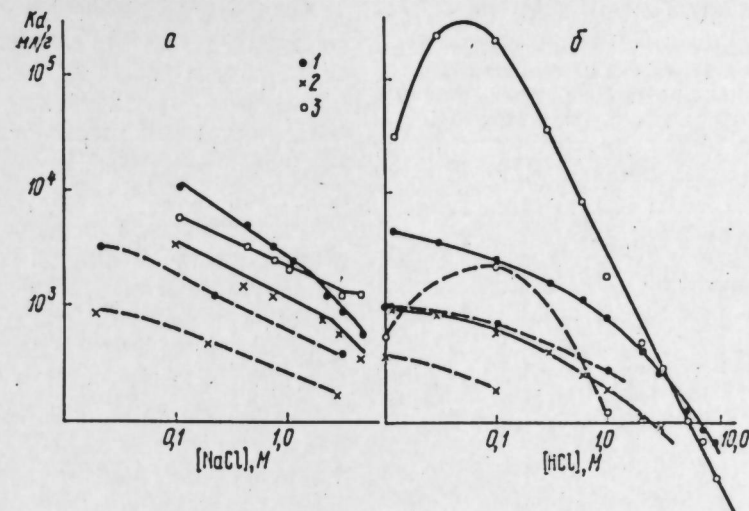


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения цезия, рубидия и скандия на ZP от концентрации хлорида натрия (а) и от кислотности раствора при постоянной концентрации хлорида натрия 0,4 М (б).

1 — цезий; 2 — рубидий; 3 — скандий. Штриховая линия — образец ZP-1, сплошная — образец ZP-2.

В случае цезия наши данные (см. рис. 1, б) находятся в некотором противоречии с результатами работы [15], согласно которым сорбция цезия в интервале концентраций 5—9 н. HCl остается постоянной ( $K_d \approx 160$ ). Это расхождение, вероятно, можно объяснить разными условиями приготовления ZP, а также возможностью удаления цезия из сорбента вследствие вымывания фосфатных групп из образцов с большим отношением P : Zr = 1,8—2,0 [19].

С целью получения хорошего отделения скандия от цезия и рубидия применили комплексон III, образующий устойчивое внутрикомплексное соединение со скандием. Используя данные работы [20], можно рассчитать оптимальное значение pH комплексообразования скандия с ЭДТА для константы

Таблица 1

Сорбируемость цезия, рубидия и скандия из нейтральных растворов NaCl на ZP-2

[NaCl], М	Степень сорбции, %			pH	Коэффициент разделения	
	Cs	Rb	Sc		$\alpha_{Rb}^{Cs}$	$\alpha_{Sc}^{Cs}$
0,1	98,9	97,2	98,1	2,42	3,2	2,0
0,4	97,6	93,9	96,7	2,31	2,7	1,4
0,7	96,4	91,9	94,8	2,16	2,6	1,6
1,0	95,0	89,8	94,2	2,10	2,2	1,1
1,5	92,5	88,3	89,0	1,98	1,7	1,5
2,0	91,3	85,7	92,2	1,84	1,8	0,88
3,0	85,5	80,7	90,7	1,81	1,6	0,67
4,5	81,1	72,8	91,2	1,40	1,6	0,42

Таблица 2

Сорбируемость цезия, рубидия и скандия на ZP-2 в зависимости от кислотности среды при постоянной концентрации хлорида натрия 0,4 М

[HCl], М	Степень сорбции, %			Коэффициент разделения	
	Cs	Rb	Sc	$\alpha_{Rb}^{Cs}$	$\alpha_{Sc}^{Cs}$
0,012	97,9	90,3	99,7	4,9	0,15
0,03	97,4	89,9	99,9	4,2	0,015
0,1	96,4	86,4	99,9	4,2	0,012
0,3	92,2	80,9	99,7	4,0	0,047
0,6	88,9	73,4	98,8	4,3	0,14
1,0	81,5	66,9	95,0	4,0	0,43
2,0	74,3	52,9	82,0	4,0	0,98
3,0	56,2	49,2	73,3	3,1	1,03
5,0	44,2	—	51,8	—	1,2
7,0*	40,6	—	40,7	—	1,3
9,0*	—	—	24,5	—	2,1

\* Сорбция проведена в отсутствие хлорида натрия.

наступает после семи суток. По-видимому, такое поведение можно объяснить, с одной стороны, взаимодействием комплексона III с ZP [5], в результате которого равновесие сдвигается в сторону разрушения комплекса скандия, а с другой — наличием более прочной связи скандия с фосфатными группами ионита, чем с комплексом III.

Ионообменные свойства ZP сильно зависят от условий его приготовления. При осаждении солей циркония фосфорной кислотой

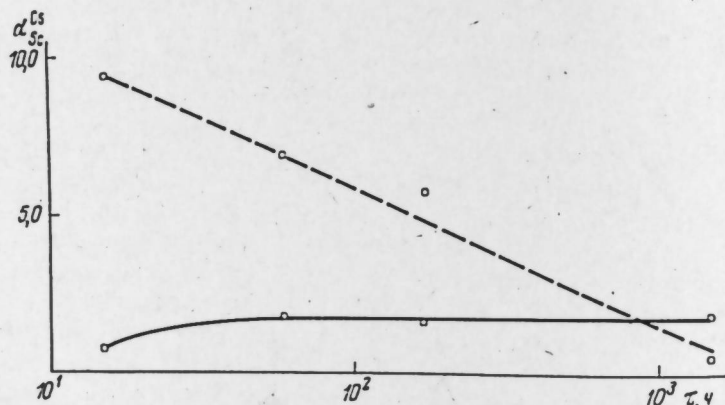


Рис. 2. Зависимость разделения цезия от скандия на ZP от времени сорбции из 0,43 М раствора NaCl, концентрация 0,01 М HCl. Сплошная линия — без комплексобразователя, штриховая — в присутствии 0,01 М комплексона III.

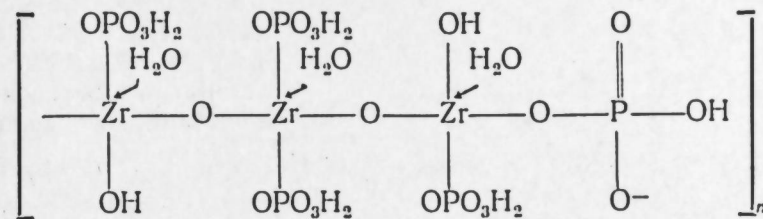
устойчивости комплекса рК 23,1 порядка двух, что не противоречит данным работ [21—23].

В табл. 3 приведены данные по влиянию рН раствора на коэффициент разделения  $\alpha_{Sc}^{Cs}$  на ZP. Видно, что увеличение рН среды улучшает степень разделения цезия от скандия вследствие повышения устойчивости комплекса скандия с ЭДТА.

При изучении сорбции цезия и скандия в присутствии комплексона III замечено, что коэффициент разделения  $\alpha_{Sc}^{Cs}$  с течением времени падает (рис. 2). Если равновесие цезия, рубидия и скандия без комплексобразователя практически полностью устанавливается в течение двух суток, то в присутствии комплексона равновесие скандия

при комнатной температуре всегда получается аморфная структура сорбента [1,24]. В нашем случае образцы ZP-1 и ZP-2, по данным рентгеноструктурного анализа, также аморфны. Образец ZP-2 имеет большую емкость по сравнению с ZP-1 из-за большего молярного отношения P : Zr в исходном растворе и, как следствие, в конечном продукте, что подтверждено также в работах [19, 25, 26].

Если принять линейную цепную структуру ZP, согласно Бэтслэ и Пелсмерку [25]:



в соответствии с которой в обмене участвуют ионы водорода фосфатных групп, емкость и избирательность должны быть выше у ZP-2, содержащего больше фосфат-ионов. Образец ZP-2 имеет более высокие значения коэффициентов распределения для цезия, рубидия и скандия в 0,4 М растворе хлорида натрия в интервале концентраций соляной кислоты 0,01—1 н. (см. рис. 1).

В литературе мало освещен вопрос о влиянии химического состава ZP на его структуру. С целью выяснения этого вопроса нами проведена работа по определению структурных характеристик исследуемых образцов сорбента.

Изотермы адсорбции — десорбции метанола на образцах ZP различного химического состава приведены на рис. 3. В области малых относительных давлений до  $P_u : P_s = 0,3$  экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением полимолекулярной адсорбции и в соответствии с линейной формой уравнения БЭТ ложатся на прямые линии (рис. 4). В области больших относительных давлений наблюдается четкий гистерезис с резко ограниченным верхним пределом. Изотермы адсорбции имеют здесь крутой подъем в небольшом интервале  $P_u : P_s$  вследствие капиллярной конденсации. Такой вид кривых характерен для крупнопористых сорбентов [27, 28]. Изотермы адсорбции (см. рис. 3) подобны изотермам адсорбции паров метанола для глобулярных неорганических сорбентов, таких как силикагели

Таблица 3

Влияние кислотности среды на разделение цезия от скандия на ZP-1 в 0,4 М растворе NaCl в присутствии 0,01 М комплексона III (время сорбции — двое суток)

рН	Степень сорбции, %		Коэффициент раз- деления
	Cs	Sc	
0	54,1	88,2	0,16
1,0	72,5	54,1	2,2
3,81	76,8	32,7	6,8
4,20	79,1	21,9	13,5
4,92	79,9	7,4	49,6



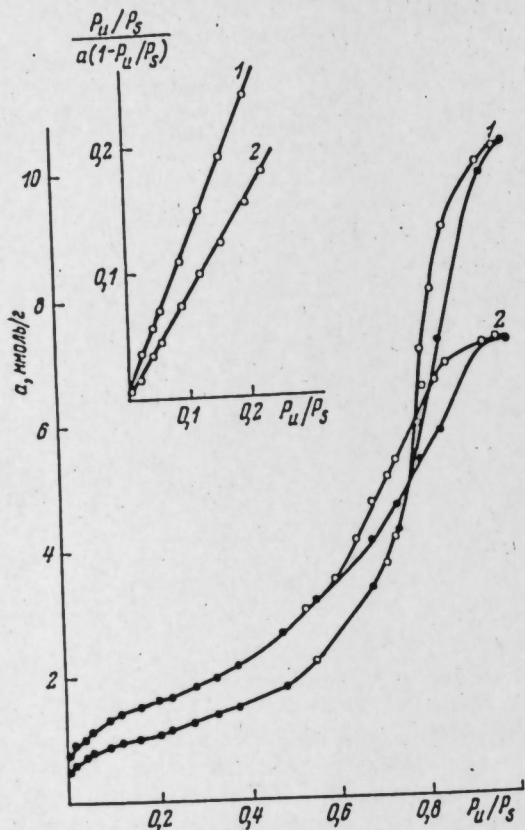


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров метанола на образцах ZP.

1 — образец ZP-1; 2 — образец ZP-2. Черные точки — десорбция.

изменяя химический состав ZP, можно менять не только ионообменные свойства, а также пористую структуру ионообменника.

Интересно сопоставить изменение ионообменной способности образцов ZP с изменением их химического состава и удельной поверхности. Образец ZP-2 имеет примерно в 2,5 раза большую емкость по натрию и цезию, чем ZP-1. Это различие в ионообменной способности нельзя объяснять только разницей в химическом составе образцов (~в 1,3 раза). Однако если учесть, что у образца ZP-2 удельная поверхность в 1,5 раза больше, чем у ZP-1, то такое различие в ионообменной способности образцов вполне объяснимо.

Следовательно, существует явная связь между удельной поверхностью ZP и его ионообменной емкостью.

[29, 30] и титаногели [31]. Аналогичный характер изотерм адсорбции, а также то, что образование ZP идет через стадию гелеобразования, позволяет высказать предположение, что ZP имеет глобулярное строение. Ярко выраженные максимумы на дифференциальных кривых распределения (см. рис. 4) указывают на однородность пор в его образцах.

Обращает на себя внимание тот факт, что структурные характеристики образцов зависят от химического состава ZP.

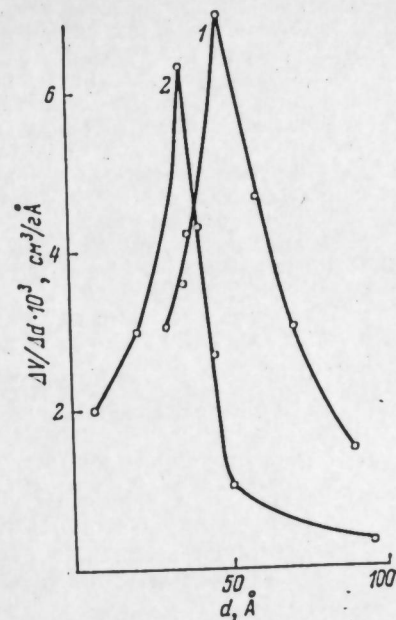
У образцов ZP-1 и ZP-2 разные значения величины емкости монослоя, т. е. они отличаются величинами удельных поверхностей. Образец ZP-1 с меньшим отношением P:Zr имеет менее развитую удельную поверхность и более крупнопорист, чем ZP-2. Таким образом,

## Выводы

1. В статических условиях изучена сорбция микроколичеств цезия, рубидия и скандия из нейтральных 0,1—4,5 M растворов хлорида натрия, а также из 0,4 M раствора NaCl при разных концентрациях соляной кислоты (0,01—5 M) на двух образцах фосфата циркония с молярным отношением P:Zr=1,11 и 1,44, соответственно. Показана возможность разделения скандия от цезия в области pH 3—5 с помощью комплексона III.

Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по диаметрам их горл.

1 — образец ZP-1; 2 — образец ZP-2.



2. Адсорбционным методом определены основные структурные характеристики образцов сорбента: емкость монослоя (по метанолу), удельный объем пор, эффективный диаметр горл пор, которые связаны с химическим составом исследуемых образцов. Высказано предположение, что фосфат циркония имеет глобулярное строение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Амфлетт. Неорганические иониты. М., «Мир», 1956.
2. Н. М. Синицын и др. Химия долгоживущих осколочных элементов. М., Атомиздат, 1970.
3. L. Baetsle, D. Van Deuyck, D. Huys, A. Guery. BZG, 1964, 267.
4. Proceedings of a symposium on practices in the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes. Vienna, 6—10 December 1965 (IAEA, Proceedings series, Vienna, 1966), pp. 127, 187, 477.
5. А. М. Трофимов, Г. Н. Ковалев, В. Г. Питалев. Радиохимия, 1967, 9, 4, 409.
6. А. И. Шафнев, Ю. В. Ефремов, В. М. Николаев, Г. Н. Яковлев. Там же, 1971, 13, 1, 126.
7. А. И. Шафнев, Ю. В. Ефремов, В. М. Николаев, Г. Н. Яковлев. Радиохимия, 1971, 13, 1, 129.
8. Б. З. Иофа, Л. Сиртеш, Л. Жинка. Там же, 1968, 10, 4, 491.
9. Л. Жинка, Л. Сиртеш. Там же, 1970, 12, 5, 774.
10. K. A. Kraus, H. V. Phillips. J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 28, 694.
11. C. B. Amphlett, L. A. McDonald, J. S. Burgess, J. E. Maunard. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 10, 69.
12. W. J. Maeck, M. E. Kussy, E. F. Rein. Anal. Chem., 1963, 35, 2086.
13. I. Gal, A. Rivarac. Bull. Boris Kidrich Ins. Nucl. Sci., 1962, 13, 1, 1.
14. I. Gal, A. Rivarac. J. Chromatog., 1964, 13, 549.
15. A. V. Jadhav, C. L. Rao, C. J. Shanani. Proc. Nucl. a. Radiat. Chem. Sympos., Poona, 1967, 436.

16. Н. В. Меднее. Справочные таблицы для нейтроноактивационного анализа. Рига, «Зинатне», 1969.
17. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова. Ж. физ. хим., 1947, 21, 1223.
18. L. Szirtes, L. Zsinka, K. B. Zaborenko, B. Z. Iofa. Acta. Chem. Acad. Scient Hung., 1967, 54, 3-4, 215.
19. V. Vesely, V. Pekarek. J. Inorg. Nucl. Chem, 1963, 25, 697.
20. Д. Перри. Органические аналитические реагенты. М., «Мир», 1967.
21. Н. В. Костин, Р. В. Варгина. Вест. МГУ, сер. хим., 1965, 3, 45.
22. Tripathi Satuendra N., Agarwald, Badri V., Dey Arun K. Microchem. j., 1968, 13, 3, 392.
23. V. Patrovsky. Collect. Czechosl. Chem. Commun, 1968, 33, 11, 3892.
24. G. H. Nancollas, V. Pekarek. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 1409.
25. L. Baetsle, J. Pelsmaekers. Там же, 1961, 21, 124.
26. В. Ф. Тикавий, А. Н. Цукурова. Неорганические материалы, 1965, 1, 1, 108.
27. А. В. Киселев. Ж. физ. хим., 1949, 23, 452.
28. О. М. Джигит, А. В. Киселев, И. Е. Неймарк. Там же, 1954, 28, 1304.
29. А. В. Киселев. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 47.
30. А. А. Истрикин, И. А. Казменко, А. В. Киселев. Коллоид. ж., 1964, 26, 6, 675.
31. Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, И. Е. Неймарк, М. А. Пинотковская. Изв. АН СССР, сер. хим., 1958, 9, 1035.

УДК 546.821:543.253

Д. И. КУРБАТОВ, Г. А. НИКИТИНА

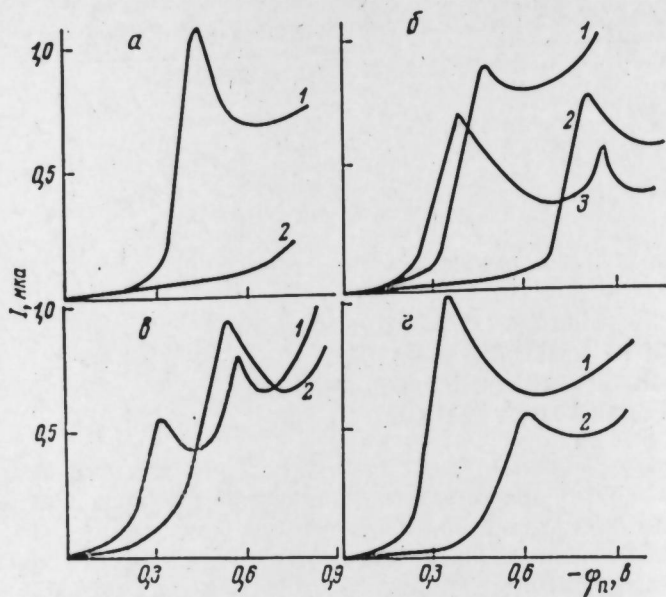
**ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
НА РТУТНОМ КАПАЮЩЕМ КАТОДЕ  
В РАСТВОРАХ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ  
В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНА (IV)**

Фосфорные кислоты могут быть с успехом использованы в качестве фона — электролита при полярографировании многих поливалентных элементов, например ниобия, вольфрама, урана и др. [1]. Фосфорные кислоты имеют ряд преимуществ перед другими электролитами: растворы элементов в них устойчивы, сохраняются годами. Кроме того, восстановление на фоне фосфорных кислот чаще всего идет в одну стадию с образованием одной четко выраженной волны. Продукты электрохимической реакции не гидролизуются и не диспропорционируют. Максимальные токи пропорциональны в широком интервале концентрации элементов.

Нами изучено полярографическое поведение ряда катионов и анионов на фоне ортофосфорной кислоты в присутствии титана (IV). Возможность определения титана в фосфорных кислотах показана ранее [2]. Для исследования брали реактивы марки «х.ч» и «ч.д.а». Ортофосфорную кислоту дважды перекристаллизовывали и упаривали в кварцевом стакане до плотности 1,86 г/см<sup>3</sup>. О пригодности ее в качестве фона судили по осциллополярограмме, снятой при высокой чувствительности прибора. Измерения проводили на осциллографическом полярографе типа ПО-2. Анодом служила донная ртуть. Кислород из растворов удаляли продуванием предварительно очищенного водорода. Растворы изучаемых элементов получали растворением металлов или их оксидов (где это было необходимо) в смеси фтористоводородной и азотной кислот, затем добавляли фосфорную кислоту и нагревали до удаления HF и HNO<sub>3</sub>. Полярограммы фиксировали, зарисовывая на кальку. Концентрация титана (IV) в исследованных растворах была 1,2 · 10<sup>-3</sup> моль/л. Осциллограмма титана (IV) дана на рисунке, а.

**Полярографическое поведение некоторых катионов**

Группа. Изучали влияние ионов натрия и калия как постоянных компонентов, присутствующих в рудах, а также часто вводимых при разложении пробы путем сплавления. Шести-



Осциллограмма  $Ti^{IV}$  в 18 М  $H_3PO_4$  (а);  $Ga^{III}$ ,  $Ti^{III}$  и  $Sm^{III}$  в 10 М  $H_3PO_4$  (б);  $Pb^{IV}$  в 10 и 18 М  $H_3PO_4$  (в);  $Bi^V$  и  $Cr^{VI}$  в 18 М  $H_3PO_4$  (г). Скорость изменения потенциала 0,125 в/сек, анод — донная ртуть.

а: 1 —  $[Ti^{IV}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 — 18 М  $H_3PO_4$  (фон).

б: 1 — 3 —  $[Ga^{III}]$ ,  $[Ti^{III}]$  и  $[Sm^{III}]$ , соответственно,  $4 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-3}$  моль/л.

в: 1 — 18, 2 — 10 М  $H_3PO_4$ .

г: 1, 2 —  $[Bi^V]$ ,  $[Cr^{VI}]$ , соответственно,  $10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

соткратный избыток калия и четырехсоткратный натрия на полярографическое поведение титана (IV) влияния не оказывают.

II группа. Исследовано влияние на восстановление титана (IV) ионов  $Mg^{II}$ ,  $Ca^{II}$ ,  $Sr^{II}$ ,  $Zn^{II}$ . Магний в количествах до 50 г/л не мешает определению титана, а выше (50—120 г/л) наблюдается сдвиг потенциала пика титана (IV) к более отрицательным значениям. Это, вероятно, обусловлено изменением омического сопротивления раствора. Ионы кальция, стронция и цинка в двухсот-, пятисот- и шестисоткратном избытке, соответственно, на восстановление титана (IV) не влияют. Восстановление ионов  $Cd^{II}$  и  $Cu^{II}$  на фоне фосфорных кислот изучено ранее [3].

III группа. Алюминий (III) не мешает определению титана в стократном, а бор (III) в семидесятикратном избытке. Галлий (III) образует волну с потенциалом пика  $-0,46$  в, которая налагается на волну титана (IV). Таллий (III) восстанавливается в одну стадию с потенциалом пика  $-0,81$  в и определению титана не мешает. Самарий (III) на фоне 10 М  $H_3PO_4$  образует две волны

с  $\varphi'_n = -0,36$  и  $\varphi''_n = -0,85$  в. Полярограммы галлия (III), таллия (III) и самария (III) представлены на рисунке, б. Индий (III) не восстанавливается в растворах фосфорных кислот [4].

IV группа. Гафний (IV), цирконий (IV), германий (IV) и олово (IV) в 10 и 18 М  $H_3PO_4$  волн не образуют. Свинец (IV) образует две волны в 18 М  $H_3PO_4$  с  $\varphi'_n = -0,32$  и  $\varphi''_n = -0,53$  в (см. рисунок, в).

V группа. На волне восстановления ванадия (V) наблюдается несколько пиков, волна плохо воспроизводима. Присутствие его в любых количествах искажает волну титана (IV). Пятивалентный тантал не мешает определению титана [3]. Сурьма (V) и мышьяк (V) в 10 и 18 М ортофосфорной кислоты не восстанавливаются. При полярографировании фосфорнокислого раствора висмута (V) обнаружен один пик с потенциалом  $-0,35$  в (см. рисунок, г).

VI группа. Полярографическое восстановление вольфрама (VI), урана (VI), молибдена (VI) изучено ранее [1, 5, 6]. Нами исследованы теллур (VI), хром (VI) и селен (VI). Были использованы селеновая и теллуровая кислоты и раствор хромата калия. При полярографировании шестивалентных селена и теллура на осциллограмме наблюдается несколько пиков. Волны неустойчивы. Хром (VI) восстанавливается с образованием одной волны при потенциале  $-0,6$  в (см. рисунок, з).

VIII группа. Изучены  $Co^{II}$  и  $Ni^{II}$  в 10 и 18 М растворах  $H_3PO_4$ . Волн восстановления этих элементов не наблюдалось. Двухсотпятидесятикратный избыток их не мешает полярографированию титана (IV). Поведение железа (III) на фоне фосфорных кислот изучено ранее [1].

#### Полярографическое поведение некоторых анионов

Исследовано влияние анионов:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_3^-$ , а также уксусной, винной, щавелевой и лимонной кислот. Изучение показало, что перечисленные органические кислоты не мешают определению титана (IV). Серная кислота в количествах, не превышающих 10% по объему от фосфорной кислоты, не изменяет характера восстановления титана (IV). Фтористоводородная кислота в количествах до 1% не оказывает влияния на его полярографическое поведение. Соляная и бромистоводородная кислоты искажают осциллополярограмму титана (IV). В присутствии азотной и хлорной кислот полярографическое определение его невозможно.

#### Вывод

Исследовано влияние некоторых катионов и анионов на полярографическое восстановление титана (IV) на ртутном катоде в растворах 10 и 18 М ортофосфорной кислоты. Показано, что опре-

делению титана мешают галлий (III), самарий (III), свинец (III), ванадий (V), висмут (V), теллур (VI), селен (VI), а также анions хлора, брома, фтора (в количествах, превышающих 1% от объема  $H_2PO_4$ ), анions сульфата (свыше 10%), нитрата и хлората.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Курбатов, И. С. Скорынина. Ж. анал. хим., 1962, 17, 711.
2. Д. И. Курбатов. Изв. СО АН СССР, 1958, 10, 35.
3. Д. И. Курбатов, С. А. Павлова. Физико-химические исследования соединений редких тугоплавких элементов. Тр. Ин-та химии УФАИ СССР, 1966, вып. 10, стр. 87.
4. Д. И. Курбатов, М. С. Русакова. Материалы первого Всесоюзного совещания по полярографическому анализу. Кишинев, «Штиинца», 1962, стр. 253.
5. Д. И. Курбатов, Г. А. Никитина. Химия соединений редких тугоплавких соединений. Тр. Ин-та химии УФАИ СССР, 1967, вып. 14, стр. 155.
6. Д. И. Курбатов, Э. Н. Диева. Исследование физико-химических свойств соединений редких тугоплавких элементов. Тр. Ин-та химии УФАИ СССР, 1970, вып. 17, стр. 172.

УДК 546.289.062:543.253

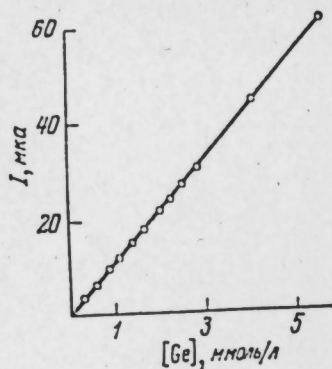
А. И. ЗЕЛЯНСКАЯ, Г. А. БАРСУКОВА

#### ЭКСТРАКЦИОННО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ГЕРМАНИЯ

Определение больших количеств германия производится главным образом химическими методами. Наибольшее распространение из них получили гравиметрический метод, основанный на осаждении германия сероводородом с последующим переведением его в окись, и титриметрический метод, заключающийся в титровании германцевой кислоты щелочью в присутствии маннита или глюкозы. Для отделения мешающих элементов в основном используют метод дистилляции тетрахлорида германия из 6 н. HCl. Титриметрический метод определения германия требует чрезвычайно тщательного отделения его от всех сопутствующих элементов и труден по проведению. В присутствии больших количеств сурьмы (III) часть ее попадает в дистиллят, вызывая повышенные результаты для германия. Кроме того, очень трудно конденсировать пары  $GeCl_4$  в количественном отношении.

Значительно более удобен и специфичен способ отделения германия, по мнению Фишера и Хааре [1], — экстракция четыреххлористым углеродом из 8—9 н. HCl. Коэффициент экстракции германия четыреххлористым углеродом из 9 н. HCl равен приблизительно 500 [2]. Кроме германия, экстрагируется трехвалентный мышьяк и осмиевая кислота. В этих условиях сурьма (III) и олово (IV) экстрагируются в незначительных количествах с коэффициентом распределения порядка  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$ , соответственно. Другим преимуществом этого метода является то, что после экстракции водой получаются слабокислые растворы германия в большом объеме. При дистилляционном методе совместно с тетрахлоридом германия летят пары соляной кислоты, которые конденсируясь образуют концентрированные солянокислые растворы в больших объемах. Дальнейшие операции с крепкими солянокислыми растворами германия могут быть дополнительными источниками в погрешности анализа вследствие летучести германия в форме тетрахлорида.

Проверку полноты отделения германия экстракцией проводили полярографическим методом. Ранее [3] нами показано, что на фоне ацетатно-боратного буфера (0,4 М  $CH_3COONa + 0,1$  М  $Na_2B_4O_7$ ) в широком интервале концентрации германия (до



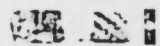
Зависимость величины предельного тока от концентрации германия в растворе 0,4 М  $\text{CH}_3\text{COONa} + 0,1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

10 ммоль/л) сохраняется прямо пропорциональная зависимость между значением предельного тока и концентрацией германия в растворе. Нами изучены условия определения больших количеств германия, включающие экстракцию германия из 8—9 н.  $\text{HCl}$  и полярографирование его на ацетатно-боратном фоне с использованием ртутно-капельного электрода.

Основная особенность экстракции больших количеств германия из концентрированных солянокислых растворов — тщательное соблюдение мер предосторожности вследствие большой летучести  $\text{GeCl}_4$  и возможных механических потерь раствора германия.

По этой причине принят следующий порядок экстракции: охлажденный анализируемый раствор германия вливали в делительную воронку, в которой уже находился охлажденный четыреххлористый углерод, лишь после этого вводили 8 н. соляную кислоту. Для очистки от эмульгированных капель водной фазы органический слой промывали 9 н. соляной кислотой. Вследствие ограниченной растворимости двуокиси германия в воде [4], экстракцию осуществляли большим объемом воды (первичная не менее 50 мл, вторичная 30).

Полярографирование германия проводили на визуальном полярографе. Внешним анодом служил насыщенный каломельный электрод. Кислород из полярографируемого раствора удаляли пропусканием водорода через раствор. Для работы использовали стандартный раствор германия с концентрацией 1 мг/мл. Прямолинейная зависимость диффузионного тока от концентрации германия в ацетатно-боратном растворе (0,4 М  $\text{CH}_3\text{COONa} + 0,1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) получена нами в области концентраций 0,276—5,52 ммоль/л при pH 7—9 (см. рисунок). Одновременно были вычислены значения константы диффузионного тока по уравнению Ильковича



$$I = 605zD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C,$$

где  $I$  — предельный ток, мкА;  $z$  — число электронов, участвующих в реакции;  $D$  — коэффициент диффузии иона в растворе, см/сек;  $m$  — количество ртути, вытекающей из капилляра, мг/сек;  $\tau$  — период капания ртути, сек;  $C$  — концентрация восстанавливающегося вещества, ммоль/л.

Капилляр, применяемый в работе, имел характеристику  $m^{2/3} \tau^{1/6}$ , равную 1,813. Полученные значения константы диффузионного тока при различной концентрации германия приведены в табл. 1,

Таблица 1

Зависимость диффузионного тока от концентрации германия

Концентрация германия, ммоль/л	$I$ дифф., мкА	Константа диффузионного тока	$-E_{1/2}, \text{ в}$
0,276	3,32	6,65	1,49
0,552	6,60	6,60	1,50
0,828	8,73	5,90	1,49
1,104	12,0	5,90	1,49
1,380	14,9	5,95	1,51
1,656	18,1	5,90	1,51
1,932	10,8	6,0	1,49
2,208	23,7	5,90	1,50
2,484	27,2	5,85	1,50
2,760	29,5	5,85	1,49
4,140	45,0	5,85	1,51
5,520	60,5	5,80	1,51

из которой видно, что в широком интервале концентрации сохраняется среднее значение константы (5,87). Потенциал полуволны германия в этих условиях практически остается постоянным (в среднем  $-1,50 \text{ в}$  относительно насыщенного каломельного электрода).

Результаты опытов с синтетическими растворами германия приведены в табл. 2. Видна хорошая сходимость между найденным и введенным количеством германия, при этом относительная ошибка определения около 1%. Следовательно, при соблюдении указанных условий экстракции обеспечивается полнота выделения германия.

Результаты определения германия в практических пробах, полученные экстракционно-полярографическим методом и титриметрическим после дистилляции германия из 6 н.  $\text{HCl}$  с последующим титрованием германовой кислоты раствором щелочи, представлены в табл. 3. Наибольшее расхождение между параллельными результатами анализов в пробах составляет 0,30% при содержании германия 3—13% и 0,80% при 13—37% Ge. Среднее расхождение

Таблица 2

Результаты определения германия в синтетических растворах

№ проб	Содержание германия, мг		Расхождение, отн. %
	добавлено	получено	
1	20,0	20,0	—
2	20,0	19,9	0,5
3	20,0	19,9	0,5
4	20,0	19,8	1,0
5	20,0	19,8	1,0
6	20,0	19,8	1,0
7	20,0	19,9	0,5
8	20,0	20,0	—
9	20,0	19,9	0,5
10	50,0	49,8	0,4
11	50,0	49,7	0,6
12	50,0	49,8	0,4
13	50,0	49,9	0,2
14	50,0	50,0	—
15	50,0	50,0	—
16	50,0	49,8	0,4

Таблица 3  
Результаты анализа германия различными методами, %

№ пробы	Найдено германия экстракционно-полярографическим методом	Среднее значение	Наибольшее отклонение от среднего значения	Найдено германия титриметрическим методом, среднее значение	Расхождение между результатами методов
1	25,80 25,68 26,00 26,00 26,00	25,89	0,21	25,81	0,08
2	26,25 26,50 26,20 26,25 26,40 26,50 26,74	26,41	0,34	26,67	0,26
3	26,35 26,00 26,25 26,00 26,20 26,08 26,25 26,00	26,14	0,21	26,10	0,04
4	28,80 28,00 29,30	28,70	0,70	28,95	0,25
5	10,40 10,70 10,10	10,40	0,30	10,30	0,10
6	33,83 33,23	33,53	0,30	33,10	0,43
7	8,20 7,80	0,80	0,20	8,20	0,20
8	3,00 3,08	3,04	0,04	3,20	0,16
9	33,53	—	—	33,20	0,33
10	33,60 35,20	34,40	0,80	34,80	0,40
11	13,10 12,90	13,0	0,10	13,25	0,15

Окончание табл. 3

№ пробы	Найдено германия экстракционно-полярографическим методом	Среднее значение	Наибольшее отклонение от среднего значения	Найдено германия титриметрическим методом, среднее значение	Расхождение между результатами методов
12	26,00 26,40 26,20	26,20	0,20	25,80	0,60
13	19,20 19,30	19,25	0,05	19,35	0,10
14	27,00 26,60 26,00	26,50	0,50	26,40	0,10

между результатами рекомендуемого и титриметрического методов 0,25%. Таким образом, экстракционно-полярографический метод может быть использован для анализа проб, содержащих десятки процентов германия.

#### Методика анализа

Навеску анализируемого вещества 0,1—0,5 г в зависимости от содержания и химического состава материала переводили в раствор обработкой смесью азотной, плавиковой и фосфорной кислот, или сплавлением перекисью натрия, или спеканием со смесью окиси или нитрата натрия [5]. После разложения пробы охлажденный раствор германия переносили в делительную воронку емкостью 0,5 л, где уже находилось 200—250 мл четыреххлористого углерода, охлажденного проточной водой. Далее добавляли также охлажденную концентрированную соляную кислоту из расчета доведения концентрации водной фазы до 8 н. HCl. Делительную воронку закрывали пробкой и смесь осторожно встряхивали. После отстаивания повторяли встряхивание трижды по 15 сек с перерывом между ними в несколько минут. По достижении полного разделения слоев в течение 10—15 мин нижний слой четыреххлористого углерода сливали во вторую делительную воронку для промывки экстракта 9 н. HCl. Далее производили реэкстракцию германия водой в два приема 50 и 30 мл воды в третьей и четвертой делительных воронках. Водные вытяжки последних собирали в мерной колбе на 200 мл. Затем повторяли экстракцию германия, для этого четыреххлористый углерод из четвертой делительной воронки переносили в первую, в которой оставался солянокислый раствор (8 н.) после первой экстракции.

Экстракцию, промывку и реэкстракцию проводили в той же последовательности, что и в первом случае. Объединенные водные вытяжки после первой и второй экстракции в мерной колбе нейтрализовали 0,1 н. NaOH по метилоранжевому до перехода окраски раствора из красной в оранжевую (рН 4—5). Далее доводили

объем раствора водой 200 мл. Брали аликвот 25 мл в мерную колбу на 50 мл, создавали среду pH 7—9 буферным раствором (0,4 М  $\text{CH}_3\text{COONa} + 0,1 \text{ М } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Затем окисляли трехвалентный мышьяк 0,01 н. раствором йода в присутствии крахмала и доводили объем до метки тем же буферным раствором. Часть раствора перенесли в электролизер и после десятиминутного продувания водорода снимали волну германия при потенциалах от  $-1,2$  до  $-1,8 \text{ в}$ .

Для уменьшения расхода четыреххлористого углерода экстракцию германия можно проводить не из всего объема раствора после разложения пробы, а из части его. Для этого анализируемый раствор после разложения пробы переводили в мерную колбу на 200 или 250 мл, доводили до метки водой и после перемешивания отбирали 20 мл аликвота для экстракции германия. Использование аликвота целесообразно не только для экономии четыреххлористого углерода, но и для устранения возможных потерь германия, так как из более разбавленных растворов германия менее вероятно улетучивание  $\text{GeCl}_4$  и его механические потери.

Следовательно, изменение условий экстракции больших количеств германия четыреххлористым углеродом из 8 н.  $\text{HCl}$  может обеспечить количественное его отделение. Полярнографическое определение германия в ацетатно-боратном растворе в сочетании с экстракцией значительно сокращает время анализа по сравнению с известными титриметрическими методами.

В заключение для оценки рекомендуемого нами экстракционно-полярнографического метода определения германия проводили статистическую обработку экспериментальных данных (см. табл. 3). Результаты математической обработки следующие:

$n$	$s$	$\alpha$	$t$	$\epsilon$
8	0,14	0,95	2,37	0,32
8	0,14	0,99	3,60	0,50

Примечание.  $n$  — число определений;  $s$  — стандартное отклонение;  $\alpha$  — доверительная вероятность;  $t$  — коэффициент Стьюдента;  $\epsilon$  — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

Таким образом, обработка результатов определения германия на основе математической статистики показала надежность и точность рекомендуемого метода анализа на германий.

## Выводы

1. Показана возможность отделения больших количеств германия методом экстракции четыреххлористым углеродом из 8 н. соляной кислоты с соблюдением определенных условий.

2. Установлена пригодность использования полярнографического метода анализа для больших концентраций германия на ацетатно-боратном буфере.

3. Проверка метода на основе математической статистики указывает на достаточную надежность и точность результатов анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Fischer, W. Haare, W. Freese, K. Hackstein. *Angew. Chem.*, 1954, 21, 6, 165.
2. W. Scheider, E. Sandell. *Microchimica Acta*, 1954, 2, 263.
3. А. И. Зелянская, Н. В. Сташкова. *Ж. анал. хим.*, 1961, 16, 4, 430.
4. Справочник химика, т. 2. Л., «Химия», 1964.
5. В. А. Назаренко, Н. В. Лебедева, Р. В. Равицкая. *Зав. лаб.*, 1958, 1, 9.

УДК 546.56.062+546.47.062:543.253

И. Е. БЫКОВ

**ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА В ШЛАКАХ**

Работу проводили в связи с необходимостью определения содержания микроэлементов в шлаках, применяемых для известкования кислых почв. Медь и цинк можно легко и быстро определить из одной навески с помощью классической полярографии [1]. Однако чувствительность метода ограничена и в сложных материалах трудно получить надежные результаты при содержании цинка менее 0,05 и меди менее 0,1%. Можно повысить чувствительность определения, применяя известные приемы отделения и концентрирования элементов, но уменьшится простота и скорость выполнения анализа. Существует другой, более прямой путь увеличения чувствительности полярографических измерений. Были сконструированы приборы [2], которые с помощью усилительных устройств способны определять значительно меньшие количества вещества, чем приборы прежних конструкций. Один из них — осциллографический полярограф использован в нашей работе.

Накоплен некоторый материал по осциллографической полярографии меди и цинка. Одни авторы [3—5] оперировали с количествами металлов, доступными для обычной полярографии, и не использовали в достаточной степени чувствительность аппаратуры, другие [6, 7] работали только с синтетическими растворами, третьи [8—10] применяли трудоемкие операции отделения и концентрирования определяемых металлов.

Наиболее близки по своей направленности к нашим задачам работы [11, 12]. П. Я. Яковлев и Р. Д. Малинина [11] нашли, что чувствительность метода по меди  $1,2 \cdot 10^{-3}$ , по цинку  $2 \cdot 10^{-4}$  г/л. Нижние пределы пропорциональности между высотой пика и концентрацией металлов несколько выше. Они приводят экспериментальные данные, относящиеся только к растворам. Трудно судить, насколько приложимы их выводы к реальным металлургическим продуктам.

О. М. Плотникова и В. И. Лысенко [12] показали применение осциллографической полярографии для ускоренного определения меди, цинка, кадмия и свинца. Они считают, что при благоприятных условиях можно определить 0,001% цинка и 0,005%

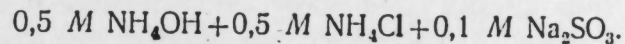
Рис. 1. Осциллографические пики при различном содержании меди.

а — нормальные, б — производные пики. Концентрация меди в 50 мл раствора, мг: 1, 4 — 0,03; 2, 5 — 0,01; 3, 6 — 0,003.



меди. Приведены результаты определения 0,01% и более меди, 0,1% и более цинка в рудах, хвостах и концентратах. Эти содержания — минимальные, непосредственно (без отделений) определявшиеся осциллографическим путем в промышленных продуктах. В шлаках медь и цинк этим способом не определялись. Изучение этой возможности — цель нашего исследования.

В работе применяли осциллографический полярограф ПО-5122. Режим работы: скорость 0,5 в/сек, задержка 2,5 сек при периоде капания 4,5 сек. Анод — насыщенный каломельный электрод. Металлы полярографировали в растворе состава



Типичные формы осциллографических полярограмм достаточно известны (см., например, [2]). Однако при малых концентрациях веществ и высокой чувствительности прибора эти формы видоизменяются — высота пика с понижением концентрации вещества уменьшается, а затем пик переходит в уступ (рис. 1). Уступы могут быть как на нисходящей, так и на восходящей ветвях кривых, что в значительной степени зависит от начального напряжения (рис. 2). Производные пики более четки и наглядны, чем нормальные, но при низкой концентрации металлов часто несимметричны и даже переходят в подъемы с уступообразными площадками, напоминающими обычные полярографические волны (см. рис. 1). Дальнейшее увеличение чувствительности прибора не исправляет формы кривых. Непостоянство формы кривых — один из важнейших факторов, определяющих чувствительность методики. При работе с медью влияние этого фактора проявляется заметнее, чем с цинком. Катодный пик цинка более четок, меньше

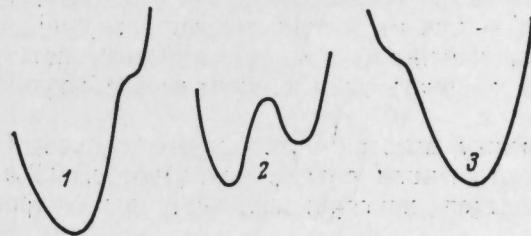


Рис. 2. Влияние начального напряжения на пик меди.

Начальное напряжение: -0,2 (1); 0,3 (2); -0,4 в (3).



зависит от начального напряжения и благодаря двухэлектронному восстановлению относительно более высок, чем пик меди.

Зато в случае цинка приходится серьезно считаться с влиянием другого фактора — загрязненности посуды и реактивов. Количество меди, накапливающееся в ходе холостого опыта, с трудом обнаруживается осциллографическим полярографом и не поддается количественной оценке. В препаратах хлорного железа, которое иногда прибавляют к стандартному раствору меди для того, чтобы приблизить его к составу раствора, полученного после разложения пробы, имеется медь. Хлорное железо содержит следовое количество цинка, но очень заметное количество никеля, ухудшающего условия полярографического определения цинка. Цинк содержится в некоторых распространенных сортах лабораторного стекла. При стоянии аммиачных растворов в стеклянной посуде содержание цинка увеличивается. Можно значительно обогатить анализируемые растворы цинком, добавляя плавиковую кислоту при разложении проб в стекле. Это часто применяется на практике.

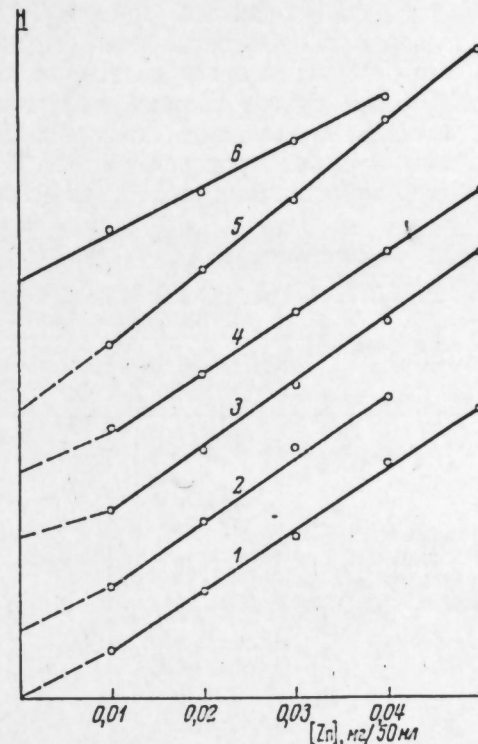
Таким образом, нижний предел анализируемых концентраций металлов лимитируется не столько чувствительностью аппаратуры, сколько другими факторами: в случае меди — легкостью, с которой пик изменяет свою форму при малой концентрации металла, в случае цинка — наличием загрязнений в посуде и реактивах. Нижний предел концентрации меди, регистрируемый прибором, около 0,5 мг в 1 л, цинка — вдвое-втрое меньше (при такой концентрации высота пика цинка соизмерима с высотой в холостом опыте).

Если максимумы кривых и минимумы на их восходящих и нисходящих ветвях выражены нечетко (см. рис. 1, 2), точное измерение высоты пика, а следовательно, и концентрации металла в растворе затруднительно. Затруднения возрастают с увеличением крутизны нижней или верхней площадок. В таких случаях не удастся использовать лимб «измерение тока» или графический способ измерения. Если в одной серии кривых наблюдаются как ясно выраженные пики, так и уступообразные площадки, результаты измерений несопоставимы. Мы сравнивали различные способы измерения высоты пиков. В пределах применимости любой из них удовлетворителен. Способ 4 допустим при отсутствии веществ, восстанавливающихся в области ближайших более положительных потенциалов, способ 5 — при отсутствии веществ, восстанавливающихся в области ближайших более отрицательных потенциалов (рис. 3). Нельзя сравнивать данные, полученные различными способами.

Пропорциональность между высотой цинка и его концентрацией в растворе наблюдается начиная с содержания металла 0,2 мг в 1 л. У меди нижний предел пропорциональности вдвое-втрое больше.

Рис. 3. Зависимость между концентрацией цинка в растворе (50 мл) и высотой пика  $H$  при различных способах измерения.

1, 2 — нормальные пики;  
3—6 — производные пики.  
Способ измерения: 1 — по разности между линией, проведенной через левую площадку, и вершиной пика; 2 — при помощи лимба «измерение тока»; 3—6 — по разности (3 — между касательной, проведенной через начало и конец пика, и его вершиной, 4 — между касательной к началу пика и его вершиной, 5 — между вершиной пика и касательной к его концу, 6 — между вершиной пика и нулевой линией разветки).



Анализ шлаков проводили следующим образом. Навеску 0,2 г тонко измельченного шлака помещали в стакан на 100 мл и смачивали водой. В стакан приливали 5 мл соляной и три капли плавиковой кислот. Смесь нагревали до удаления большей ее части, и после разложения шлака железо окисляли азотной кислотой и содержимое стакана выпаривали досуха. Азотную кислоту удаляли путем двукратного выпаривания с избытком соляной кислоты досуха. Сухой остаток смачивали 1 мл соляной кислоты и приливали в стакан 10 мл насыщенного раствора хлористого аммония. После растворения солей в растворе вносили 15 мл концентрированного раствора аммиака и сернистокислый натрий. Раствор с осадком переносили в мерную колбу на 50 мл и после охлаждения до комнатной температуры доводили водой до метки. Перемешанный и отстоявшийся раствор наливали в электролизер и полярографировали. Пик меди снимали при начальном напряжении —0,1 или —0,2 в, цинка при начальном напряжении —1,0 в.

При разложении в платиновых чашках количество плавиковой кислоты можно увеличить, а окисление железа азотной кислотой проводить либо после полного удаления соляной и плавиковой кислот путем выпаривания с серной, либо после переноса раствора из платины в стекло. При работе с легкорастворимыми шлаками добавка плавиковой кислоты излишня. При разложении некоторых

труднорастворимых шлаков необходимо доплавливать остаток, не растворившийся в кислотах. Во всех случаях необходим холостой опыт. Перерыв в проведении начатого анализа на продолжительное время безопаснее всего делать, оставляя анализируемый материал в форме сухого остатка, получающегося по ходу работы.

Предлагаемая методика осциллополюрографического определения меди и цинка проверена на пробах шлаков и некоторых других металлургических продуктов (см. таблицу).

**Результаты определения меди и цинка в шлаках**

Стандартный образец, материал	Содержание меди, %		Найдено цинка осциллополюрографически, %
	найденно колориметрически	найденно осциллополюрографически	
235, агломерат . .	0,044	0,048	0,174
17-н, чугун литейный . . . . .	0,088	0,092	0,016
К-856, шлак мар- теновский . . . . .	—	0,006; 0,007	0,004; 0,004
Шлак эксперимен- тальный . . . . .	—	0,011; 0,009	0,017; 0,018
То же	0,028; 0,030; 0,028; 0,026	0,032; 0,035; 0,033; 0,030; 0,027; 0,026	0,008; 0,007; 0,011; 0,013; 0,013
»	0,042; 0,042	0,047; 0,048	0,026; 0,023; 0,022
»	0,017; 0,017; 0,010; 0,010	0,019; 0,018; 0,010; 0,010	0,005; 0,006; 0,005; 0,007
Добавлены к на- веске шлака ко- личества меди и цинка, соответст- вующие 0,025% .	—	0,028	0,023
То же	—	0,022	0,025

Примечание. В стандартном образце 17-н (чугун литейный) по паспорту меди содержится 0,09, а цинка 0,185%.

Результаты по меди, полученные осциллополюрографически, сравнены с колориметрическими данными, полученными по следующей прописи. Навески шлака по 0,2 г обрабатывали царской водкой с добавкой нескольких капель плавиковой кислоты. Полученные растворы выпаривали до сиропообразного состояния и приливали к ним по 5—7 мл воды, 10 мл 20%-ного раствора лимоннокислого аммония, 1 каплю 0,1%-ного крезолтрота, аммиак до щелочной реакции. Затем приливали по 15 мл 4%-ного раствора комплексона III и аммиак до щелочной реакции (рН 8,5). Желателен контроль индикаторной бумагой. После этого к растворам

прибавляли по 10 мл 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбаминно-вокислого натрия. После добавки каждого реактива растворы перемешивали. Затем их поочередно переносили в делительную воронку на 100 мл и прибавляли 15 мл четыреххлористого углерода и содержимое встряхивали в течение 2 мин. Экстракт сливали и проводили повторную экстракцию 10 мл растворителя. Экстракты соединяли и колориметрировали на приборе ФЭК-Н-57 с синим светофильтром. Одновременно проводили холостой опыт.

Данные приведенной таблицы свидетельствуют об удовлетворительном соответствии результатов, полученных обоими сравниваемыми методами, и о пригодности последних для анализа шлаков.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. С. Ю. Файнберг, Н. А. Филиппова. Анализ руд цветных металлов. М., Госметаллургиздат, 1963.
2. С. Б. Цфасман. Электронные полярографы. М., Госметаллургиздат, 1960.
3. А. А. Габович. Труды Кишин. сельскохозяй. ин-та, 1962, 26, 103.
4. I. Doležal, V. Gladyshev. Chem. zvesty, 1962, 14, 4-5, 289.
5. М. Ф. Повхан. Роль удобрений и других факторов в повышении продуктивности растений. Киев, «Урожай», 1965 (статья в сборнике).
6. Л. А. Альбота, Е. Т. Чикризова. Изв. АН Молд. ССР; 1962, 10, 55.
7. J. Chadwick W., M. A. Santa Ana V., G. Donoso N. J. Electroanal. Chem., 1966, 12, 2, 151.
8. Я. П. Гохштейн, М. П. Волынец, В. Д. Юханова. Труд комиссии по анал. химии, 1960, 12, 5.
9. A. G. C. Morris. Analyst, 1962, 87, 1035, 478.
10. П. Н. Коваленко, М. М. Евстифеев. Применение полярографии и амперометрии при контроле качества материалов, 1964, вып. 2, стр. 25.
11. П. Я. Яковлев, Р. Д. Малинина. Труды ЦНИИЧМ, 1964, вып. 37, стр. 14.
12. О. М. Плотникова, В. И. Лысенко. Труды ВНИИЦветмет, 1965, вып. 9, стр. 69.



УДК 541.135.5:546.16

Л. И. МАНАКОВА, В. Г. БАМБУРОВ, А. П. СИВОПЛЯС

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФТОРИДНОГО МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОДА

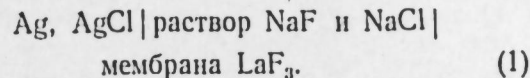
Определение концентрации фторид-ионов представляет трудную аналитическую задачу. Существующие методы обладают рядом недостатков: плохой воспроизводимостью, длительностью выполнения анализа. Аналитическая химия фтора продвинулась вперед в связи с созданием мембранного электрода из фторида лантана, обратимого к фторид-ионам в широком интервале концентраций.

Фторидный мембранный электрод создан Франтом и Россом [1]. Он состоит из пластинки монокристалла фторида лантана толщиной 1—2 мм, которая приклеивается эпоксидной смолой к хлорвиниловой трубке. Трубка заполняется раствором хлорида и фторида натрия определенной концентрации. Фторидный электрод чувствителен к фторид-ионам в диапазоне концентраций —  $10^{-1}$ — $10^{-5}$  г-ион/л, а также избирателен в присутствии хлорид-, сульфат-, нитрат-ионов. В работе [1] показана также возможность работы электрода в кислых растворах. Более подробное изучение поведения фторидного мембранного электрода в хлоридной среде проведено Месмером [2], а в сильноокислых средах — Вандерборгом [3].

Ряд исследователей изучали фторидные комплексы с помощью фторидного мембранного электрода. Определены константы устойчивости тория, урана [4], олова [5], алюминия [6] с фторид-ионами. В работе [7] применен фторидный электрод для определения констант ассоциации металлов с фторид-ионами. Линган [8] использовал его для определения конечной точки титрования тория, лантана, кальция и доказал, что ацетат- и фосфат-ионы не влияют на работу электрода.

В настоящей работе сообщены результаты исследования работы фторидного электрода, созданного методом горячего прессования фторида лантана с добавкой дифторида европия. Мембрана электрода, представляющая собой пластинку толщиной 1,5—2 мм и диаметром 10 мм, крепится к корпусу электрода — трубке из фторопласта посредством фторопластовой гайки (рис. 1). Трубка заполняется смесью 0,1 н. растворов фторида и хлорида натрия.

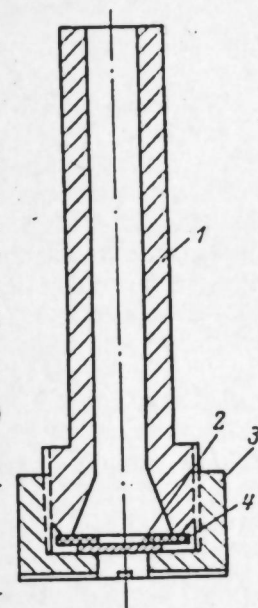
Контакт осуществляется посредством серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра. Электрод может быть описан:



Как показано ранее [9], потенциал возникает только на поверхности мембраны электрода, а средняя часть мембраны участвует в электрической видимости. Таким образом, потенциал фторидного мембранного электрода можно записать в виде

$$E = e_{\text{const}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[F^-]_{\text{внутр}}}{[F^-]_{\text{внеш}}} \quad (2)$$

Рис. 1. Фторидный мембранный электрод. 1 — корпус электрода; 2 — мембрана из фторида лантана; 3 — гайка; 4 — резиновая прокладка.



Концентрация фторид-ионов во внутреннем растворе постоянна, поэтому уравнение (2) можно представить в виде

$$E = E_{\text{const}} - \frac{RT}{F} \ln [F^-]_{\text{внеш}} \quad (3)$$

Величина  $E_{\text{const}}$  в уравнении (3) зависит от выбора электрода сравнения, а также от концентрации фторид-ионов во внутреннем растворе;  $R$ ,  $T$  и  $F$  — обычные термодинамические величины, входящие в уравнение Нернста. Из уравнения (3) следует, что потенциал фторидного мембранного электрода определяется концентрацией фторид-ионов во внешнем, т. е. испытуемом растворе.

Измерения проводили с помощью высокоомного потенциометра Р-307. В качестве сравнения взят насыщенный каломельный электрод.

Электрод, содержащий мембрану из чистого фторида лантана, обладает крайне низкой чувствительностью к фторид-ионам. Зависимость чувствительности фторидного электрода от количества введенного ди-

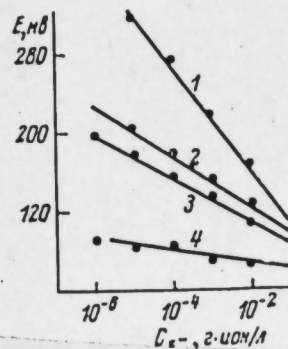


Рис. 2. Электродные функции фторидного мембранного электрода в зависимости от количества добавленного дифторида европия.  $\text{EuF}_2$ , мол. %: 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,01; 4 — отсутствует.

фторида европия показана на рис. 2. Видно, что электродная функция поликристаллического фторидного мембранного электрода имеет тангенс угла наклона, равный  $59 \text{ мВ}$ , при содержании  $0,05 \text{ мол.}\%$   $\text{EuF}_2$  в исходной шихте. Электрод удовлетворяет уравнению Нернста в области концентраций фторид-ионов  $10^{-1}$ — $10^{-6} \text{ г.ион/л.}$

Важной величиной, характеризующей работу мембранного электрода в присутствии посторонних ионов, является константа селективности электрода  $K_{\text{сел}}$ . Она может быть рассчитана или определена экспериментально путем измерения э. д. с. в растворе, содержащем как ионы, к которым электрод обратим, так и ионы, по отношению к которым устанавливается селективность электрода [9].

Найденные опытным путем величины отрицательных логарифмов констант селективности фторидного электрода в присутствии нитрат-, хлорид-, сульфат- и перхлорат-ионов по методу, описанному Пунгором [10], представлены в таблице. Видно, что электрод обладает хорошей избирательностью в присутствии тысячекратного избытка их.

Значения констант селективности фторидного мембранного электрода по отношению к нитрат-, хлорид-, перхлорат- и сульфат-ионам

$\text{NO}_3^-$			$\text{Cl}^-$			$\text{ClO}_4^-$			$\text{SO}_4^{2-}$		
$C_{\text{F}^-}$	$C_{\text{NO}_3^-}$	$-\lg K_{\text{сел}}$	$C_{\text{F}^-}$	$C_{\text{Cl}^-}$	$-\lg K_{\text{сел}}$	$C_{\text{F}^-}$	$C_{\text{ClO}_4^-}$	$-\lg K_{\text{сел}}$	$C_{\text{F}^-}$	$C_{\text{SO}_4^{2-}}$	$-\lg K_{\text{сел}}$
г.ион/л			г.ион/л			г.ион/л			г.ион/л		
$10^{-6}$	$10^{-3}$	3,0	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-3}$	2,7	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$10^{-3}$	2,2	$10^{-5}$	$10^{-2}$	3,0
$5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-2}$	3,3	$10^{-5}$	$10^{-2}$	3,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$10^{-2}$	2,7	$10^{-4}$	$10^{-1}$	3,0
$7,9 \times 10^{-5}$	$10^{-1}$	3,1	$4 \cdot 10^{-5}$	$10^{-1}$	3,4	$10^{-4}$	$10^{-1}$	3,0	—	—	—

Изучено также поведение фторидного мембранного электрода в водно-органических средах. В качестве органического компонента взяты этанол, метанол, ацетон и диоксан. Электродная характеристика фторидного поликристаллического электрода и в этом случае имеет наклон ( $59 \text{ мВ}$ ). Таким образом, применение описанного электрода вполне возможно.

Из приведенного исследования можно заключить, что поликристаллическая мембрана обладает такой же чувствительностью и селективностью, как и пластинка из монокристалла, однако способ изготовления поликристалла проще и доступнее. Мембрана обладает значительной механической прочностью и не требует специальной обработки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Frant, J. W. Ross. Science, 1966, 154, 1553.
2. R. E. Mesmer. Anal. Chem., 1968, 40, 445.
3. N. E. Vanderborg. Talanta, 1968, 15, 1009.
4. B. Norén. Acta Chem. Scand., 1969, 23, 931.
5. F. M. Hall, S. J. Slater. Austral. J. Chem., 1968, 21, 2663.
6. E. W. Baumann. J. Inorgan. Nucl. Chem., 1969, 31, 3155.
7. A. Aziz, S. J. Lyle. Analyt. Chim. Acta, 1969, 47, 49.
8. J. J. Lingane. Anal. Chem., 1967, 39, 881; 1968, 40, 935.
9. Э. Пунгор. Ж. анал. хим., 1970, 25, 1182.
10. E. Pungor. Anal. Chem., 1967, 39, 13, 29A.

УДК 546.623.062:543.257.1

А. И. ЗЕЛЯНСКАЯ, Э. А. СТЕБЕРКЛИС

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Определение алюминия в шлаках, рудах, агломератах, содержащих, кроме основных компонентов, окислы хрома, титана и ванадия, вызывает большие трудности. С целью облегчения и ускорения определения алюминия в продуктах сложного химического состава проверена возможность применения потенциометрического титрования раствором фторида натрия. Титрование проводили с применением биметаллической пары электродов алюминий—нихром [1]. Металлический алюминий как индикаторный электрод весьма чувствителен к ионам фтора. Это свойство электрода позволяет осуществить прямое некомпенсационное титрование алюминия раствором фторида натрия в забуференной соляно-ацетатной среде при  $\text{pH} \sim 5$  [2]. В указанных условиях титрованию алюминия, по данным [3—5], не мешают ионы  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Zn}^{II}$ ,  $\text{Mn}^{II}$ ,  $\text{W}^{VI}$ ,  $\text{Co}^{II}$ ,  $\text{Cd}^{II}$ ,  $\text{Mo}^{III,IV,V}$  и некоторые другие. Однако в литературе недостаточно освещен вопрос о возможности потенциометрического титрования алюминия в присутствии различных концентраций ионов ванадия, хрома, титана, кальция и фосфора. Поэтому нами исследовано влияние указанных элементов на титрование алюминия фторидом натрия на синтетических растворах и на стандартных образцах с различным их содержанием.

Опыты показали, что этим методом можно определять алюминий в присутствии ионов  $\text{V}^{III,IV}$ ,  $\text{Cr}^{III}$ ,  $\text{Ti}^{III}$ ,  $\text{Ca}^{II}$  и  $\text{P}^V$  до определенной концентрации в титруемом растворе. По отдельности введенные в анализируемый раствор ванадий, хром или титан не мешают титрованию алюминия, если концентрация каждого в 100 мл анализируемого раствора не превышает 30—35 мг. При одновременном присутствии этих трех элементов в титруемом растворе общее содержание не должно превышать 30—35 мг. При этом не имеет значения, какой из трех элементов (V, Ti, Cr) введен в раствор в большем или меньшем количестве, важно, чтобы сумма их концентраций не превышала 35 мг в 100 мл титруемого раствора. Это обстоятельство объясняется, по-видимому, сходством свойств фторкомплексов трехвалентных металлов титана, хрома и ванадия, имеющих достаточно близкие между собой значения констант диссоциаций [6]. Поэтому мешающее влияние ионов титана (III),

хрома (III) и ванадия (III) проявляется при титровании алюминия раствором фторида натрия примерно в одинаковой степени. Алюминий можно титровать в присутствии до 60 мг кальция без погрешностей. Присутствие в растворе ионов фосфорной кислоты не влияет на результаты титрования алюминия, если концентрация не превышает 20 мг фосфора в 100 мл анализируемого раствора. Однако при одновременном присутствии ванадия, хрома, титана и кальция допустимая концентрация фосфора не должна превышать 4 мг.

Ионы меди в соляно-ацетатном растворе восстанавливаются на алюминиевом электроде до металла, покрывая поверхность металлической пленкой меди и делая электрод малочувствительным к ионам фтора. В случае небольшого содержания рекомендуется удалять медь из раствора цементацией на металлическом цинке.

Определение алюминия потенциометрическим методом можно проводить из отдельной навески или из полуторных окислов в ходе полного анализа.

## Методика анализа

Навеску пробы 0,25—0,5 г (в зависимости от содержания алюминия, а также хрома, ванадия и титана) полностью переводили в раствор путем разложения в соответствующих кислотах или сплавлением с подходящим плавнем. В растворе алюминий осаждали аммиаком и фильтровали сумму полуторных окислов. Промытый осадок растворяли в 25—30 мл соляной кислоты (1 : 1). Далее в этом растворе вели восстановление ионов железа (III), титана (IV), ванадия (V) и других элементов до низших валентностей металлическим цинком. В раствор вносили 8—10 крупинок гранулированного цинка и вели восстановление при нагревании в течение 5—7 мин до исчезновения желтой окраски раствора. При этой операции одновременно выделялись малые количества меди. Избыток металлического цинка быстро отфильтровывали через вату на воронке. Стакан с остатком цинка отмывали в три приема 30 мл 1%-ной соляной кислоты, а затем три раза водой.

Полученный фильтрат нейтрализовали аммиаком (1 : 1) до появления муты, которую растворяли в нескольких каплях соляной кислоты. Затем прибавляли 3 мл соляной кислоты (1 : 1), 10—15 г соли хлористого натрия и 20—25 мл 50%-ного раствора ацетата натрия. Общий объем доводили водой приблизительно до 100 мл. Раствор при такой подготовке имеет pH около 5. В стакан с анализируемым раствором погружали электроды на глубину 1—2 см (расстояние между электродами 5 см). Включали мешалку и титровали 0,25 M раствором фторида натрия до резкого отклонения стрелки гальванометра. Титр раствора фторида натрия устанавливали потенциометрически в тех же условиях по эталонному

раствору хлористого алюминия, приготовленного из металлического алюминия (стандартный образец № 74-а).

Проверку потенциметрического метода определения алюминия проводили на различных стандартных образцах руд, агломератов и шлаков. В отдельных случаях к навеске образцов добавляли типовые растворы титана, ванадия или хрома с целью повышения их содержания в анализируемом растворе.

Результаты определения алюминия в стандартных образцах приведены в таблице. Видно, что результаты определения алюминия, полученные потенциметрическим методом, удовлетворительно согласуются с данными паспорта.

Результаты определения алюминия

Стандартный образец	Добавлено к навеске стандартного образца, мг			Содержание $Al_2O_3$ по паспорту стандартного образца, %	Найдено $Al_2O_3$ методом потенциметрического титрования, %
	Cr	V	Ti		
79-а, доменный шлак . . . . .	—	—	—	6,44	6,37; 6,40; 6,41; 6,45; 6,30
То же . . . . .	35	—	—	6,44	6,44; 6,44
» . . . . .	—	—	35	6,44	6,48; 6,44
» . . . . .	—	25	—	6,44	6,40; 6,49
80-б, мартеновский шлак . . . . .	—	—	—	3,01	2,98; 3,09; 3,00; 3,04; 3,06
То же . . . . .	35	—	—	3,01	3,01; 3,04
» . . . . .	—	—	35	3,01	3,01; 3,01; 3,01
» . . . . .	—	25	—	3,01	3,00; 3,00
267, доменный шлак . . . . .	—	—	—	15,53	15,48; 15,50; 15,52; 15,51
190, боксит . . . . .	—	—	—	54,50	54,60; 54,80
55-а, шамотовый кирпич . . . . .	—	—	—	34,0	33,81; 33,62; 33,64
4-б, железная руда . . . . .	—	—	—	4,22	4,22; 4,23; 4,18; 4,22; 4,12
241, офлюсованный агломерат . . . . .	—	—	—	3,07	2,98; 3,01
235, агломерат железорудный . . . . .	—	—	—	2,75	2,77; 2,79
60-а, офлюсованный доломит . . . . .	—	—	—	1,03	1,05; 1,05

### Вывод

Прямое потенциметрическое титрование алюминия раствором фторида натрия с биметаллической парой электродов алюминий—никром применимо к разнообразным продуктам без предварительного отделения хрома, ванадия, титана, если их концентрация в 100 мл титруемого раствора не превышает 30—35 мг.

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Чирков. Зав. лаб., 1948, 17, 7, 783.
2. В. И. Курбатова, С. К. Чирков. Бюллетень научно-технической информации № 2, 1953 (УНИИЧМ), стр. 129.
3. С. К. Чирков, В. И. Курбатова. Там же, стр. 137.
4. М. В. Буданова, Р. С. Володарская. Зав. лаб., 1953, 19, 2, 157.
5. А. А. Горелова, Л. Я. Поляк. Там же, 1959, 25, 3, 285.
6. И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.

УДК 543.257.1:546.621.062

А. И. ЗЕЛЯНСКАЯ, З. А. СТЕБЕРКЛИС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ФЕРРОСПЛАВАХ  
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение алюминия в сплавах сложного состава, в особенности в присутствии хрома, титана, ванадия и ниобия, представляет трудную задачу. Объясняется это тем, что обычные методы определения алюминия (осаждение в виде гидроокиси, фосфата, оксихинолята, колориметрическое определение при помощи алюминона и др.) неприменимы в присутствии многих элементов, входящих в состав сплавов. Это вызывает необходимость предварительного отделения алюминия со сложными и длительными операциями. Методика определения алюминия в ферротитане и других ферросплавах криолитовым методом разработана Е. Ф. Пеньковой и П. Я. Яковлевым [1]. По этой методике определение алюминия после отделения его в виде криолита можно закончить весовым или объемным оксихинолиновым методом.

Результаты определения алюминия, %

Стандартный образец	Содержание алюминия по паспорту	Найдено алюминия	Содержание мешающего компонента
222, ферротитан . . . . .	8,03	7,88; 8,25	Ti 26,18
50, то же . . . . .	5,37	5,28; 5,10	Ti 20,75
162, ферронниобий . . . . .	3,34	3,30; 3,20	Nb 48,47
189, хром металлический . . . . .	0,23	0,22; 0,22; 0,22	Cr 98,25
291, то же . . . . .	0,49	0,52; 0,52; 0,52	Cr 98,25

Примечание. В стандартный образец № 77 (феррованадий) добавляли 20 мг алюминия. Было найдено также 20 мг Al.

Цель настоящей работы — разработка метода быстрого определения алюминия в ферросплавах. Для этого был использован криолитовый метод отделения алюминия [1, 2] и потенциометрический метод титрования его фторидом натрия [3]. Опыты по определению алюминия в сплавах, содержащих ниобий, титан, ванадий, хром, проводили на стандартных образцах ферросплавов. В отдельных случаях к навеске ферросплава добавляли определенное количество алюминия. Приводим данные определения алюминия в различных сплавах (см. таблицу).

## Определение алюминия в ферротитане, феррованадии, феррохроме и металлическом хроме

Навеску пробы 0,25—0,5 г (в зависимости от содержания алюминия) растворяли при умеренном нагревании в 30 мл серной кислоты (1 : 4) в стакане емкостью 400 мл. Охлажденный раствор нейтрализовали аммиаком до начала выпадения гидратов, которые растворяли в нескольких каплях серной кислоты (уд. вес. 1,84), добавляя избыток ее (5—7 капель). К полученной слабокислой жидкости приливали 25 мл смешанного комплексообразующего реагента (смесь равных объемов насыщенного щавелевокислого аммония и 40%-ного раствора лимоннокислого аммония) и 40 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия. Через 20 мин выпавший, иногда незаметный на глаз осадок криолита отфильтровывали через два плотных фильтра, которые затем промывали 3—4 раза 0,5%-ным раствором фторида натрия. Фильтр с осадком переносили в платиновую чашку, обугливали и прокаливали при 700° С. Прокаленный осадок в чашке обрабатывали 3—5 мл серной кислоты (уд. вес. 1,84), упаривали до удаления SO<sub>2</sub>. Остаток в чашке растворяли в 25—30 мл соляной кислоты (1 : 1). Раствор переносили в стакан емкостью 300—400 мл, обмывая стенки стакана небольшими порциями воды.

Далее готовили раствор для титрования алюминия потенциометрическим методом. В стакан с раствором вводили 4—6 крупинок гранулированного цинка для восстановления трехвалентного железа до двухвалентного состояния (так как иногда небольшие количества железа сосаждаются с криолитом). Избыток цинка отфильтровывали через вату. Стенки стакана, остаток цинка и вату на воронке трижды обмывали по 10 мл разбавленной соляной кислотой (~1%) и 2—3 раза небольшим количеством воды. Полученный фильтрат нейтрализовали аммиаком (1 : 1) до появления мути, которую растворяли в нескольких каплях соляной кислоты. Затем к раствору добавляли 3 мл соляной кислоты (1 : 1), 10—15 г соли хлористого натрия и 20—25 мл раствора ацетата натрия. Объем доводили водой приблизительно до 100 мл. При этом рН раствора около 5. Стакан с раствором ставили на плато магнитной мешалки, погружали электроды на 1—2 см, включали мешалку и титровали 0,25 М раствором фторида натрия до резкого отклонения стрелки гальванометра. Титр раствора фторида натрия устанавливали потенциометрическим методом в тех же условиях по эталонному раствору хлористого алюминия, приготовленному из металлического алюминия (стандартный образец № 74-а).

## Определение алюминия в ферронниобии

Навеску пробы 0,25—0,5 г (в зависимости от содержания алюминия) помещали в платиновую чашку, смачивали 3 мл воды и осторожно приливали 8 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты.

По прекращении бурной реакции приливали по каплям азотную кислоту (уд. вес. 1,40) до полного растворения пробы, а затем 8 мл серной кислоты (уд. вес. 1,84) и упаривали до густых паров  $\text{SO}_2$ . Содержимое чашки охлаждали, приливали 30 мл раствора смеси комплексообразующих веществ (смесь равных объемов насыщенного щавелевокислого аммония и 40%-ного раствора лимонно-кислого аммония) и растворяли соли при нагревании. Прозрачный раствор переливали в стакан емкостью 400 мл. Холодный раствор нейтрализовали аммиаком в присутствии пяти капель метилкрасного или метилоранжа до перехода в желтую окраску. Раствор охлаждали, прибавляли такое же количество индикатора и подкисляли серной кислотой до розовой окраски, после чего прибавляли еще 8 капель серной кислоты. К слабокислому раствору приливали 60 мл 3,5%-ного фторида натрия и через 20 мин отфильтровывали осадок криолита через два плотных складчатых фильтра. Затем поступали, как описано выше при потенциметрическом определении алюминия в ферротитане.

### Вывод

В результате проведенных опытов установлена возможность быстрого определения алюминия потенциметрическим методом в ферросплавах с предварительным отделением его в виде криолита.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Панькова, П. Я. Яковлев. Зав. лаб., 1952, 6, 655.
2. И. В. Тананаев, П. Я. Яковлев. Там же, 1950, 10, 1155.
3. А. А. Горелова, Л. Я. Поляк. Там же, 1959, 3, 285.

УДК 543.257.1:546.823

Н. В. БАУСОВА, Л. И. МАНАКОВА

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В ПРИСУТСТВИИ ИНОБИЯ

Определение тугоплавких металлов в промышленных и природных объектах, особенно при совместном присутствии, представляет сложную аналитическую задачу. Достаточно сказать, что в литературе не описано пока ни одного объемного метода определения тантала и некоторых других тугоплавких элементов. В работе А. П. Крешкова с сотрудниками<sup>1</sup> представлены кривые потенциметрического титрования безводных продуктов фторирования тантала, инобия, титана в среде метилэтилкетона, однако на практике чаще приходится иметь дело с растворами комплексных фторидов тугоплавких металлов.

Предварительно проведенное нами потенциметрическое титрование растворов комплексных фторидов тугоплавких металлов в среде уксусной кислоты показало, что наибольший скачок потенциала дает фтортанталовая кислота. Целью настоящего исследования является изучение возможности количественного определения тантала из его плавиковокислого раствора в уксуснокислой среде, а также определения тантала в присутствии инобия.

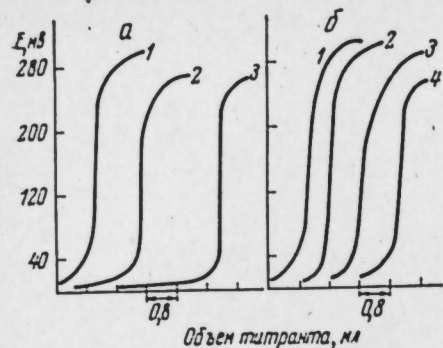
Титрование проводили на ламповом рН-метре ЛПМ-60М со стеклянным электродом. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный в уксусной кислоте каломельный электрод. Титрантом служил 0,1н. раствор ацетата натрия в уксусной кислоте. Уксуснокислые растворы ацетатов щелочных металлов обладают основными свойствами и по силе не уступают спиртовым растворам щелочей<sup>2</sup>. Было установлено, что наличие воды в титруемом растворе снижает скачок потенциала, поэтому к раствору комплексного фторида в уксусной кислоте добавляли уксусный ангидрид.

Практически титрование проводили следующим образом. Для титрования отбирали аликвотную часть плавиковокислого раствора тантала и в платиновой чашке упаривали на водяной бане до объема 1—2 мл. Этот раствор смывали уксусной кислотой

<sup>1</sup> А. П. Крешков, В. А. Дроздов, Е. Г. Власова, С. В. Власов, Ю. А. Буслаев. Атомная энергия, 1961, 11, 553.

<sup>2</sup> А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных средах. М., «Химия», 1967.





Кривые потенциометрического титрования фторида тантала в среде уксусной кислоты в зависимости от содержания тантала (а) и потенциометрического титрования тантала в присутствии ниобия (б).  
 а: 1 — 4,16; 2 — 8,3; 3 — 12,4 мг Та.  
 б — соотношение тантала и ниобия: 1 — 1 : 0; 2 — 1 : 1; 3 — 2 : 1; 4 — 1 : 2.

(30—40 мл) в сосуд для титрования и добавляли 5—6 мл уксусного ангидрида для связывания воды. Полученный раствор титровали 0,1 н. раствором ацетата натрия в уксусной кислоте при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

Титр раствора ацетата натрия по танталу устанавливали путем титрования стандартного плавиковокислого раствора тантала 0,1 н. раствором ацетата натрия. Кривые потенциометрического титрования плавиковокислого раствора тантала в среде уксусной кислоты представлены на рисунке. Видно, что точка эквивалентности на кривой титрования находится в пропорциональной зависимости от количества введенного тантала.

Так как кривая потенциометрического титрования фториниобиевой кислоты в уксуснокислой среде имеет очень незначительный скачок потенциала, представляло интерес изучить поведение плавиковокислого раствора тантала в присутствии ниобия в указанных выше условиях. Как показали опыты по титрованию искусственных смесей этих элементов, ниобий не мешает определению тантала. Кривые потенциометрического титрования смесей с различным соотношением тантала и ниобия подтверждают этот вывод (см. рисунок, б).

Относительная ошибка определения не превышает 1,5%. Весь анализ, включая подготовительные операции, занимает 30 мин.

УДК 543.257.1:546.623.062

З. А. СТЕБЕРКЛИС

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИД АЛЮМИНИЯ В ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ И В ШЛАКАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЯТИОКСИДА ВАНАДИЯ И ДВУОКСИДА ТИТАНА

Для быстрого определения алюминия все большего внимания заслуживает потенциометрический метод титрования алюминия фторидом натрия. Однако при высоких содержаниях в пробе титана и ванадия алюминий предварительно должен быть отделен. Наиболее применим так называемый купфероновый метод отделения алюминия. Этот метод хорош, но длителен. И. В. Тананаев и Ш. Т. Талипов [1] предложили в качестве осадителя для алюминия фторид натрия. Они показали, что в присутствии избытка осадителя растворимость криолита в воде снижается до чрезвычайно низких пределов. В процессе образования криолита обычно наблюдается частичное соосаждение посторонних ионов. Поэтому окончание определения алюминия весовым методом требует пересаждения криолита или осаждения алюминия при помощи оксихинолина после растворения осадка криолита в борно-солянокислой смеси [2]. Эти операции удлиняют время анализа, а иногда приводят к дополнительным ошибкам.

Целью данной работы было отделение алюминия в виде криолита и определение его потенциометрическим методом. Небольшие количества многих элементов, адсорбированные осадком криолита, не мешают титрованию алюминия фторидом натрия. Осадок криолита растворяли серной кислотой до появления густых паров  $SO_3$ , чтобы полностью удалить ионы фтора. Затем остаток растворяли в разбавленной соляной кислоте и оттитровывали алюминий потенциометрическим методом раствором фторида натрия [3]. Методика проверена на стандартных образцах, содержащих большое количество титана и ванадия. Результаты анализа стандартных образцов следующие, %:

	содержание*	$Al_2O_3$	$TiO_2$
		найдено	
154, титановый концентрат . . . . .	2,82	2,70; 2,97; 2,47	44,86
24-б, титано-магнетитовая руда . . . . .	6,62	6,21; 6,30	12,18

\* В стандартном образце.

## Методика анализа

Навеску пробы 0,25—0,5 г (в зависимости от содержания алюминия) помещали в платиновую чашку, смачивали водой, прибавляли 10 мл плавиковой кислоты, 1 мл серной кислоты (уд. вес. 1,84) и упаривали до паров  $\text{SO}_2$ . Остаток сплавляли в той же чашке с пиросульфатом калия. Сплав выщелачивали в соляной кислоте (1 : 1). Охлажденный раствор нейтрализовали аммиаком до начала выпадения гидратов, которые растворяли в нескольких каплях серной кислоты (1,84) и добавляли избыток (5—7 капель). К полученному слабокислому раствору прибавляли 25 мл смеси комплексобразующих веществ (смесь равных объемов насыщенного щавелевокислого аммония и 40%-ного раствора лимоннокислого аммония) и 40 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия. Через 20 мин осадок выпавшего криолита отфильтровывали через два плотных фильтра (с синей лентой) и промывали 3—4 раза 0,5%-ным раствором фторида натрия. Фильтр с осадком переносили в платиновую чашку, обугливали и прокаливали при температуре около 700° С. Прокаленный осадок обрабатывали 1—2 мл серной кислоты (уд. вес. 1,84) и упаривали до удаления  $\text{SO}_2$ . Остаток растворяли в 25—30 мл соляной кислоты (1 : 1). Раствор переносили в стакан емкостью 300—400 мл. Далее готовили раствор для титрования алюминия потенциметрическим методом. В стакан с раствором добавляли 4—6 крупинок гранулированного цинка для восстановления трехвалентного железа (так как иногда небольшие количества железа соосаждаются криолитом). Избыток цинка отфильтровывали через вату. стакан с остатком цинка и вату на воронке трижды обмывали 10 мл разбавленной соляной кислотой (~1%) и два раза небольшими количествами воды. Полученный фильтрат нейтрализовали аммиаком (1 : 1) до появления мути, которую растворяли в нескольких каплях соляной кислоты. Затем к раствору добавляли 3 мл соляной кислоты (1 : 1), 10—15 г соли хлористого натрия и 20—25 мл раствора ацетата натрия. Объем доводили водой приблизительно до 100 мл. При этом рН раствора получается около 5. стакан с подготовленным раствором ставили на плато магнитной мешалки и погружали электроды на глубину 1—2 см. Включали мешалку и титровали 0,25 н. раствором фторида натрия до резкого отклонения стрелки гальванометра.

Титр раствора фторида натрия устанавливали потенциметрическим методом в тех же условиях по эталонному раствору хлористого алюминия, приготовленному из металлического алюминия (стандартный образец № 74-а).

В ходе полного анализа алюминий можно определить из суммы полуторных окислов. Для этого выделенную сумму полуторных окислов растворяли в серной кислоте, создавали среду для осаждения криолита и далее вели анализ, как описано в методике, из отдельной навески.

## Вывод

Метод позволяет определить окись алюминия в материалах, содержащих большие количества окиси титана и пентоксида ванадия, с достаточной точностью и без большой затраты времени.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Тананаев, Ш. Т. Талипов. Изв. АН СССР, серия хим., 1938, 2, 547.
2. И. В. Тананаев, П. Я. Яковлев. Зав. лаб., 1950, 10, 1155.
3. А. А. Горелова, Л. Я. Поляк. Там же, 1959, 3, 285.



УДК 543.70

М. И. ЗАБОЕВА, А. БУТОРИНА

**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В ФЕРРОСИЛИЦИИ**

Гетерополисоединения титана привлекают внимание исследователей [1—5]. Восстановленный фосфорнититано молибденовый комплекс (ВФТМК) рекомендуется для определения титана и фосфора [4]. В зависимости от условий образования и используемого восстановителя существует несколько форм ВФТМК, отличающихся устойчивостью во времени и к действию серной кислоты [5]. Влияние природы восстановителя на образование синих форм гетерополикомплексов (ГПК) можно исключить получением восстановленных ГПК непосредственным взаимодействием центрального иона с молибденом (VI) и молибденом (V) [6—8]. В работах [7, 8] найдены оптимальные условия взаимодействия фосфора (Si) с  $Mo^{VI}$  и  $Mo^V$  и разработан высокочувствительный метод определения фосфора. В литературе отсутствуют сведения по образованию восстановленных металлфосфорномолибденовых ГПК без применения постороннего восстановителя.

Цель данной работы — изучение условий образования и аналитического использования ВФТМК в растворе, содержащем титан, фосфор, молибден (VI) и молибден (V).

**Методика эксперимента**

В стакан емкостью 50 мл помещали 0,002 М раствор сернокислого титана, 0,005 М раствор молибдата аммония, 0,0017 М раствор фосфата натрия. Устанавливали соответствующее значение pH добавлением 8%-ного раствора  $CH_3COONH_4$  и 1 н.  $H_2SO_4$  (pH контролировали на pH-метре).

Добавляли 1 мл раствора 0,02 М солянокислого молибдена (V), который готовили по прописи [9], переводили в мерную колбу емкостью 50 мл, нагревали на кипящей водяной бане в течение 20 мин. Затем охлаждали, доводили до метки водой и измеряли оптическую плотность синих растворов на фотоколориметре ФЭК-Н-57 при  $\lambda = 656$  нм. Контрольные растворы, содержащие  $Ti - Mo^{VI} - Mo^V$  и  $Mo^{VI} - Mo^V$ , были бесцветны во всех опытах, изменение окраски раствора  $P - Mo^{VI} - Mo^V$  учитывали в каждом

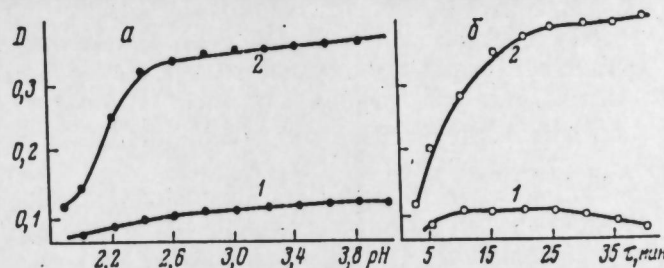


Рис. 1. Влияние кислотности на образование ФТМК (а) и зависимость оптической плотности растворов ВФТМК от времени нагревания (б).

1 — P:  $Mo^{VI}$ :  $Mo^V = 1:2.5:10$  (а); P —  $Mo^{VI} - Mo^V$  (б); 2 —  $Ti$ : P:  $Mo^{VI} = 1:1:2.5:10$ .  
а, б —  $C_{Ti} = 4.1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; ФЭК-Н-57;  $\lambda = 656$  нм;  $l = 1$  см.

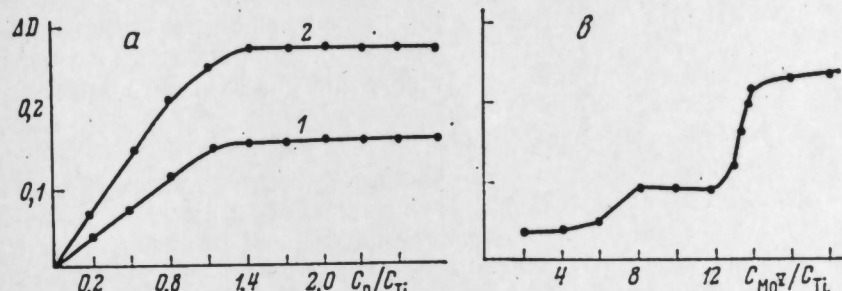
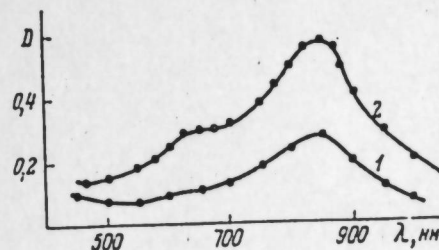


Рис. 2. Влияние фосфора — а, молибдена (VI) — б и молибдена (V) — а на образование ВФТМК.

а —  $C_{Ti} = 1.25 \cdot 10^{-5}$  (1) и  $2.5 \cdot 10^{-5}$  (2);  $C_{Mo^{VI}} = 5.1 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{Mo^V} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  
б —  $C_{Ti} = 0.83 \cdot 10^{-5}$  (1) и  $1.25 \cdot 10^{-5}$  (2);  $C_P = 3.4 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{Mo^V} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  
в —  $C_{Ti} = 4.1 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{Mo^{VI}} = 1.02 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_P = 3.4 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
а — в — ФЭК-Н-57;  $\lambda = 656$  нм;  $l = 2$  см.

Рис. 3. Спектры поглощения восстановленных ГПК.

1 — P —  $Mo^{VI} - Mo^V$ ; 2 —  $Ti - P - Mo^{VI} - Mo^V$  (1, 2 —  $C_{Ti} = 1.25 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_P = 3.4 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{Mo^{VI}} = 5.1 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{Mo^V} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. СФ-4А;  $l = 2$  см).



опыте. Образование фосфорнититанолибденового комплекса (ФТМК) соответствует рН 2,5—3,5 (рис. 1, а). Увеличение рН (более 3,5) вызывает помутнение исследуемых растворов вследствие гидролиза титана. Для образования восстановленной формы ФТМК добавляют солянокислый раствор  $\text{Mo}^V$  (2 н. по  $\text{HCl}$ ); при этом кислотность раствора возрастает (до 1,4—1,6).

При комнатной температуре ВФТМК почти не образуется; скорость реакции возрастает при нагревании растворов на кипящей водяной бане в течение 20—30 мин (см. рис. 1, б).

Для выяснения соотношения, при котором титан, фосфор, молибден (VI) и молибден (V) реагируют, образуя ВФТМК, были изучены серии растворов с переменной концентрацией одного из компонентов. Серии растворов с постоянной концентрацией титана, молибдена (VI), молибдена (V) и переменной концентрацией фосфора (рис. 2, а), а также с переменной концентрацией титана показали, что отношение  $\text{P}:\text{Ti}=1:1$ . При постоянной концентрации титана, фосфора, молибдена (V) и переменной молибдена (VI) отношение  $\text{Mo}^{VI}:\text{Ti}=12:1$  (см. рис. 2, б). Влияние молибдена (V) изучали при постоянной концентрации всех компонентов и постоянной кислотности образования ВФТМК, которую поддерживали путем добавления раствора 2 н.  $\text{HCl}$ .

Ход кривой (см. рис. 2, в) указывает на возможность ступенчатого комплексообразования в растворе ВФТМК. При аналитическом использовании последнего лучше брать 8—10-кратный избыток молибдена (V) по отношению к титану.

Спектр поглощения ВФТМК снимали на спектрофотометре СФ-4А по отношению к раствору  $\text{P}-\text{Mo}^{VI}-\text{Mo}^V$ . Раствор ВФТМК поглощает практически во всей видимой области спектра и имеет два размытых максимума при  $\lambda=620-700$  и  $800-880$  нм (рис. 3). Вид спектра совпадает со спектром поглощения растворов синего ФТМК, полученного при восстановлении аскорбиновой кислотой и хлоридом олова (II) [5]. Совпадение спектров и отношения компонентов при образовании ВФТМК указывают на то, что природа комплекса одна, независимо от способа получения восстановленной формы комплекса. Растворы ВФТМК подчиняются закону Бера при содержании 5—60 мкг титана на 50 мл раствора. Кажущийся молярный коэффициент погашения 6000. Окраска комплекса устойчива несколько суток.

Тартрат-, оксалат- и цитрат-ионы, комплексон III разрушают ВФТМК. Образованию ВФТМК не мешают  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Cr}^{III}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ , а также  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}^{III}$ ,  $\text{Al}$  до 1 мкг;  $\text{V}$ ,  $\text{Zr}$  до 0,1 мкг;  $\text{P}$  до 0,05 мкг;  $\text{Cu}$  до 0,01 мкг. Влияние  $\text{Fe}^{III}$  устраняется аскорбиновой кислотой. В присутствии больших количеств  $\text{Fe}^{III}$  (2—10 мкг в 50 мл раствора) синяя окраска растворов развивается медленно. Для образования ВФТМК в присутствии 4—10 мкг железа требуется нагревание растворов на кипящей водяной бане в течение 40—60 мин.

Проведенные исследования позволили разработать метод определения титана в ферросилиции без предварительного разделения элементов.

#### Методика анализа

Навеску образца сплава 0,1 г растворяли в платиновой чашке в 1,5—2,0 мл концентрированной  $\text{HF}$  и 1,5 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,40). После растворения навески добавляли 4—5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выпаривали до паров  $\text{SO}_3$ . Затем раствор охлаждали, обмывали стенки чашки водой и снова выпаривали до паров серной кислоты. Содержимое чашки переводили в мерную колбу емкостью 100 мл, доводили до метки водой и фильтровали через сухой бумажный фильтр (белая лента). Аликвотную часть раствора (10 мл) помещали в стакан емкостью 50 мл, добавляли 1 мл 0,06%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 мл 0,1%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и нейтрализовали 8%-ным раствором  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (5—6 мл) до рН 3,0 (контролировали на рН-метре). Добавляли 4 мл ацетатного буфера (рН 3,0), 2—4 мл 0,4%-ного раствора аскорбиновой кислоты (до исчезновения желтой окраски раствора и избыток ее ~1 мл) и 1 мл 0,02 М раствора  $\text{Mo}^V$ . Переводили раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, нагревали на кипящей водной бане 40—60 мин, при содержании железа в пробе 20—80% соответственно. Затем раствор охлаждали, доводили до метки водой. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре ФЭК-Н-57 при  $\lambda=656$  нм,  $l=20$  мм.

Содержание титана определяли по калибровочному графику. Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб емкостью 50 мл брали 1—10 мл сернокислого стандартного раствора с содержанием 10 мкг/мл титана и доводили до 10 мл раствором 0,4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Такая концентрация кислоты соответствует кислотности раствора сернокислого титана. Добавляли раствор соли железа (III) соответственно его содержанию в пробе и далее поступали как при анализе проб. Результаты анализа проб — в таблице.

Результаты определения титана в ферросилиции ( $n=5$ )

Стандартные образцы	Титан, %		Средняя квадратичная ошибка $S_{\bar{x}} \cdot 10^{-3}$	Коэффициент вариации, отн. %
	содержание по паспорту	найдено		
36-В	0,11	0,114	0,50	1,22
38	0,20	0,201	1,66	2,27
38-В	0,10	0,097	0,99	2,83

Разработанный метод определения титана в ферросилиции позволяет определять >0,05% титана при навеске 0,2 г. Относительная ошибка метода 2,5%.

## Вывод

В кислом растворе (рН 2,5—3,5), содержащем титан, фосфор, молибден (VI) и молибден (V), образуется ВФТМК. Спектрофотометрическим методом установлено, что отношение  $Ti:P=1:1$ , а  $Mo:Ti=12:1$ . Разработан метод определения титана в ферросилиции без разделения элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ф. Шкаравский. Ж. анал. хим., 1963, 18, 196.
2. Б. Е. Резник, В. Д. Воротягина. Ж. неорг. хим., 1968, 13, 3080.
3. З. Ф. Шахова, Е. Н. Семеновская, А. Н. Кузнецова. Там же, 7, 1887.
4. В. Д. Воротягина, Б. Е. Резник. Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. Днепропетровск, 1970, стр. 174.
5. В. Д. Воротягина. Химико-аналитические свойства двойных и тройных гетерополикомплексов титана. (Автореф. канд. дисс.). Днепропетровск, 1970 (Днепропетр. гос. ун-т).
6. В. М. Пешкова, М. И. Громова. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. М., Изд-во МГУ, 1965.
7. Н. А. Аликина, В. Ф. Барковский, Т. Л. Радовская, В. С. Шварев. Ж. неорг. хим., 1968, 13, 1880.
8. В. Ф. Барковский, Н. А. Аликина, В. С. Шварев. Ж. анал. хим., 1970, 25, 341.
9. А. И. Бусев. Аналитическая химия молибдена. М., Изд-во АН СССР, 1962.

УДК 546.821.061:543.062

Л. Н. ДЗЮБО, В. А. ЯЦЕНКО

### ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ ТИТАНА В ШЛАКЕ С НАФТАЛЬГИДРАЗИДОМ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Для определения двуокиси титана в шлаке применяют фотоколориметрические методы с использованием диантипирилметана [1], хромотроповой кислоты и ее двуназиевой соли [2], перекиси водорода [3, 4].

Настоящая работа посвящена изучению процесса экстракции и разработке экстракционно-фотометрического метода определения  $TiO_2$  в шлаке с применением нафталгидразида изоникотиновой кислоты (НГИНК), предложенного для определения титана (IV) [5]. Последний взаимодействует с НГИНК с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет, плохо растворимого в воде, но хорошо растворяющегося в органических растворителях комплексного соединения. Поэтому для повышения чувствительности и избирательности метода окрашенный комплекс переводится в экстракт каким-либо органическим растворителем.

Из опробованных растворителей, относящихся к различным классам органических соединений (бензол, толуол, изоамиловый спирт, изобутиловый спирт, дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод, этиловый эфир, бутилацетат, трибутилфосфат), наибольший аналитический интерес представляет использование хлороформа в качестве экстрагента.

Для количественной оценки экстракционного процесса определены коэффициенты распределения и экстракции, число экстракций, зависимость экстракции от величины рН раствора и времени контакта фаз по следующей методике: в делительную воронку приливали определенный объем буферного раствора, 1 мл соли титана, содержащего  $1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л  $Ti^{IV}$ , 1 мл спиртового раствора НГИНК с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л и довели общий объем водного раствора до 100 мл. Экстракцию проводили 5 мл хлороформа. После разделения фаз органический слой через бумажный фильтр сливали в кювету с толщиной слоя в 1 см. Оптическую плотность замеряли на фотоколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 5.

Полученные данные позволили рассчитать по известным формулам [6] коэффициент распределения ( $K_p=100$ ), коэффициент

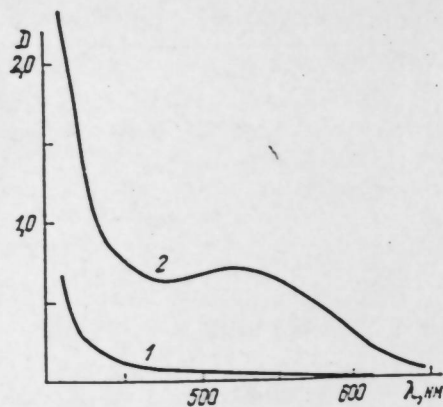


Рис. 1. Спектры поглощения хлороформных экстрактов.

1 — нафталгидразид изоникотиновой кислоты; 2 — комплекс  $Ti^{IV}$  с нафталгидразидом изоникотиновой кислоты.

экстракции ( $K_s=0,91$ ) и число экстракций ( $n=2$ ). Наиболее полное экстрагирование достигается в интервале pH 3,5—4,5 в течение 1 мин. Чувствительность экстракционно-фотометрического определения титана (IV) с НГИНК составляет 0,04 мкг/мл. Молярный коэффициент поглощения хлороформного раствора окрашенного комплекса, рассчитанный при длине волны максимального светопоглощения ( $\lambda=520$  нм) составляет 9900 (рис. 1.)

Изучение влияния посторонних ионов для определения титана с НГИНК пока-

зало, что ионы  $Cu^{II}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cr^{VI}$ ,  $V^{V}$  не мешают определению. Мешающее действие  $Fe^{III}$  легко устраняется добавлением аскорбиновой кислоты.

В результате проведенных исследований разработана методика экстракционно-фотометрического определения двуокиси титана в шлаке.

#### Методика анализа

Навеску шлака 0,05—0,2 г, в зависимости от содержания в нем титана, помещали в стакан и нагревали с 20 мл HCl (3:1) в течение 15 мин. Приливали 5 мл 1%-ного раствора желатина, 20 мл горячей воды. После нагревания в течение 2—3 мин раствор отфильтровывали от осадка кремнекислоты в мерную колбу на 100—250 мл. Осадок промывали горячей водой 6—8 раз, раствор охлаждали и доводили до метки водой.

Аликвотную часть раствора (2—3 мл) помещали в мерную колбу на 25 мл, приливали 1—2 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 3 мл спиртового раствора НГИНК ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л), доводили до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором (pH 4) и тщательно пере-

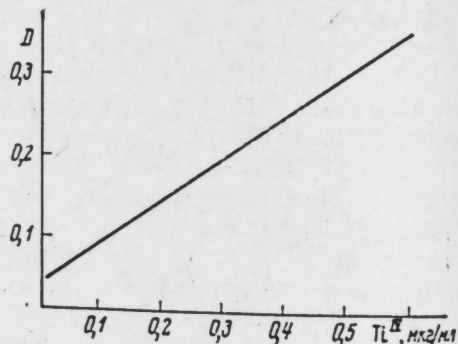


Рис. 2. Калибровочный график для определения двуокиси титана в шлаке с нафталгидразидом изоникотиновой кислоты.

Таблица 1

Результаты определения титана в шлаке

с НГИНК ( $P_1$ )	Найдено $Ti^{IV}$ , мкг/мл			Найдено $Ti^{IV}$ , %		
	с добавлением 0,0192 мкг/мл	с хромотроповой кислотой ( $P_2$ )	$-(P_1-P_2)$	с НГИНК ( $C_1$ )	с хромотроповой кислотой ( $C_2$ )	$-(C_2-C_1)$
0,3800	0,3990	0,372	0,008	2,38	2,32	0,06
0,375	0,395	0,366	0,009	2,34	2,285	0,055
0,365	0,384	0,354	0,011	2,28	2,21	0,07
0,362	0,381	0,351	0,011	2,26	2,2	0,06
0,375	0,394	0,365	0,010	2,34	2,28	0,06
0,363	0,382	0,350	0,008	2,27	2,19	0,08
0,370	0,390	0,363	0,007	2,31	2,27	0,04
0,378	0,397	0,370	0,008	2,337	2,31	0,027
0,362	0,381	0,355	0,007	2,26	2,22	0,04

Среднее 0,370 | 0,389 | 0,360 | 0,0088 | 2,32 | 2,255 | 0,055

Таблица 2

Математическая обработка результатов анализа

Показатель	Обозначение и расчетные формулы	Найдено $Ti^{IV}$ , мкг/мл	
		НГИНК	Хромотроповая кислота
Среднее арифметическое изменение	$\bar{x}$	0,370	0,360
Число измерений	$n$	9	9
Дисперсия	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$	$0,52 \cdot 10^{-4}$	$0,695 \cdot 10^{-4}$
Средняя квадратичная ошибка	$s$	$0,72 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \cdot 10^{-2}$
Среднее отклонение результата	$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}$	$0,24 \cdot 10^{-2}$	$0,277 \cdot 10^{-2}$
Значение $t_{\alpha, k}$ с надежностью 0,95	$t_{0,95; 8}$	2,306	2,306
Точность с надежностью 0,95	$\epsilon_{0,95} = t_{0,95} \cdot s_x$	$0,555 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$

Окончание табл. 2

Показатель	Обозначение и расчетные формулы	Найдено $Ti^{IV}$ , $\mu\text{кг/мл}$	
		НГИНК	Хромотроповая кислота
Доверительный интервал истинного содержания	$\bar{x} - e_{0,95}$	0,365	0,354
	$\bar{x} + e_{0,95}$	0,375	0,366
Вероятная относительная погрешность анализа, %	$\pm \frac{e_{0,95}}{\bar{x}} \cdot 100$	1,5	1,8
Коэффициент вариации	$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$	2,0	2,2

мешивали. Затем переносили раствор в делительную воронку емкостью 50—100 мл и экстрагировали хлороформом два раза по 2,5 мл в течение 1 мин. Экстракт фильтровали в кювету ( $l=1$  см). Оптическую плотность измеряли на ФЭК-56 со светофильтром № 5.

Расчет содержания титана вели по калибровочному графику (рис. 2). Для его построения использовали стандартный раствор титана (IV), приготовленный из двуокиси титана высокой чистоты.

Результаты определения двуокиси титана в шлаке по предлагаемой методике хорошо совпадают с результатами определения по методу добавок и с применением хромотроповой кислоты (табл. 1). Для оценки точности разработанной методики полученные данные обработаны методом математической статистики [7] (табл. 2).

### Выводы

1. Определены условия протекания реакции титана (IV) с нафталгидразидом изоникотиновой кислоты в органических средах; выбраны экстрагент (хлороформ) и интервал pH, установлено влияние различных ионов.

2. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения двуокиси титана в шлаке с помощью нафталгидразида изоникотиновой кислоты.

3. Проведено сравнение результатов определения  $TiO_2$  двумя методами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Живописцев, А. А. Минин. Зав. лаб., 1960, 26, 12, 1346.
2. И. С. Мустафин, А. Н. Иванова, В. С. Ковалева, С. Н. Еремько. Ассортимент реактивов на титан. М., 1969 (НИИТЭХим).

3. Г. А. Поволоцкая. Metallurgy and chemical industry of Kazakhstan, 1961, 6, 66.
4. Т. М. Малюткина, Б. М. Добкина. Зав. лаб., 1961, 27, 6 650.
5. В. Н. Подчайнова, Л. Н. Дзюбо. Методы химического анализа. М., 1969 (МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского), стр. 68.
6. Ю. А. Золотов. Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968.
7. М. И. Булатов, И. П. Калинин. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., «Химия», 1968.

■

УДК 543.70

В. Ф. БАРКОВСКИЙ, Л. Н. ГУСЕВА

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМА

Современные методы очистки и получения монокристаллов вольфрама требуют высокочувствительных и селективных методов контроля за изменением содержания микропримесей по длине кристалла. Постоянной примесью в вольфраме является молибден. Большинство реагентов, используемых для спектрофотометрического определения молибдена, недостаточно специфичны в присутствии вольфрама и примесей других металлов. Достаточно высокой чувствительностью и селективностью обладает метод с применением фенолгидразина [1]. Однако метод усложняется необходимостью применения экстракции и токсичностью фенолгидразина. Ласнер, Пушел и Шедл [2] установили, что растворы шестивалентного молибдена при pH 5—9 образуют тройной комплекс с гидроксиламином и 4-(2-пиридилазо)резорцином с соотношением компонентов в комплексе 1 : 1 : 1. Растворы комплекса имеют максимум светопоглощения при  $\lambda = 530$  нм. Определению молибдена не мешает вольфрам. Металлы, взаимодействующие с ПАР, упомянутые авторы в работе [3] предварительно отделяют.

В настоящей работе рассмотрены оптимальные условия взаимодействия молибдена с гидроксиламином и ПАР, влияние вольфрама и металлов-примесей и дано описание методики определения молибдена в монокристаллах вольфрама после очистки их зонной плавкой.

**Реактивы и аппаратура.** В работе использовали  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  квалификации «ч.д.а», перекристаллизованный по прописи [4]. Растворением препарата в воде готовили растворы, содержащие 5 мкг/мл молибдена. Металлический вольфрам брали особой чистоты. Ацетатный буферный раствор с pH 6,0 готовили растворением 80 г ацетата аммония «х.ч.» в 1 л воды; pH корректировали добавлением уксусной кислоты. Раствор 4-(2-пиридилазо)резорцина ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) готовили из точной навески чехословацкого препарата. Применяли 10%-ный водный раствор гидроксиламина сернокислого. Остальные реактивы готовили принятыми способами из препаратов квалификации ч.д.а. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-5

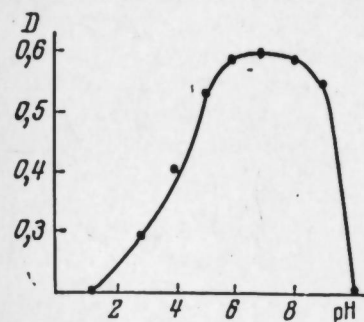


Рис. 1. Влияние pH на светопоглощение растворов Мо—Ну—ПАР ( $C_{\text{Мо}} = 25$  мкг/50 мл;  $l = 2$  см;  $\lambda_{\text{эфф}} = 536$  нм).

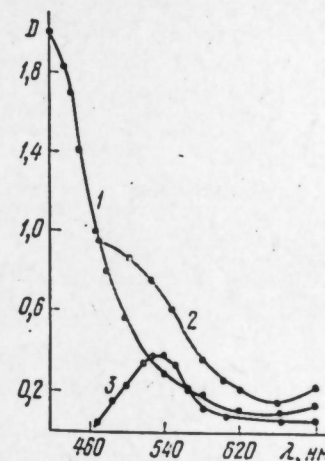


Рис. 2. Спектры поглощения ( $C_{\text{Мо}} = 25$  мкг/50 мл;  $l = 3$  см; pH 6).  
1 — ПАР — Ну; 2 — Мо — ПАР — Ну; 3 — дифференциальная кривая.

и СФ-10 и фотоколориметре ФЭК-Н-57; pH контролировали с помощью pH-метра ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

**Методика эксперимента.** В стакан емкостью 100 мл вводили известное количество стандартного раствора молибдата аммония, приливали необходимое количество раствора гидроксиламина, 5 мл буферного раствора, необходимый объем раствора ПАР, разбавляли водой до объема 20—25 мл и кипятили в течение 20 мин. После охлаждения раствор переводили в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. При измерении оптической плотности применяли раствор, содержащий все описанные реактивы за исключением молибдена.

## Обсуждение результатов

В отсутствие гидроксиламина молибден не взаимодействует с ПАР, а в присутствии его при кипячении раствора (pH 1—3) появляется оливково-зеленая окраска, которая переходит в красную в интервале pH 4—9; при pH 8 окраска ослабевает (рис. 1). Максимальное развитие окраски наблюдается при кипячении раствора в течение 20 мин., после чего интенсивность ее остается постоянной несколько часов. Спектры поглощения растворов при pH 5—7 характеризуются максимумом при  $\lambda = 530$  нм (рис. 2).

Интенсивность окраски зависит от концентрации гидроксиламина и ПАР (рис. 3). Максимальная оптическая плотность достигается при концентрации сульфата гидроксиламмония 500 мг в 50 мл раствора и при 100-кратном избытке ПАР относительно



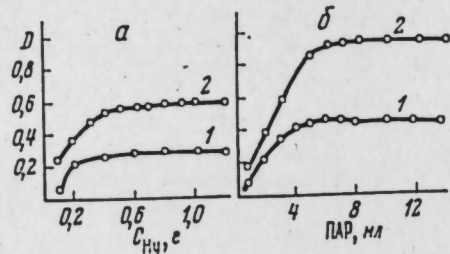


Рис. 3. Влияние концентрации гидроксиламина (а) и ПАР (б) на развитие окраски.  
 а —  $C_{Mo} = 25$  (1) и  $50$   $\mu\text{кг}/50$   $\text{мл}$  (2).  
 б —  $C_{Mo}$ ,  $\mu\text{кг}/50$   $\text{мл}$ : 1 —  $25$  (при  $l = 3$   $\text{см}$ ),  
 2 —  $200$  (при  $l = 1$   $\text{см}$ ).

содержания молибдена. Кажущийся молярный коэффициент поглощения при  $\lambda = 530$   $\text{нм}$ , рассчитанный по кривым насыщения, равен  $3,8 \cdot 10^4$ . Подчинение растворов комплекса закону Бера наблюдается в интервале концентраций молибдена  $2,5$ — $50$   $\mu\text{кг}$  в  $50$   $\text{мл}$  раствора при измерении в кювете  $l = 3$   $\text{см}$ . При значительных количествах вольфрама (до  $0,8$   $\text{г}$  в  $50$   $\text{мл}$ ) после нагревания растворов в присутствии гидроксиламина и ПАР и последующем охлаждении происходит выпадение белых блестящих кристаллов, а характерная окраска комплекса  $Mo - Nu - PAR$  исчезает. При введении в раствор более  $1$   $\text{г}$  сульфата гидроксиламинного осадок не выпадает, окраска комплекса стабильна, но происходит незначительное ослабление ее (рис. 4).

Для получения правильных результатов необходимо построить градуировочный график в присутствии вольфрама. ПАР не является селективным реагентом. Мешающие катионы можно маскировать с помощью этилендиаминотетрауксусной (ЭДТА), нитрилотриуксусной (НТА), диаминоциклогексантетрауксусной (ДСТА), винной, лимонной, аскорбиновой кислот и фторида натрия. Ласнер с сотрудниками [3] установили, что ДСТА несколько уменьшает оптическую плотность растворов комплекса  $Mo - Nu - PAR$ . Нами изучено влияние винной, лимонной, аскорбиновой кислот, ЭДТА, НТА, фторида натрия на комплекс. Полностью подавляют реакцию образования комплекса ЭДТА, НТА и лимонная кислота. Винная кислота в небольших количествах (до  $0,04$   $\text{г}$  в  $50$   $\text{мл}$ ) не мешает его образованию, а при избытке аскорбиновой кислоты происходит его разрушение. Фторид натрия при содержании до  $0,25$   $\text{г}$  в  $50$   $\text{мл}$  не оказывает влияния. В металлическом вольфраме, очищенном зонной плавкой, возможно присутствие следовых количеств ниобия, тантала, циркония, хрома, марганца, железа, кремния.

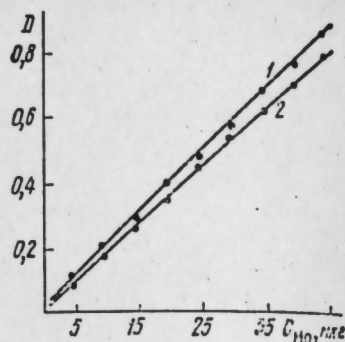


Рис. 4. Градуировочные графики для определения молибдена (СФ-5,  $\lambda = 530$   $\text{нм}$ ,  $l = 3$   $\text{см}$ ).  
 1 — в отсутствии вольфрама;  
 2 — в присутствии  $0,5$   $\text{г}$  вольфрама.

Марганец и кремний не мешают определению молибдена, а действие циркония, ниобия, тантала устраняется добавлением винной кислоты. Влияние железа полностью подавляется фторидом натрия. Хром (III) в условиях определения молибдена образует комплекс красно-фиолетового цвета, растворы которого имеют максимальное светопоглощение при  $\lambda = 520$   $\text{нм}$ . Влияние следовых количеств хрома (до  $10$   $\mu\text{кг}$ ) подавляется фторидом натрия. Устранение больших количеств хрома производят введением рассчитанного количества аскорбиновой кислоты. На основании проведенного изучения реакции образования комплекса  $Mo - Nu - PAR$  разработана методика определения молибдена в вольфраме.

### Определение молибдена в вольфраме

Металлический вольфрам ( $0,5$   $\text{г}$ ) растворяли при нагревании в тefлоновой чашке в смеси  $3$   $\text{мл}$  концентрированной  $\text{HF}$  и  $2$   $\text{мл}$   $\text{HNO}_3$ . После растворения металла добавляли  $1$   $\text{мл}$  концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривали до появления густых белых паров. Осадок вольфрамовой кислоты растворяли при нагревании в  $3$   $\text{мл}$   $25\%$ -ного раствора  $\text{NaOH}$ . Смесь разбавляли водой до объема  $20$ — $25$   $\text{мл}$ , приливали  $10$   $\text{мл}$   $10\%$ -ного раствора сернистого гидроксиламина, по  $2$   $\text{мл}$   $1\%$ -ных растворов винной кислоты и  $\text{NaF}$ . Нейтрализовали раствор соляной кислотой ( $1 : 4$ ) до  $\text{pH}$   $6$ , приливали  $5$   $\text{мл}$   $1 \cdot 10^{-3}$   $\text{моль}/\text{л}$  раствора ПАР и кипятили в течение  $20$   $\text{мин}$ . Охлажденный раствор переносили в мерную колбу емкостью  $50$   $\text{мл}$ , разбавляли водой до метки. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре при  $\lambda = 530$   $\text{нм}$  или на фотоколориметре при  $\lambda_{\text{эфф}} = 536$   $\text{нм}$ . Для приготовления раствора сравнения использовали металлический вольфрам, не содержащий молибдена. Градуировочный график строили при тех же условиях для содержания молибдена  $5$ — $50$   $\mu\text{кг}$  в  $50$   $\text{мл}$ .

Правильность разработанной методики проверена на образцах особо чистого вольфрама методом добавок. Воспроизводимость метода оценивали принятым способом [5]. Для пяти независимых определений при надежности  $E_{0,05}$  относительная ошибка не превышала  $5\%$  при содержании молибдена  $1 \cdot 10^{-4} \%$ .

В качестве объекта анализа были использованы монокристаллы вольфрама, полученные электроннолучевой плавкой. Монокристалл по длине разрежали на девять частей; длина каждого участка

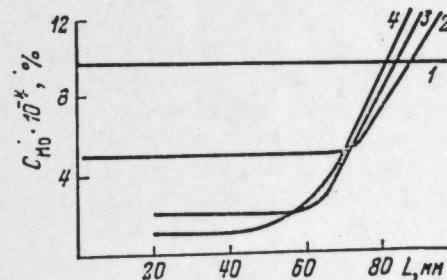


Рис. 5. Распределение примеси молибдена в монокристалле вольфрама.  
 1 — в техническом вольфраме; 2, 3, 4 — соответственно, после двух, трех и четырех проходов.

10 мм, вес 0,5—0,8 г. Каждую часть анализировали отдельно. Содержание молибдена определяли по описанной выше методике. Образец подвергали очистке несколько раз, степень очистки определяли числом проходов расплавленной зоны по нему. Результаты анализа образцов графически представлены на рис. 5. Они свидетельствуют о неравномерном распределении молибдена по образцу монокристалла. При электроннолучевой плавке происходит очистка первых зон монокристалла от примеси молибдена и его концентрирование в направлении движения зоны. С увеличением числа проходов происходит более глубокая очистка вольфрама и оставшееся содержание молибдена не превышает  $1 \cdot 10^{-4}\%$ .

### Выводы

1. Молибден образует с гидросиламином и 4-(пиридилазо)-резорцином окрашенное соединение, растворы которого характеризуются максимальным поглощением при  $\lambda=530$  нм; молярный коэффициент поглощения равен  $3,8 \cdot 10^4$ . Вольфрам не мешает определению молибдена.

2. Разработана методика определения молибдена в монокристаллах вольфрама. Мешающее влияние других примесей устраняется введением фторида натрия, винной и аскорбиновой кислот. Чувствительность метода  $1 \cdot 10^{-4}\%$  Мо, погрешность определения не превышает 5%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Г. Жаровский, Э. Ф. Гаврилова. Зав. лаб., 1957, 23, 143.
2. E. Lassner, R. Püschel, H. Schedle. Talanta, 1968, 15, 622.
3. E. Lassner, R. Püschel, H. Schedle. Mikrochim. acta, 1969, 1, 134.
4. П. П. Коростелев. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., «Наука», 1964.
5. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе веществ. М., Физматиздат, 1960.

УДК 543.70

В. П. МАКЛАКОВА

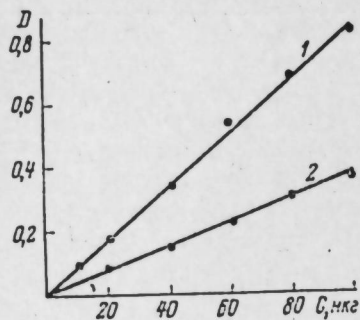
### ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И МЕДИ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ N, N'-ДИФЕНИЛТНОКАРБАМИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ

В аналитической химии молибдена и меди известны реагенты, которые образуют окрашенные соединения как с ионами молибдена, так и меди. Однако возможность определения молибдена и меди при их совместном присутствии с помощью одного реагента изучена недостаточно. Наиболее распространенным фотометрическим методом определения молибдена является роданидный [1]; медь определяется с применением диэтилдитиокарбамината натрия [2]. Разработка методов совместного определения этих элементов представляет практический интерес.

Нами предлагается метод определения молибдена и меди при их совместном присутствии с применением N, N'-дифенилтиокарбамилгидроksamовой кислоты (ДФТКГК). При взаимодействии последней с ионами молибдена и меди образуются окрашенные соединения, экстрагируемые хлороформом. Оптимальными условиями экстракции являются кислая среда (0,2—0,4 н.  $H_2SO_4$ ) и избыток реагента.

У комплексных соединений молибдена и меди с ДФТКГК максимальное поглощение наблюдается в области 330—360 нм, однако измерение светопоглощения экстрактов целесообразнее производить в более длинноволновой области (400—450 нм). Это обусловлено тем, что в области максимального поглощения комплексов реагент, взятый в избытке и экстрагируемый вместе с комплексами в органическую фазу, также имеет значительное поглощение, что затрудняет определение. Определение молибдена и меди с ДФТКГК может быть выполнено на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 с использованием светофильтра № 3 ( $\lambda_{max}=400$  нм).

Ранее были разработаны методики раздельного определения этих элементов [3, 4]. При определении молибдена для устранения влияния меди применена тиомочевина, которая связывает ионы меди в прочный бесцветный комплекс. Высокая маскирующая способность тиомочевины была использована при разработке метода определения молибдена и меди при их совместном присутствии. В двух параллельных пробах определяли: в одной — суммарное



Калибровочные графики для определения концентраций молибдена и меди с ДФТКГК ( $V=10$  мл  $\text{HCl}_3$ ; ФЭК-56, светофильтр № 3;  $l=2$  см).  
1 — молибден; 2 — медь.

служил нулевой экстракт, содержащий реагент в количестве, которое вводится в анализируемый раствор.

Определению молибдена и меди не мешают большинство элементов. Мешают лишь большие количества железа (III) и ванадия (V), которые в кислой среде восстанавливаются реагентом до более низших валентностей. Для устранения этого влияния перед введением в анализируемый раствор реагента добавляли аскорбиновую кислоту.

### Методика определения

Аликвотную часть раствора, суммарное содержание молибдена и меди в которой не превышает 100 мкг, помещали в делительную воронку, добавляли 0,5 мл 5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и воду до 10 мл. Затем добавляли 2 мл 0,123 М раствора ДФТКГК в этаноле. Образующиеся комплексные соединения молибдена и меди экстрагировали 10 мл хлороформа в течение 2 мин. Оптическую плотность хлороформного экстракта измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 3 в кювете толщиной поглощающего слоя 2 см относительно экстракта сравнения. В параллельной пробе аналогичным образом определяли молибден после связывания ионов меди тиомочевинной,

поглощение хлороформного экстракта комплексов молибдена и меди с ДФТКГК, в другой — поглощение хлороформного экстракта комплекса молибдена с реагентом после предварительного связывания ионов меди тиомочевинной. Количество молибдена находили по поглощению второй пробы, а меди — по разности поглощения этих проб. Калибровочные графики строили по измеренным значениям оптических плотностей стандартных растворов молибдена и меди в интервале концентраций 0—100 мкг Мо или Си в 10 мл раствора. Раствором сравнения

Таблица 1

Результаты определения молибдена и меди в искусственных смесях

Содержание, мкг		Найдено молибдена, мкг	Ошибки, % отп.	Найдено меди, мкг	Ошибки, % отп.
молибдена	меди				
80	20	80	0	21	+5,0
50	50	52	+4,0	47,5	-5,0
20	80	19	-5,0	79	-1,2
40	10	40	0	40	0
20	50	20,5	+2,5	50	0

которую вводили в раствор в количестве 0,2—0,5 г.

Затем находили разность оптических плотностей хлороформных экстрактов, обусловленную поглощением комплекса меди с реагентом. Концентрации определяемых компонентов находили по калибровочным графикам (см. рисунок). Результаты определения молибдена и меди при совместном присутствии в искусственных смесях приведены в табл. 1.

Данная методика была применена для определения молибдена и меди в стандартных образцах сталей. Навеску 0,1—0,2 г стандартного образца стали помещали в стакан и растворяли в 20—30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4) при нагревании на песчаной бане. После прекращения реакции растворения приливали 1—2 мл  $\text{HNO}_3$  и продолжали нагревание раствора для окисления карбидов. Эту операцию повторяли до полного разложения карбидов. Затем раствор выпаривали до паров  $\text{SO}_3$ , которые выделяли 6—10 мин. После охлаждения в стакан прибавляли около 30 мл воды, нагревали и кипятили для растворения солей. Полученный раствор охлаждали, обрабатывали 20%-ным раствором  $\text{NaOH}$  до значения pH 2—3 (по универсальной индикаторной бумаге) и переносили в мерную колбу на 100 мл. Для анализа брали аликвотную часть раствора, в которой содержалось не более 100 мкг Мо и Си. Процесс определения аналогичен указанному выше. Необходимое условие — введение аскорбиновой кислоты в анализируемый раствор (около 0,5 г).

При анализе стандартных образцов сталей получены удовлетворительные результаты (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения меди и молибдена в стандартных образцах сталей ( $n=6$ ;  $\alpha=0,95$ ), %

Стандартный образец	Мо	Си	Среднее арифметическое содержание Мо	Относительная погрешность	Среднее арифметическое содержание Си	Относительная погрешность
34	0,21	0,19	0,215	4,90	0,195	4,5
53-г	0,50	0,14	0,505	1,72	0,138	5,5

### ЛИТЕРАТУРА

- А. И. Лазорев, В. И. Лазорева. Зав. лаб., 1958, 24, 798.
- А. С. Андреев, С. Канн. Труды Ленингр. политехн. ин-та, 1959, 201, 42.
- В. П. Маклакова, И. П. Рязанов. Зав. лаб., 1968, 34, 1049.
- В. П. Маклакова. Ж. анал. хим., 1970, 25, 257.

УДК 543.064

М. З. ХАРКОВЕР, Л. С. КРИМЕР, М. А. ДЕСЯТКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕДИ  
С 8,8'-ДИХИНОЛИЛДИСУЛЬФИДОМ

Для фотометрического определения микроколичеств меди предложено очень много органических реактивов [1]. Но только немногие из них отвечают основным требованиям анализа (селективность, чувствительность и экспрессность определения). Одной из наиболее чувствительной является реакция меди с дитизоном. Однако известны недостатки реагента: плохая избирательность, неустойчивость растворов дитизона, необходимость тщательной их очистки.

Широко применяемый реагент диэтилдитиокарбаминат натрия также не обладает достаточной селективностью (мешают  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ). Для увеличения избирательности предложено использовать диэтилдитиокарбаминат свинца. Однако и в этом случае мешают  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{III}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}$ , а содержание таких элементов, как цинк, кадмий, марганец, железо, кобальт, никель, должно быть ограничено [2—4]. Весьма избирательными реагентами являются 2,2'-бицинохиновая кислота [5] и недавно предложенный реагент пикрамин Р [6, 7]. Чувствительность определения меди с этими реагентами меньше, чем у перечисленных выше. Кроме того, окрашенные ионы мешают определению.

Наиболее отвечает требованиям анализа (и более доступен) 8,8'-дихинолилдисульфид (дисульфид) — продукт окисления 8-меркаптохинолина (тиооксина) [8]. Этот реагент настолько специфичен, что маскирующие вещества (например, тартраты) необходимы только в случае определения меди в присутствии легкогидролизующихся солей металлов (сурьма, висмут и т. п.) Сравнение фактора избирательности (табл. 1) — допустимого отношения  $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{Me}^{\text{II}}$  — ряда наиболее специфичных реагентов и дисульфида [2, 3, 5, 6, 8] показывает, что последний намного селективнее и дает, следовательно, возможность определять медь в более широком круге объектов.

При работе на спектрофотометре минимальное определяемое количество меди 2 мкг. Следовательно, метод немного уступает по чувствительности диэтилдитиокарбаминатному и дитизионовому. Тем не менее он дает возможность уверенно и достаточно быстро определять медь до  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Образующийся комплекс тиоокси-

Таблица 1

Сравнение факторов селективности некоторых реагентов на медь (допустимое отношение  $\text{Cu} : \text{Me}$ )

Ион	Дисульфид	Диэтилдитиокарбамат	Бицинохиновая кислота	Пикрамин Р
$\text{Fe}^{\text{II}}$	55 000	1000	Нет данных	
$\text{Ni}^{\text{II}}$	200 000	10 000	1000	500
$\text{Co}^{\text{II}}$	75 000	10 000	—	500
$\text{Cd}^{\text{II}}$	100 000	2000	12 500	20 000
$\text{Mn}^{\text{II}}$	100 000	50 000	1000	2000
$\text{Bi}^{\text{III}}$	100 000	10	1000	2000
$\text{Cr}^{\text{III}}$	65 000	10	—	—
$\text{Pb}^{\text{II}}$	300 000	—	6000	4000
$\text{As}^{\text{V}}$	100 000	250 000	—	—
$\text{Zn}^{\text{II}}$	10 000	5000	6000	20 000
$\text{Sb}$	150 000	400	—	—

ната меди экстрагируется в широком интервале значений рН раствора. Метод применен для определения меди в ряде объектов [9—11].

В настоящем сообщении предлагаются методы определения меди в солях никеля, металлическом олове и в некоторых редкоземельных металлах и их лигатурах.

## Экспериментальная часть

Реагенты. 1. Дисульфид, 0,2%-ный хлороформный раствор. Дисульфид легко получить из тиооксина. Последний растворяли в бидистиллате и несколькими каплями пергидроля окисляли в дисульфид. Раствор с осадком нагревали и фильтровали. Осадок сушили при 100—110°C. В 130 мл хлороформа растворяли 0,4 г дисульфида. Раствор хранили в темной склянке. 2.  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , перегнанные. 3. Хлороформ. 4. Гидроксиламин солянокислый (или аскорбиновая кислоты), 20%-ный раствор. 5. Ацетатно-аммиачная буферная смесь с рН 5. 6. Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл меди. 7. Смесь кислот ( $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ) в объемном отношении 1:3. 8. Виннокислый натрий, 20%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. Калибровочный график строили в интервале содержания 2—50 мкг меди. Для этого к раствору соли меди в делительной воронке добавляли 5 мл 10%-ного раствора гидроксиламина (или аскорбиновой кислоты) и раствором аммиака устанавливали рН 4—5 (по универсальной индикаторной бумажке). В воронку приливали 10 мл хлороформного раствора дисульфида и экстрагировали в те-

чение 1 мин. Экстракт фильтровали через комочек ваты в кювету (l=2 см) и фотометрировали на ФЭК-М (синий светофильтр), ФЭКН-57 (светофильтр № 3), СФ-4 ( $\lambda=430$  нм).

### Определение меди

В металлическом олове. Навеску в 0,5 г олова помещали в стакан вместимостью 150 мл, приливали 5—10 мл смеси кислот и растворяли при слабом нагревании на плитке. Продолжали нагревать до удаления окислов азота. Затем охлаждали, прибавляли 7 мл раствора виннокислого натрия и 5%-ным раствором аммиака доводили кислотность до pH 4—5. В мерной колбе емкостью 50 мл доводили объем водой до метки. Аликвотную часть раствора (в зависимости от содержания меди 10—20 мл) переносили в делительную воронку, добавляли 5 мл гидроксиламина, раствором аммиака (если необходимо) устанавливали pH 4—5, приливали 10 мл дисульфида и экстрагировали в течение 1—2 мин. Органический слой фильтровали через комочек ваты в кювету (l=2 см) и фотометрировали. Раствор сравнения — холостой опыт. Концентрацию определяли по калибровочному графику или расчетным путем.

Результаты проверки точности определения меди в металлическом олове методом добавок следующие, мг:

Образец	Содержание меди в пробе	Добавка	Найдено
1	0,0126	0,0130	0,0258
2	0,0130	0,0130	0,0258
3	0,0126	0,0130	0,0260
4	0,0134	0,0130	0,0260

Для анализа реактивного олова на соответствие ГОСТу применили дисульфидный метод. Для этого 0,5 г олова растворяли и подготавливали так, как описано выше. Аликвоту (10 мл) помещали в цилиндр вместимостью 100 мл, прибавляли 10 мл гидроксиламина, проверяли pH, перемешивали, прибавляли 10 мл раствора дисульфида и встряхивали в течение 5 мин. Окрашивание хлороформного слоя испытуемого раствора должно быть не интенсивнее окрашивания хлороформного слоя эталонного раствора, приготовленного одновременно с испытуемым, проведенного через все стадии анализа и содержащего в том же объеме: для квалификации «ч.д.а» 0,01 и для квалификации «ч» 0,03 мг меди. Метод намного проще диэтилдитиокарбаминатного и дает надежные результаты.

В азотнокислом никеле. Навеску соли в 1 г помещали в стакан емкостью 100 мл, добавляли 50 мл воды и перемешивали до растворения. К полученному раствору приливали 10 мл гидроксиламина, перемешивали, проверяли pH (4—5) и переводили в мерную колбу емкостью 100 мл. Объем доводили до

метки водой. Аликвоту (10—20 мл — в зависимости от содержания меди) помещали в делительную воронку, приливали 10 мл раствора реагента и экстрагировали в течение 1—2 мин. Экстракт фильтровали через комочек ваты в кювету (l=2 см) и фотометрировали.

Сравнительные данные анализа азотнокислого никеля на содержание меди различными методами следующие, %:

Образец	Атомно-абсорбционный	Дисульфидный	Диэтилдитиокарбаминатный
1	0,0015	0,0014	0,0016
2	0,0008	0,0009	0,0009
3	0,0065	0,0070	0,0070
4	0,0078	0,0080	0,0082

В основном углекислом никеле. Определение меди проводили по той же методике, как и для азотнокислого никеля, за исключением стадии переведения соли в раствор. Навеску соли 0,5 г помещали в стакан вместимостью 100 мл, прибавляли 10 мл 25%-ного раствора HCl, растворяли при нагревании и выпаривали досуха на водяной бане. После охлаждения остаток растворяли в 20 мл воды, раствор переводили в мерную колбу. Дальнейшие стадии анализа не отличаются от анализа никеля азотнокислого.

В редкоземельных металлах. Навеску металла 1 г растворяли в 20 мл HCl (1 : 1), раствор переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и доводили объем до метки водой. Аликвоту (10—20 мл) упаривали досуха и растворяли в 20 мл ацетатно-аммонийного буфера с pH 5. Затем переносили в делительную воронку, раствором аммиака доводили pH до 5, приливали 10 мл дисульфида и экстрагировали в течение 3 мин. Органический слой фильтровали через комочек ваты в кювету (l=2 см). Оптическую плотность измеряли на ФЭК-М или ФЭКН-57. Концентрацию находили по калибровочному графику (интервал содержания меди 2—50 мкг).

Таблица 2

Анализ редкоземельных металлов и их лигатур на содержание меди

Образец	Продукт	Определено меди, %	
		с дисульфидом	с диэтилдитиокарбаминатом свинца
1	Неодим Празеодим	0,10	0,11
2		0,032	0,037
3	Иттрий	0,096	0,100
4		0,028	0,030
5		0,056	0,050
6		0,013	0,010
7		0,024	0,025
8		0,028	0,032
9		0,0083	0,0087
10	Лигатура Mg—Nd	0,010	0,010
11		0,023	0,022

Результаты определения меди в производственных пробах редкоземельных металлов приведены в табл. 2.

## Вывод

Для определения микросодержаний меди в металлическом олове, солях никеля и редкоземельных металлах применен 8,8'-дихинолилдисульфид. Метод отличается высокой селективностью, экспрессностью и достаточной чувствительностью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Подчайнова, Т. Г. Малкина, В. В. Пацук. Труды ВНИИСО, 1968, 4, 5.
2. С. Е. Креймер, Л. П. Бутылкин. Зав. лаб., 1958, 24, 131.
3. А. Б. Бланк, А. М. Булгакова, Н. Т. Сизоненко. Ж. анал. хим., 1961, 16, 715.
4. В. Г. Горюшина, Е. Я. Бирюкова, Л. С. Разумова. Там же, 1968, 23, 1044.
5. А. Л. Гершунс, А. А. Вerezубова, Ж. Я. Толстых. Изв. высш. учебных зав., Химия и хим. технология, 1961, 4, 25.
6. В. И. Богданова, Ю. М. Дедков. Зав. лаб., 1968, 34, 688.
7. В. И. Богданова, Ю. М. Дедков. Ж. аналит. хим., 1968, 23, 1046.
8. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Э. А. Лукша, П. Я. Бочканс. Там же, 1961, 16, 150.
9. Г. П. Межераупс, А. Ф. Иевиньш, Ю. А. Банковский. Вопросы анализа благородных металлов. Новосибирск, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 53.
10. М. З. Харковер, Л. С. Студенская, Л. П. Коршунова. Труды ВНИИСО, 1967, 3, 71.
11. А. Н. Потравнова, Л. Д. Зубрицкая, Л. С. Студенская, М. З. Харковер. Там же, 1968, 4, 149.

УДК 543.70

В. Н. ПОДЧАЙНОВА, В. П. МАКЛАКОВА

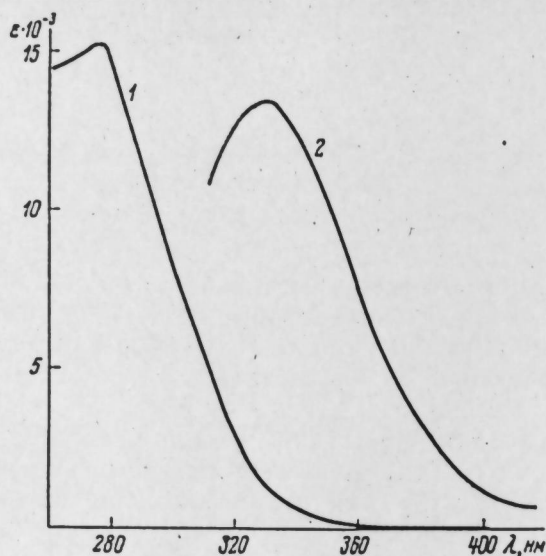
## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ПОМОЩЬЮ *N, N'*-ДИФЕНИЛТИОКАРБАМИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ В НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВАХ

Для определения микроконцентраций меди предложен целый ряд органических реагентов, в том числе высокочувствительных, которые могут быть использованы для анализа различных объектов [1]. Характерная особенность большинства реагентов — взаимодействие с ионами двух- или одновалентной меди в щелочной, нейтральной или слабокислой средах. Необходимое условие для определения меди — строгое соблюдение величины рН раствора, введение дополнительных веществ для связывания гидролизующихся ионов и в некоторых случаях, например при использовании диэтилдитиокарбамината натрия, подбор условий маскировки мешающих компонентов [2, 3]. Таким образом, результаты определения меди в сложных объектах зависят от полного комплексообразования мешающих компонентов.

В связи с этим представляет интерес поиск реагентов, позволяющих производить определение меди из кислой среды. К числу таких реагентов относится *N, N'*-дифенилтиокарбамилгидроксамовая кислота (ДФТКГК), представляющая собой белое кристаллическое вещество, растворимое в ацетоне, этаноле, хлороформе и в некоторых других растворителях. При взаимодействии ионов меди в ДФТКГК образуется окрашенное в коричневый цвет трудно растворимое в воде соединение, которое может быть количественно экстрагировано хлороформом из кислой среды (0,1—0,5 н.  $H_2SO_4$ ).

Хлороформный раствор комплексного соединения меди с ДФТКГК имеет максимальное светопоглощение в области 325—330 нм; максимум поглощения реагента при 275—280 нм. Молярный коэффициент максимального поглощения комплекса составляет ~ 13 000.

Из-за необходимости введения избытка реагента для полноты экстракции комплекса и достижения постоянной во времени оптической плотности измерение в области максимального поглощения комплекса затруднено, так как мешает значительное поглощение реагента при используемой концентрации. Поэтому измерение оп-

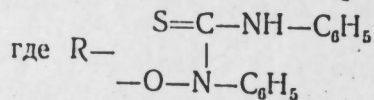


Спектр поглощения ДФТКГК (1) и комплексного соединения меди с ДФТКГК (2) в хлороформе; СФ-1.

тической плотности производили в более длинноволновой области ( $\lambda > 360$  нм), где поглощение реагента резко снижается и становится ничтожно малым (см. рисунок).

В связи с этим для определения меди с помощью ДФТКГК может быть использован фотоэлектроколориметр ФЭК-56, имеющий светофильтры с максимумом пропускания в области 364 и 400 нм. Величины кажущегося молярного коэффициента поглощения комплекса при этих длинах волн составляют, соответственно, 6300 и 1200.

Соотношение компонентов, вступающих в реакцию комплексообразования, определяли методами сдвига равновесия и изомольных серий. Исходя из этого соотношения (1:2), предположили, что образуется комплексное соединение  $CuR_2$ ,



Анализ выделенного в твердом виде комплексного соединения подтвердил это предположение. Результаты анализа следующие, %:

	N	S	Cu
Найдено . . . . .	10,02	10,89	10,8
Теоретический расчет состава комплекса типа $CuR_2$ . . . . .	10,20	11,67	11,56

Определению меди с помощью ДФТКГК большинство элементов не мешает. Реагент впервые предложен для определения меди

и молибдена в сталях [4, 5]. Он также может быть применен для определения микроконцентраций меди в водах энергетических установок, сточных водах и химических реактивах.

### Методика определения меди в некоторых химических реактивах с помощью ДФТКГК

Навеску реактива 2—5 г растворяли в 50 мл Н. катионированной воды. Аликвотную часть раствора, содержащую не более 30 мкг меди (при работе со светофильтром № 2,  $\lambda = 364$  нм) или 100 мкг (при работе со светофильтром № 3,  $\lambda = 400$  нм), помещали в делительную воронку на 100 мл, прибавляли 1 мл 5 н.  $H_2SO_4$  и Н. катионированную воду до 10 мл. Затем вводили 0,5 мл 0,1 М раствора ДФТКГК в этаноле и образующийся осадок экстрагировали 5 мл хлороформа в течение 1 мин. После разделения фаз измеряли оптическую плотность экстрактов на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 со светофильтрами № 2 или 3 относительно хлороформа в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Концентрацию меди находили по калибровочным графикам, построенным аналогичным образом в интервале 0—30 или 0—100 мкг меди в 5 мл хлороформа.

Методика была применена для определения меди в сернистом цинке, азотнокислом никеле, сернистом (закисном) железе. Правильность анализов проверяли методом добавок. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Определение меди в реактивах, %

Анализируемый реактив	Содержание по ГОСТу не более [Cu] · 10 <sup>3</sup>	Найдено	Дополнительно введено	Суммарное расчетное содержание	Найдено с добавкой	Ошибка
Цинк сернистый «ч. д. а.» . . . . .	2	2,8	8	10,8	10,4	-3,7
Железо сернистое («закисное») «ч» . . . . .	10	26	8	34	34,4	+1,2
Никель азотнокислый «ч» . . . . .	10	9,7	8	17,7	16,9	-4,5

Примечание. Определение производили на ФЭК-56, светофильтр № 2.

Методом математической статистики была вычислена погрешность определения меди с помощью ДФТКГК в азотнокислом никеле (табл. 2).

Таблица 2

Результаты вычисления погрешности при определении меди с помощью ДФТКГК в азотнокислом никеле

$D (\lambda=364 \text{ нм})$	Найдено, $[Cu] \cdot 10^4, \%$	$(C_{Cu} - \bar{C}_{Cu}) \cdot 10^4, \%$	$(C_{Cu} - \bar{C}_{Cu})^2 \cdot 10^8$
0,500	9,6	-0,1	1
0,501	9,7	0	0
0,506	10,0	+0,3	9
0,498	9,5	-0,2	4
0,504	9,8	+0,1	1
0,500	9,6	-0,1	1
	$\Sigma C_{Cu} = 58,2$		$\Sigma (C_{Cu} - \bar{C}_{Cu})^2 = 16$

По данным, приведенным в табл. 2, вычислены  $\bar{C}_{Cu}$ , средняя квадратичная ошибка  $S$ , точность измерения  $e$  с надежностью 0,95 и вероятная относительная погрешность:

$$\bar{C}_{Cu} = 9,7 \cdot 10^{-4} \%$$

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma (C_{Cu} - \bar{C}_{Cu})^2}{n-1}} = \frac{16 \cdot 10^{-10}}{5} = 3,2 \cdot 10^{-5};$$

$$e_{\alpha=0,95} = t_{\alpha, k} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = 2,57 \cdot \frac{3,2 \cdot 10^{-5}}{2,45} = 3,36 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, концентрация меди определяется с точностью  $\pm 3,36 \cdot 10^{-5} \%$ . Вероятная относительная погрешность составляет

$$\pm \frac{3,36 \cdot 10^{-5}}{9,7 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 = \pm 3,5 \%$$

Полученные данные показывают, что ДФТКГК достаточно надежный реагент для определения микрограммовых количеств меди в химических реактивах. Разработанная методика определения меди не требует введения дополнительных маскирующих веществ.

## Вывод

Разработан метод определения микроконцентраций меди с помощью  $N, N'$ -дифенилтиокарбамилгидроксамовой кислоты в некоторых химических реактивах. Определение меди производится из кислой среды (0,5 н.  $H_2SO_4$ ). Вероятная относительная погрешность определения меди в азотнокислом никеле не превышает  $\pm 3,5 \%$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- И. С. Мустафин, И. С. Фрумина, М. Д. Интелегатор. Ассортимент реактивов на медь. М., 1969 (ИРЕА).
- И. С. Фрумина, И. С. Мустафин, М. Д. Интелегатор. Применение органических реактивов в анализе. Под ред. И. С. Мустафина. Изд-во Саратов. ун-та, 1968, стр. 143.
- Инструкция по анализу воды, пара и отложений в теплосиловом хозяйстве. М., «Энергия», 1967.
- В. П. Маклакова. Ж. анал. хим., 1970, 25, 2, 257.
- В. П. Маклакова, И. П. Рязанов, Зав. лаб., 1968, 9, 1049.



УДК 543.70

М. И. ЗАБОВА, В. С. БЕЛЯНИНА

 ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ  
 С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ

Пиридиновые азосоединения с оксигруппой в орто-положении к азогруппе широко используются для определения многих элементов. Наиболее распространены 4-(2-пиридилазо)нафтол (ПАН) и 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), которые взаимодействуют с ионами небольших радиусов, несущих большой положительный заряд. ПАР по сравнению с ПАН хорошо растворим в воде и в ряде случаев превосходит его по чувствительности и избирательности. В кислых растворах он взаимодействует с металлами с образованием комплексов  $MeRH^+$ , а в щелочных  $MeR_2^-$  [1, 2]. Цирконий взаимодействует с ПАР в интервале pH 1—9 [3]. Высокая склонность циркония к гидролизу и полимеризации затрудняет использование комплекса Zr—ПАР в анализе. Поведение циркония в реакциях комплексообразования в большей степени зависит от кислотности раствора, чем от концентрации его в растворе. В растворах с кислотностью  $< 0,5$ —1 н. HCl цирконий существует в виде гидроксокомплексов  $[Zr(OH)_n \cdot mH_2O]^{(4-n)+}$ , которые полимеризуются в полиядерные частицы  $-O-Zr(OH)_2-O-$  различной длины и различной реакционной способности. В более кислых растворах он существует в виде частиц  $-O-ZrCl_2-O-ZrCl_2-O-$ .... Связь циркония с ионами гидроксила прочнее, чем с ионом хлора, поэтому в реакциях комплексообразования вытеснение ионов хлора идет легче [4, 5]. Для увеличения реакционной способности рекомендуют [5—9] кипячение кислых растворов циркония. Полная деполимеризация последнего происходит при кипячении растворов с кислотностью  $> 3$  н. HCl или  $HNO_3$  в течение 10—15 мин. Нагревание растворов солей циркония с невысокой кислотностью (0,5—1 н. HCl) приводит к более глубокому гидролизу. Полимеры при нагревании увеличиваются до размеров коллоидных частиц, которые не разрушаются при действии реактива [5—9].

Комплексное соединение циркония с ПАР подробно изучено в ряде работ [10—12], в которых показана возможность применения ПАР для определения циркония в чистых солях щелочных и щелочноземельных металлов, цинка, алюминия и др.

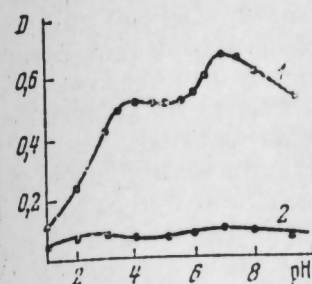


Рис. 1. Влияние pH на образование комплекса Zr—ПАР. 1—Zr—ПАР; 2—ПАР.  $(1-2-C_{Zr}=1,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $C_{ПАР}=1,86 \cdot 10^{-4}$  моль/л; ФЭК-Н-57;  $\lambda=536$  нм;  $l=2$  см).

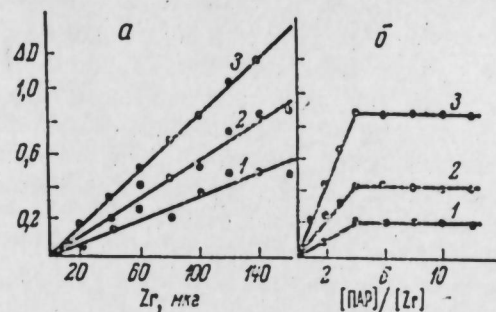


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов от концентрации циркония при различных pH (а) и влияние ПАР на образование комплекса Zr—ПАР (б). а—pH; 1—2,0; 2—3,0; 3—4,0 ( $1-3-C_{ПАР}=1,86 \cdot 10^{-4}$  моль/л). б— $C_{Zr} \cdot 10^4$ ; 1—1,1; 2—2,2; 3—4,4 моль/л. а, б—ФЭК-Н-57;  $\lambda=536$  нм;  $l=2$  (а) и 1 см (б).

Цель настоящей работы — изучение условий применения соединений циркония с ПАР для определения циркония в сложных легированных сталях. Предварительные опыты показали, что для наиболее полного взаимодействия циркония с ПАР необходимо предварительно выпаривать раствор циркония с HCl (1 : 1) до объема  $\sim 1$  мл, затем добавлять реактив, раствор желатинный для стабилизации комплекса и устанавливать соответствующее значение pH. Зависимость оптической плотности растворов от pH (рис. 1) указывает на образование двух соединений циркония с ПАР: одного в интервале pH 2—5, другого при pH 7. Это согласуется с данными [10] и не подтверждает выводы работы [12]. Для аналитического использования можно выбрать область pH 3,5—4,5. При pH 4,0 состав комплекса соответствует отношению Zr : ПАР = 1 : 1 [10, 11]. В исследовании [12] использована реакция циркония ПАР при pH 1,8—2,0. Наши опыты показали, что реакция при pH 2—3 дает плохо воспроизводимые результаты (рис. 2, а). Строгое подчинение закону Бера наблюдается при проведении реакции в среде ацетатного буфера (pH 4,0) при содержании циркония 5—200 мкг в 50 мл раствора. Кажущийся молярный коэффициент погашения равен  $2,1 \cdot 10^4$ . Комплекс Zr—ПАР образуется при комнатной температуре в течение 10—15 мин и устойчив длительное время. Опыты с переменной концентрацией реактива показали, что для полного взаимодействия циркония с ПАР при pH 4,0 требуется 4-кратный избыток реагента (см. рис. 2, б).

Максимум светопоглощения растворов соединения циркония с ПАР при pH 4,0 наблюдается при 520—560 нм, а максимум поглощения реагента при 400 нм.

Препятствуют образованию комплексов комплексоном III, щавелевая, винная и лимонная кислоты. Определению не мешают Al,

Mn<sup>II</sup>, Cr<sup>III</sup>, Si<sup>IV</sup>, а также до 0,2 мг Mo<sup>IV</sup>, Nb<sup>V</sup>, P<sup>V</sup>. Мешают V<sup>V</sup>, Ti<sup>IV</sup>, Fe<sup>III</sup>, Ni<sup>II</sup>. Определение циркония с ПАР в сложных материалах возможно, только после предварительного отделения мешающих элементов. Среди методов отделения наиболее чувствительным и избирательным является осаждение циркония с фениларсоновой кислотой [13]. В высоколегированных сплавах, содержащих титан и церий, осадок фениларсоната циркония загрязняется титаном. Добавление перекиси водорода при осаждении циркония устраняет соосаждение титана [14]. При высоком содержании титана и железа используют перосаждение.

#### Методика анализа

Навеску стали 0,2 г растворяли в 50 мл HCl (1 : 1), добавляли 2—3 мл HNO<sub>3</sub> (уд. вес 1,40), нагревали до удаления окислов азота, добавляли 5—10 мл HCl (уд. вес. 1,19) и снова упаривали до сиропа. Эту операцию повторяли. Охлаждали, разбавляли до ~70 мл водой, добавляли 10 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, немного мацерированной бумаги и к холодному раствору добавляли 10 мл 10%-ного раствора фениларсоновой кислоты, нагретой до 50—60° С. Через 2 ч осадок отфильтровывали через фильтр «синяя лента», промывали 1%-ным раствором HCl, содержащим 1% фениларсоновой кислоты. Далее осадок вместе с фильтром переносили в стакан, добавляли 10 мл HCl (уд. вес. 1,19) и нагревали до растворения осадка фениларсоната циркония. Затем разбавляли 40 мл водой, снова осаждали фениларсонат циркония при кипячении раствора и оставляли на 2 ч на теплой бане.

Отфильтрованный осадок помещали в фарфоровый тигель, озоляли, прокаливали и сплавляли с 1 г пиросульфата калия. Плав растворяли в HCl (1 : 2), переводили в мерную колбу емкостью 100 мл и тем же раствором соляной кислоты доводили до метки. Отбирали 5—10 мл раствора в стакан емкостью 50 мл, добавляли 5 мл HCl (1 : 1), выпаривали до объема 1 мл, добавляли 1 мл 0,1%-ного раствора ПАР, 2 мл 1%-ного раствора желатин и ~5 мл 20%-ного раствора CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> до pH 4,0 (контролировали по универсальной индикаторной бумаге). Через 30 мин переводили исследуемый раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, доводили до метки ацетатным буфером (pH 4,0). Оптическую плотность раствора определяли на фотоколориметре ФЭК-Н-57 в кювете с l=2 см при 536 нм относительно холостой пробы. Содержание циркония находили по графику.

Для построения градуировочного графика в ряд стаканов емкостью 50 мл отбирали 0,1—1 мл стандартного раствора с содержанием 100 мкг/мл циркония и далее делали как при анализе пробы. Результаты анализа сталей представлены в таблице.

Результаты определения циркония в сплавах (n=7)

Стандартный образец	Содержание по паспорту	Найдено	$S_{\bar{x}} \cdot 10^{-3}$	Коэффициент вариации, % отн.
	%			
911	0,088	0,086	1,48	1,7
913	0,10	0,110	0,94	2,5
914	0,024	0,024	0,95	3,9
1236	0,180	0,190	5,7	3,2
912	0,060	0,059	1,16	1,3

#### Вывод

Цирконий взаимодействует с ПАР в среде ацетатного буфера (pH 4,0). Кажущийся молярный коэффициент погашения равен  $2,1 \cdot 10^4$ . При определении циркония с ПАР в сложных сплавах требуется предварительное отделение мешающих элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Anderson, G. Nickless. *Analyst*, 1967, 92, 207.
2. А. И. Бусев, В. М. Иванов. *Ж. анал. хим.*, 1964, 19, 1238.
3. М. И. Штоколо. *Ж. неорг. хим.*, 1968, 13, 748.
4. С. В. Елинсон, К. И. Петров. *Аналитическая химия циркония и гафния*. М., «Наука», 1965.
5. А. К. Бабко, Г. И. Гридчина. *Ж. неорг. хим.*, 1962, 7, 889.
6. И. А. Церковницкая, Н. С. Боровская. *Вестн. ЛГУ, серия хим.*, 1968, 14, 149.
7. S. Sinka, S. Das Gupta. *Analyst*, 1967, 92, 558.
8. P. Rakalus. *Analyst Chim. acta*, 1969, 44, 73.
9. Ю. А. Чернихов, В. Ф. Лукьянов. *Ж. анал. хим.*, 1959, 4, 207.
10. М. И. Штоколо. *Ж. анал. хим.*, 1968, 13, 748.
11. М. И. Штоколо. *Укр. хим. ж.*, 1968, 21, 1172.
12. Ю. К. Целниский, Е. В. Лапицкая. *Химические реактивы и препараты*. Тр. Ин-та хим. реактивов и особо чистых в-в, 1969, вып. 31, стр. 310.
13. Ю. М. Дедков, Д. И. Рябчиков. *Органические реактивы в аналитической химии циркония*. М., «Наука», 1970.
14. Р. Б. Голубцова. *Зав. лаб.*, 1951, 17, 519; 1961, 26, 5.

УДК 542.61

М. З. ХАРКОВЕР, Н. А. АРАПОВА

КИНЕТИКА РЕЭКСТРАКЦИИ ТИОКСИНАТОВ  
НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Экстракция внутрикомплексных соединений — один из наиболее широко распространенных методов концентрирования и разделения элементов. Однако экстракционное разделение для многих систем не эффективно вследствие того, что реагенты являются групповыми: в широком интервале кислотности водной фазы экстрагируется большая группа элементов. Чтобы обеспечить большую избирательность, которая не может быть достигнута регулированием кислотности среды, экстракцию часто сочетают с реэкстракцией.

При изучении реэкстрагируемости 8-меркаптохинолинов (тиооксинатов) минеральными кислотами было выявлено сильное смещение кривых реэкстракции в более кислую область по сравнению с кривыми экстракции у тиооксинатов никеля и кобальта [1]. В связи с возможностью использования подобной «аномалии» для целей разделения элементов представляет интерес более подробное изучение факторов, влияющих на скорость реэкстракционного процесса: кислотности реэкстрагента, концентрации реагента в органической фазе, соотношения фаз, температуры.

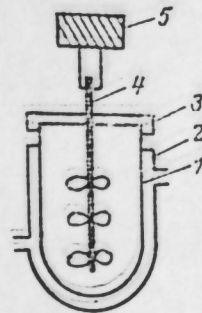
## Экспериментальная часть

В работе применяли хлороформные растворы тиооксина. Растворы реагента в хлороформе получали экстракцией его из насыщенного при pH 5—5,5 водного раствора. Концентрацию тиооксина в органической фазе устанавливали расчетным путем, измеряя оптическую плотность раствора при  $\lambda = 325$  нм и пользуясь значением молярного коэффициента погашения (4460) [2]. Концентрация исходного раствора  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Разбавляя его, готовили растворы необходимой концентрации. Реактивы применяли марки «х.ч.». Хлороформ очищали [3]. Растворы аммиака и соляной кислоты (за исключением 12 н. раствора) перегоняли. Воду применяли бидистиллированную.

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4 в кварцевой кювете с  $l = 1,0$  см и на фотоколориметре ФЭК-Н-57. Кислотность растворов устанавливали обычным аналитическим путем.

Рис. 1. Схема экстрактора.

1 — рабочий сосуд; 2 — рубашка; 3 — крышка; 4 — мешалка; 5 — мотор.



Реэкстракцию проводили в экстракторе с водяным термостатированием (рис. 1). Температура проведения опытов  $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$ .

Методики проведения экспериментов по изучению влияния различных факторов на скорость реэкстракции были следующими.

При изучении зависимости скорости процесса от концентрации ионов водорода к 10 мл хлороформного раствора тиооксината приливали 10 мл реэкстрагента (раствор соляной кислоты) и реэкстрагировали в интервале 1—20 мин. Органическую фазу фильтровали через комочек ваты и измеряли оптические плотности на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 5 (для тиооксината никеля) и № 3 (для тиооксината кобальта). Количество оставшегося в органической фазе тиооксината рассчитывали в процентах, принимая оптическую плотность исходного экстракта за 100.

При изучении влияния концентрации реагента в органической фазе на скорость реэкстракции готовили ряд хлороформных растворов реагента различной концентрации. Этими растворами проводили экстракцию одинаковых количеств никеля и кобальта из водной фазы при оптимальной кислотности (pH 5,0). Затем проводили реэкстракцию тиооксината 5, а кобальта 12 н. HCl.

При изучении влияния соотношения объемов фаз (V<sub>ор</sub> : V<sub>вод</sub>) на скорость реэкстракции к 10 мл хлороформного раствора тиооксината добавляли определенный объем реэкстрагента и в случае тиооксината никеля 5, а кобальта 12 н. HCl и проводили реэкстракцию в интервале 1—15 мин. По величинам оптических плотностей вычисляли процентное содержание тиооксината в органической фазе.

Существенным был вопрос о выборе скорости вращения мешалки, которая должна быть такой, чтобы обеспечить реэкстракцию ионизированного процесса определяли химические реакции, а не скорость массопереноса [4, 5]. Критерий такого выбора — независимость скорости реэкстракции от скорости перемешивания. Предварительными опытами установлено, что наилучшей скоростью мешалки 3000 об/мин, скорость реэкстракционного процесса практически не зависит от скорости перемешивания. Результаты исследований даны на рис. 2—4.

## Обсуждение результатов

Изучение влияния различных факторов на скорость реэкстракционного процесса тесно связано с вопросом о характере химических реакций, протекающих при реэкстракции. Принято считать,

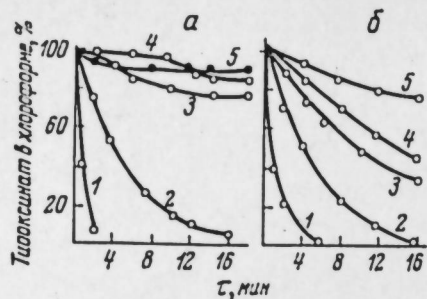


Рис. 2. Кинетика реэкстракции тиюоксината никеля (1—3) и кобальта (4, 5) в зависимости от кислотности водной фазы (а) и от температуры (б).  
а: 1—7, 2—5, 3—3, 4—12, 5—8 и. НСl.  
б: 1—10, 2—20, 3—40, 4—20, 5—40° С.

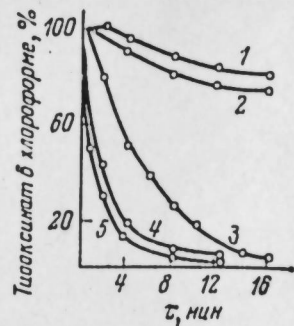
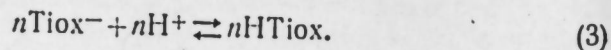
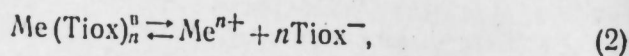
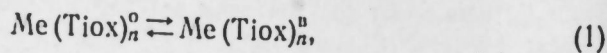
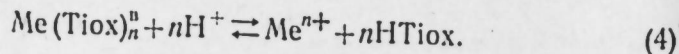


Рис. 3. Кинетика реэкстракции тиюоксидатов кобальта (1, 2) и никеля (3—5) в зависимости от концентрации реагента в органической фазе.  
[НТюх] · 10<sup>-3</sup>, моль/л: 1—7,5; 2—3,6; 3—7,6; 4—2,5; 5—1,2.

тать [4—6], что в случае применения реагента, растворенного в органической фазе, образование экстрагирующего внутрикмплексного соединения происходит в водной среде и кинетика экстракции (в случае, если скорость массопередачи достаточно велика) определяется химическими реакциями, в результате которых образуется комплекс. Основной при реэкстракции минеральными кислотами (в частности соляной) является реакция протоллиза. Поэтому с большей степенью вероятности можно предположить, что подобно, например, реакциям в обменных экстракционных системах [7], процесс разложения комплекса кислотой протекает в водной фазе. В общем случае протекающие при реэкстракции тиюоксидатов процессы можно выразить схемой:



Так как в сильно кислых средах трудно предположить существование промежуточных форм типа  $[\text{Me}(\text{Tioх})_{n-1}]^+$ , то суммарный процесс из (2) и (3) можно представить в виде



Наряду с процессами (1)—(4) наблюдаются следующие равновесия:

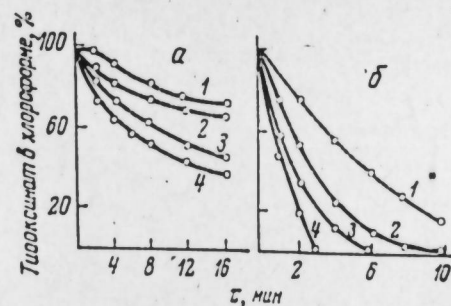
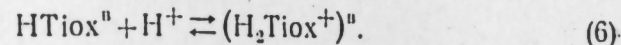


Рис. 4. Кинетика реэкстракции тиюоксината кобальта (а) и никеля (б) в зависимости от отношения фаз ( $V_n:V_o$ ).  
1—1:1; 2—2:1; 3—4:1; 4—8:1.

и в кислой среде



Исходя из этих представлений о процессе реэкстракции, полученные экспериментальные данные объясняются следующим. Скорость реэкстракции в значительной мере зависит от концентрации ионов водорода в водной фазе: с увеличением их концентрации увеличивается скорость реэкстракции (см. рис. 2). Подобная зависимость — следствие увеличения скорости прямой реакции в равновесии (4), что ведет к пропорциональному увеличению скорости перехода тиюоксината из хлороформа в водную фазу. Обращает на себя внимание факт очень медленного разложения тиюоксината кобальта по сравнению с комплексом никеля. Большая инертность тиюоксината кобальта в реакции протоллиза видна и из опытов по изучению скорости реакций при проведении их непосредственно в водной среде. Тиюоксинаты кобальта и никеля были синтезированы в оптимальных условиях их образования (рН 5), а затем с помощью раствора НСl повышена концентрация ионов водорода. В одной группе опытов проводили экстракцию сразу после добавления кислоты, в другой — после 60-минутной выдержки, в третьей (контрольной) — в оптимальной области (рН 5). Оптические плотности экстрактов измеряли на фотоколориметре ФЭК-Н-57.

Результаты опытов представлены в таблице. Видно, что тиюоксинат кобальта очень трудно разлагается даже концентрированной кислотой, что подтверждают данные по изучению кинетики реэкстракции в зависимости от кислотности реэкстрагента.

На скорость реэкстракции влияет и концентрация свободного реагента в органической фазе. С уменьшением концентрации тиюоксина увеличивается скорость реэкстракции (см. рис. 3). Это можно объяснить тем, что в случае применения реэкстрагентов с высокой концентрацией ионов водорода коэффициент распределения реагента очень малая величина, и при реэкстракции практически все количество тиюоксина переходит в водную фазу. При этом создается достаточная концентрация для уменьшения скорости прямого процесса (4).

Экстракция тиюксинатов кобальта и никеля из кислой среды

Кислотность	Время выдерж-ки, мин	Оптическая плотность
Co (Tiox) <sub>2</sub>		
pH 5	0	0,420
5 н. HCl	0	0,378
12 н. HCl	0	0,333
5 н. HCl	60	0,378
12 н. HCl	60	0,005
Ni (Tiox) <sub>2</sub>		
pH 5	0	0,250
5 н. HCl	0	0,172
5 н. HCl	60	0,002

Экспериментальные результаты работы объясняются на основании общих представлений о процессах, протекающих при экстракции и реэкстракции. При интерпретации экспериментальных результатов предполагается, что комплекс  $Me(Tiox)_n$  в водной фазе является электролитом, т. е. процесс (2) идет с заметной скоростью. Такое предположение можно сделать для тиюксинатов тех металлов, процессы экстракции и реэкстракции которых полностью обратимы [1] (Pb, Mn, Zn, Bi и др.). Сильное смещение кривой реэкстракции в кислую область по сравнению с кривой экстракции у тиюксинатов кобальта и никеля указывает на необратимость реэкстракционного процесса вследствие их особой «инертности». Последняя наблюдается и у других ВКС (дитизионатов никеля и кобальта, диэтилдитиокарбаминатов кобальта и палладия, нитрозоафтолата кобальта и др.). Кинетическая инертность этих комплексов объясняется низкой степенью лабильности лигандов [7, 8].

«Несоответствие» кривых экстракции и реэкстракции тиюксинатов кобальта и никеля объяснено [9] образованием ими комплексов биполярного строения, вследствие чего возможно образование ионных полимеров. Подобные ионные ассоциаты образуют с тиюксином элементы с неукомплектованными *d*-уровнями. В кристаллическом состоянии эти тиюксинаты также существуют в виде ионных полимеров. Образование ионных ассоциатов препятствует переходу отдельных молекул ВКС в водную фазу, что является причиной наблюдающегося несовпадения рН-интервалов экстракции и реэкстракции.

Характер зависимости скорости реэкстракции от изученных в работе факторов позволяет предположить, что в случае образования ионных полимеров предваряющей стадией в приведенной выше схеме равновесий при реэкстракции должна быть деполимеризация.

Противоположный эффект вызывает увеличение отношения  $V_p : V_0$ , скорость реэкстракции также увеличивается (см. рис. 4). Это — следствие уменьшения общей концентрации тиюксина в водной фазе.

Температура также оказывает влияние на кинетику реэкстракции тиюксинатов — с ее повышением скорость процесса увеличивается (см. рис. 2, б). По-видимому, это связано как с увеличением скоростей химических реакций, так и с уменьшением коэффициента распределения при росте температуры.

Вывод

Изучена кинетика реэкстракции тиюксинатов никеля и кобальта в зависимости от влияния кислотности реэкстрагента, концентрации тиюксина в органической фазе, температуры, отношения фаз. Полученные результаты обсуждены с точки зрения представлений о процессах, протекающих при экстракции и реэкстракции в гетерогенной двухфазной системе.

ЛИТЕРАТУРА

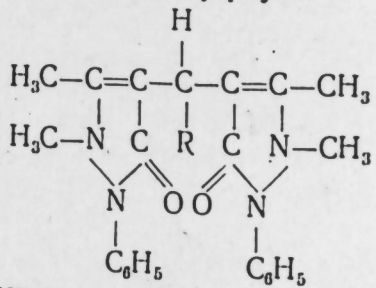
1. М. З. Харковер, В. Ф. Барковский. Изв. АН Латв. ССР, серия химич., 1966, 2, 167.
2. Ю. А. Банковский, Л. М. Чера, А. Ф. Иевиньш. Ж. анал. хим., 1963, 18, 668.
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. М., ИЛ, 1958.
4. Ю. А. Золотов, И. П. Алимарин, В. А. Бодня. Ж. анал. хим., 1964, 19, 28.
5. Ю. А. Золотов. Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968.
6. А. А. Абрамзон, Н. А. Коган. Ж. прикл. хим., 1963, 36, 2012; 1965, 38, 602.
7. Б. Я. Спиваков, Ю. А. Золотов. Ж. анал. хим., 1969, 24, 1773.
8. Ф. Басоло, Р. Джонсон. Химия координационных соединений. М., «Мир», 1966.
9. Ю. А. Банковский. Меркаптохинолины и их взаимодействие с ионами металлов. (Автореф. докт. дисс.). Рига, 1968.

УДК 543.70

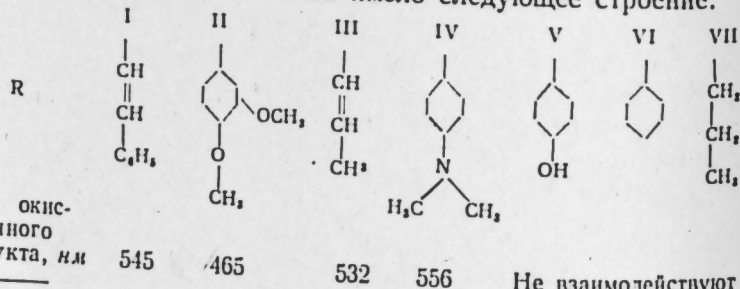
А. Н. ТАНАНАЕВА

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТ И ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)  
НА РЕАКЦИЮ ХРОМА (VI) С НЕКОТОРЫМИ РЕДОКСАНАМИ

Редоксаны — различно замещенные производные диантипирилметана — были предложены для определения ряда ионов-окислителей. Н. А. Канаев с соавторами [1, 2] изучили большое число этих реагентов и предложили один из них — диантипирилстирилметан (редоксан I, диантико) — для фотометрического определения церия, марганца, палладия и ванадия. В. Н. Подчайнова с соавторами [3, 4] использовали его для определения ванадия и хрома в некоторых других объектах. Продуктом взаимодействия редоксана I с окислителями является окрашенное в красный цвет соединение, максимум поглощения которого не зависит от химической природы окислителя. Механизм реакции еще недостаточно хорошо изучен. Цель настоящей работы — более детальное изучение взаимодействия некоторых редоксанов с хромом (VI) в различных средах и выяснение возможности разработки методики определения хрома в присутствии ионов железа (III). Были опробованы семь редоксанов<sup>1</sup> общей формулы



где R для различных редоксанов имело следующее строение:



<sup>1</sup> Все редоксаны предоставлены Н. А. Канаевым.

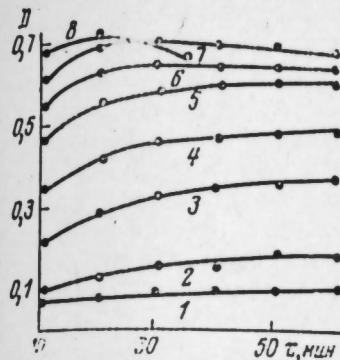


Рис. 1. Влияние концентрации HCl и времени на развитие окраски при взаимодействии хрома (VI) с диантипирилвинилбензолметаном.

1-8 — соответственно, 1-8 М HCl

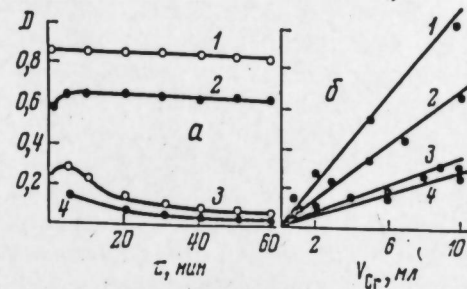


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора бихромата калия (8,6 мкг Cr в 50 мл раствора) от времени в 1%-ном растворе щавелевой кислоты с различными редоксанами — а и от концентрации хрома (VI) ( $C_{\text{Cr}}=0,00086 \text{ мг/мл}$ ;  $C_{\text{R}}=1\%$ -ный раствор,  $V_{\text{R}}=0,5 \text{ мл}$ ) — б.

а — редоксаны: 1 — I; 2 — II; 3 — III; 4 — IV.  
б — среда кислоты: 1, 2 — 1%-ный раствор щавелевой (1 — редоксан I, 2 — редоксан II); 3 — 6 М соляной и 4 — 6 М фосфорной.

Исследование проводили на фотоколориметрах ФЭК-М, ФЭК-Н-57 и спектрофотометре СФ-2М в кюветках с расстояниями между стенками 5 см. Для определения брали по 0,5 мл 1%-ных спиртовых (этиловых или метиловых) растворов редоксанов. Все они, кроме раствора редоксана III, достаточно устойчивы. При выполнении определения соблюдали последовательность сливания реагентов: к раствору хрома (VI) прибавляли реагент и, выдержав 0,5—1 мин, прибавляли кислоту для создания среды реакции. Определения выполняли в мерных колбочках вместимостью 50,00 мл.

По данным Н. А. Канаева [1], редоксан I непригоден для фотометрического определения хрома (VI), так как в 2 М растворе серной кислоты появляется слабая, медленно развивающаяся окраска. Нам обнаружено [3], что хром (VI) реагирует с редоксаном I более энергично только в сильно кислых средах. При малых концентрациях кислот окраска действительно слабая и развивается медленно. Зависимость изменения оптической плотности растворов хрома (VI) с редоксаном I в среде соляной кислоты разной молярности показана на рис. 1.

Кроме соляной, проверено влияние других кислот на протекание этой реакции. Фосфорная и азотная кислоты взяты разбавленными водой (1:1), серная и хлорная (1:10), щавелевая (0,5—10%-ной концентрации), уксусная, лимонная, винная, сульфосалициловая (концентрированные растворы), муравьиная кислота (40%-ная) и едкий натр (2 М раствор).

Наиболее интенсивную розовую окраску давали пробы с редоксаном I, более слабая окраска в растворах с редоксаном III. Редок-

ксан II образовывал продукты окисления желтого цвета. Редоксаны V—VII во всех средах не образовывали окрашенных продуктов и поэтому в дальнейших исследованиях их не применяли.

Влияние среды на реакцию хрома (VI) с редоксанами следующее. Из неорганических кислот самая яркая окраска наблюдалась в среде соляной и фосфорной, слабее — в серной и самая слабая окраска в азотной. В хлорной кислоте образовывался осадок. В растворах органических кислот (кроме щавелевой) окраска малоинтенсивная. В растворе щавелевой кислоты, даже 0,5%-ной концентрации, окраска очень интенсивная и устойчивая. Эффект увеличения чувствительности определения ванадия с редоксаном I в присутствии щавелевой кислоты отмечен ранее, а для церия этот эффект не наблюдается [2]. В щелочной среде окрашенного продукта не образуется.

Результаты измерения оптической плотности растворов одного и того же количества хрома (VI) с различными редоксанами в 1%-ном растворе щавелевой кислоты представлены на рис. 2, а. Видно, что наибольшие значения оптической плотности получены с редоксаном I, несколько меньше — с редоксаном II. Оба продукта окисления в растворе достаточно устойчивы. Редоксаны III и IV дают значительно меньшую величину оптической плотности, кроме того, получающиеся соединения мало устойчивы. Вследствие этого редоксаны III и IV в дальнейших исследованиях не применяли.

Продукты окисления редоксанов I и II находятся в прямо пропорциональной зависимости от концентрации хрома (VI) в растворе (см. рис. 2, б). Аналогичная зависимость оптической плотности наблюдается и с увеличением толщины поглощающего слоя. С разбавлением раствора (как водой, так и 1%-ным раствором щавелевой кислоты) и одновременным увеличением в соответствующее число раз толщины поглощающего слоя оптическая плотность не изменяется. Это указывает на устойчивость окрашенной формы реа-

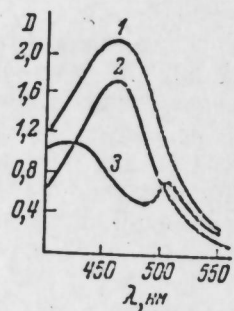


Рис. 3. Спектры поглощения растворов хрома (VI) с диантипиривилбензолметаном. В растворе кислоты: 1, 2 — фосфорной, 3 — соляной; 2 и 3 — в присутствии железа (III).

гента. Интенсивность окраски зависит от количества прибавленного реагента. Постоянство ее достигается при избытке реактива примерно в 50—100 раз.

В среде 6 M по соляной кислоте также наблюдается прямо пропорциональная зависимость оптической плотности  $D$  от концентрации хрома (VI) (см. рис. 2, б). Однако значение  $D$  ниже предыдущих и окраска в этой среде развивается не сразу, а через

15—20 мин и воспроизводимость результатов хуже, чем в среде щавелевой кислоты. В среде 6 M по фосфорной кислоте величина  $D$  немного ниже, чем в растворах соляной такой же молярности. Однако применение фосфорной кислоты необходимо: она устраняет мешающее влияние ионов железа (III). Как показали опыты, для связывания 5 мл 10%-ного раствора сульфата железа (III) достаточно 25 мл 8 M раствора фосфорной кислоты. Приводим спектры поглощения растворов хрома (VI) с редоксаном I в среде фосфорной кислоты в отсутствии и присутствии ионов железа (III) (рис. 3). Для сравнения здесь же даны спектры поглощения раствора, содержащего ионы хрома (VI), железа (III), соляную кислоту и редоксан I.

Поскольку фосфорная кислота несколько понижает оптическую плотность растворов, была проверена возможность использования смеси соляной и фосфорной кислот. Для этого к одному и тому же количеству раствора бихрома калия, содержащего 8,6 мкг хрома (VI), прибавляли редоксан I и 8 M растворы соляной и фосфорной кислот в количестве, необходимом для получения в объеме 50 мл кислотности 6 M (всего 37,5 мл 8 M кислоты). Значение оптической плотности растворов при разном соотношении количеств соляной и фосфорной кислот следующее:

HCl:H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	1:0	2:1	1:1	1:2	0:1
Оптическая плотность . . . . .	0,290	0,285	0,275	0,275	0,230

В дальнейшей работе использовали смесь соляной и фосфорной кислот в отношении 1 : 2. Это соотношение кислот давало достаточно высокие значения оптической плотности и полностью связывало железо.

Для выяснения возможности определения хрома в присутствии железа были приготовлены искусственные смеси, содержащие хром (VI) и железо (III) в разных соотношениях. В присутствии 5 мл 10%-ного раствора сульфата железа в среде, состоящей из 25 мл 8 M раствора фосфорной и 12,5 мл 8 M соляной кислот, наблюдается прямолинейная зависимость оп-

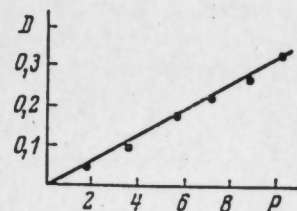


Рис. 4. Градуировочный график для определения хрома в присутствии железа (III) в среде 6 M по фосфорной и соляной кислотам ( $P$  — количество хрома, мкг/50 мл).

тической плотности растворов от концентрации хрома (рис. 4). Аналогичный ход градуировочного графика наблюдается при отношении хрома к железу 1 : 1000—1 : 6000. Это обстоятельство показывает на возможность определения малых содержаний хрома в черных сплавах.

Влияние щавелевой кислоты на реакцию хрома (VI) с редоксаном I исследовали в растворах 0,5—10%-ной концентрации. В 0,5%-ном растворе окраска в присутствии хрома (VI) появляется мгновенно, а раствор реагента в этой среде (пустая проба) почти бесцветен. Окраска в среде щавелевой кислоты устойчива в течение нескольких недель. По мере повышения концентрации щавелевой кислоты интенсивность окраски пустой пробы увеличивается. Параллельно растет и интенсивность окраски раствора, содержащего хром. Если измерения проводить против соответствующей пустой пробы, то результаты получаются постоянными, не зависящими от концентрации щавелевой кислоты. Однако в целях экономии дефицитной щавелевой кислоты и для более четкого определения следует считать оптимальной для прохождения реакции хрома (VI) с редоксаном I концентрацию ее в пределах 0,5—1%.

При стоянии на свету интенсивность окраски пустой пробы увеличивается и примерно через трое суток (в зависимости от концентрации щавелевой кислоты) достигает интенсивности окраски пробы, содержащей хром. Пробы, стоящие в открытых склянках в темноте, не увеличивают интенсивности окраски. Влияние освещенности на скорость развития окраски в гораздо меньшей степени отмечено и в солянокислых растворах. Это указывает на то, что окисление реактива происходит с участием свободных радикалов.

#### Выводы

1. Проверена возможность применения семи редоксанов для фотометрического определения хрома. Из них наиболее подробно изучен диантипирилстирилметан (редоксан I, диантико).
2. Лучшей средой для выполнения определения является щавелевая кислота, но можно использовать соляную и фосфорную.
3. Мешающее влияние ионов железа (III) в водном растворе можно устранять фосфорной кислотой.
4. Показана возможность определения малых содержаний хрома в присутствии железа (III).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Канаев. Ж. анал. хим., 1963, 18, 5, 575.
2. Н. А. Канаев, Н. В. Трофимов. Применение органических реагентов в химико-аналитическом контроле качества материалов. Мат-лы семинара МДНТП. М., 1967, стр. 134.
3. В. Н. Подчайнова, А. Н. Танаева, Г. А. Середя. Там же, стр. 8.
4. В. Н. Подчайнова, А. В. Долгорев, В. Н. Дергачев. Зав. лаб., 1965, 7, 790.

УДК 543.70

Т. Н. БОНДАРЕВА, Т. В. ПОТАПОВА

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Большинство объемных методов определения церия основано на использовании окислительных свойств иона  $Ce^{IV}$ . Эти методы очень чувствительны и точны. Однако в некоторых случаях (при определении малых количеств церия) встречаются осложнения, связанные с предварительной подготовкой пробы к анализу. Церий в таких случаях должен быть переведен в четырехвалентное состояние. Окисление, как правило, ведут персульфатом аммония. Неудобство данного окислителя состоит в необходимости пользоваться в качестве катализатора раствором азотнокислого серебра, что недопустимо в присутствии ионов  $Cl^-$ . Замена соли серебра солями кобальта исключает этот недостаток. Однако при определении очень малых количеств солей церия персульфатным методом результаты завышены из-за неполного удаления избытка персульфата.

Более удобны методы, основанные на титровании трехвалентного церия. Так, предложен метод кондуктометрического титрования  $Ce^{III}$  0,01 н. раствором оксалата аммония или щавелевой кислоты при 30°С [1]. Возможно кондуктометрическое титрование микроколичеств трехвалентного церия селенистой кислотой в 70%-ном растворе этилового спирта [2].

Описан метод потенциометрического титрования  $Ce^{III}$  бихроматом калия в 12 М растворе фосфорной кислоты [3]. Потенциометрическое определение церия (III) путем осаждения его ферроцианидом калия изучено рядом авторов [4, 5]. Титрование возможно в 30%-ном этанольном растворе. Согласно данным [6], трехвалентный церий образует комплекс с комплексомом III. Учитывая достаточную прочность трилонатного комплекса  $Ce^{III}$ , можно использовать комплексон III, как реактив для определения церия.

Нами найдено указание [7], согласно которому церий (IV) титруется раствором комплексона III. Титрование ведется потенциометрическим методом с использованием серебряного электрода в качестве индикаторного в присутствии небольших количеств комплексоната серебра. Кроме того, опубликована работа [8] по так называемой вытеснительной комплексометрии, где реактивом является комплексонат церия (III). Метод основан на взаимо-



действию ионов определяемых металлов с комплексонатом церия. В результате выделяется эквивалентное количество трехвалентного церия, которое титруется раствором комплексона III. В качестве индикатора используется ксиленоловый оранжевый. Титрование ведется при pH 5,6—6,0.

В настоящей работе предполагалось применить потенциометрический вариант метода для определения трехвалентного церия в продуктах черной металлургии. Предварительно сделана попытка воспроизвести методику, описанную в работе [7].

### Экспериментальная часть

Анализируемый раствор соли церия (IV) нейтрализовали раствором едкого натра по метилоранжу, насыщали тетраборатом натрия, довели объем раствора водой до 100 мл, прибавляли 0,2 мл 0,005 М раствора комплексоната серебра и титровали 0,05 н. раствором комплексона III. Точку эквивалентности определяли потенциометрическим методом, используя серебряный электрод в качестве индикаторного, электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты получены неудовлетворительные. Резкое падение потенциала от прибавления первых капель раствора свидетельствует о том, что церий (IV) не титруется комплексом (рис. 1, а). По-видимому, данные, приведенные в работе [7], ошибочны.

В дальнейшем нами исследована возможность потенциометрического титрования трехвалентного церия. Поскольку комплекс  $Ce^{III}$  с комплексоном III образуется в интервале pH 4,0—10, титрование проводим также в боратном буферном растворе (pH 9). Методика титрования описана выше. Кривые титрования приведены на рис. 1, б. Точку эквивалентности находили по пересечению верхней касательной. По данным титрования строили калибровочный график (рис. 2), из которого видно, что между количеством взятого церия и объемом раствора комплексона III существует прямопропорциональная зависимость. В дальнейшем выяснилось, что четырехвалентный церий не влияет на титрование

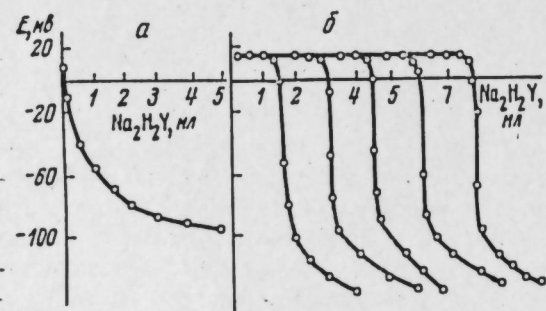


Рис. 1. Кривая титрования  $Ce^{IV}$  — а и растворов церия (III) — б раствором комплексона III.

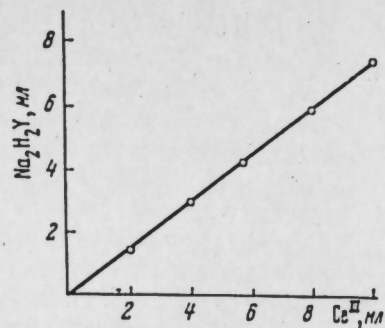


Рис. 2. Калибровочный график для трилонометрического определения церия.

трехвалентного. Титрование можно вести как санти-, так и миллимолярными растворами комплексона.

При добавлении тетрабората натрия к раствору соли церия (III) наблюдается выпадение белого осадка, который в процессе титрования растворяется. Состав осадка нами не исследовался. Его образование не влияет на результаты определения церия, если титрование проводить сразу после создания необходимого pH. Если титрование проводить после некоторого стояния (в течение 20—40 мин), то скорость установления потенциала серебряного электрода уменьшается, хотя при медленном титровании результаты получаются правильными.

Исследования показали, что железо (III) и хром (III) не мешают при титровании, если количество их не превышает 1 мг в титруемом растворе. Марганец (II) мешает определению церия. Ванадий как четырех-, так и пятивалентный, даже в больших количествах, титрованию церия (III) комплексонам не мешает.

Поскольку в анализируемых образцах, представляющих собой продукты черной металлургии, количества железа и хрома значительно выше допустимых, кроме того, как правило, присутствует марганец, то при определении церия комплексометрическим методом необходимо их отделить. Попытка использовать хроматографический метод отделения мешающих элементов (на катионите КУ-2) в сочетании с титрованием церия не дала положительных результатов.

Для отделения церия от мешающих элементов нами использован метод А. А. Амшеевой и Д. В. Безуглого [9], при помощи которого церий осаждается в виде фторида при pH 2. Для исключения влияния железа прибавляют аскорбиновую кислоту.

### Методика отделения церия в виде фторида от Mn, Cr, Fe, V и определения титрованием комплексона III

В коническую колбу помещали по 5 мл 0,004 М раствор соли церия (III), 1 М раствор соли железа (III), 0,02 М растворы солей марганца (II), хрома (III) и ванадия (V), добавляли 20 мл HCl (1 : 1), 0,5 г аскорбиновой кислоты и по каплям 25%-ный раствор  $NH_4OH$  до начала образования осадка. Затем прибавляли

Таблица 1

Результаты определения церия после отделения его от Fe, Mn, Cr и V в форме фторида

Церий, мг		Ошибка определения	
введено	найдено	абсолютная	относительная
0,395	0,363	-0,032	8,11
0,395	0,374	-0,021	5,32
0,395	0,351	-0,044	11,11
0,740	0,725	-0,015	2,02
0,740	0,711	-0,029	3,92
0,740	0,730	-0,010	1,35
1,48	1,43	-0,05	3,38
1,48	1,46	-0,02	1,35
1,48	1,46	-0,02	1,35
2,46	2,46	0,00	0,00
2,46	2,42	-0,04	1,62
2,46	2,50	+0,04	1,62
3,94	3,94	0,00	0,00
3,94	3,95	+0,01	0,25
3,94	3,97	+0,03	0,76

Примечание. Fe<sup>III</sup> 250·10<sup>-3</sup>, Mn<sup>II</sup> 5,49·10<sup>-3</sup>, Cr<sup>III</sup> 5,2·10<sup>-3</sup>, V<sup>V</sup> 5,09·10<sup>-3</sup> г.

сона III с потенциметрической индикацией точки эквивалентности. Одновременно ставили пустой опыт. Результаты можно считать удовлетворительными (табл. 1). Методика была проверена на производственных образцах следующего состава, %:

	Ce	Mn	Cr	Ni	Ti	Al
Образец 221 . . .	—	0,78	1,70	0,93	—	—
» 912 . . .	0,029	0,78	0,22	0,48	0,20	0,72

Примечание. Навеска 1 г; при анализе образца 912 без добавок навеска была 2 г.

### Методика анализа

Навеску пробы растворяли в 25—30 мл HCl (1:1) в стакане на 250 мл, закрытом часовым стеклом. После растворения осторожно, по каплям прибавляли HNO<sub>3</sub> для разрушения карбидов. Раствор кипятили до удаления окислов азота, отфильтровывали от графита в коническую колбу емкостью 100 мл. Объем фильтрата вместе с промывными водами не должен быть больше 50 мл.

В холодный раствор прибавляли 0,5 г аскорбиновой кислоты и по каплям 25%-ный раствор NH<sub>4</sub>OH до начала образования

0,5 г фторида натрия и, закрыв колбу резиновой пробкой, встряхивали в течение 1 ч на механическом встряхивателе. Выпавший осадок фторида церия (III) отфильтровывали через плотный фильтр с синей лентой и промывали 4—5 раз горячей водой. Далее фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, сжигали и слегка прокачивали в муфеле. Прокаленный осадок из тигля переносили в стакан емкостью 200 мл, споласкивали тигель 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4), прибавляли 1—3 капли 3%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и выпаривали дважды до густых паров SO<sub>3</sub>. Охлажденный остаток растворяли в 100 мл воды, насыщали татраборатом натрия, вводили 0,1 мл 0,005 M раствора комплексоната серебра и титровали Ce<sup>III</sup> раствором комплек-

осадка. Затем прибавляли 0,5 г фторида натрия и, закрыв колбу плотно резиновой пробкой, встряхивали 1 ч. Осадок фторидов отфильтровывали через плотный фильтр, промывали 4—5 раз горячей водой, помещали в фарфоровый тигель, сжигали и слегка прокачивали. Прокаленный осадок переносили в стакан, приливали 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4), 2—3 капли 3%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и выпаривали дважды до густых паров SO<sub>3</sub>. Охлажденный осадок растворяли в небольшом объеме воды, переносили в стакан для титрования, доводили объем примерно до 100 мл и титровали раствором комплексона III. Результаты приведены в табл. 2. Как видно, данный вариант комплексометрического метода может быть применен только для определения достаточно больших количеств церия (порядка десятых долей процента). При меньшем содержании имеет место односторонняя отрицательная ошибка.

Таблица 2

Результаты определения церия в производственных образцах, %

Номер образца	Содержание	Добавлено	Найдено	Относительная погрешность с поправкой 0,95, %
221	—	0,197	0,197 0,198 0,188 0,191	2,67
221	—	0,049	0,040 0,035 0,043 0,039	18,43
912	0,029	—	0,021 0,019 0,023 0,019	12,30
912	0,029	0,148	0,166 0,178 0,172 0,169 0,175	3,39
912	0,029	0,049	0,072 0,069 0,076 0,081 0,072	8,07

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Singh, P. Govindakutty-Menon. Current. Sci., 1953, 22, 73.
2. Prasad Sarju, Kumar Surech. J. Indian Chem. Soc., 1963, 40, 445.
3. I. Iopala, P. Kanta, S. Bhanojel. Talanta, 1964, 11, 825.
4. J. A. Stefanescu. Ber., 1928, 61, 1343.
5. Ф. М. Шемякин, В. А. Волкова. Ж. общ. хим., 1937, 7, 1328.
6. Р. Пришибл. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
7. F. Strafeld. Collect. Czechosl. Chem. Commons., 1965, 30, 2320.
8. S. Stanley, Yamamura. Analyt. Chem., 1968, 40, 1898.
9. А. А. Амшеева, Л. В. Безуглый. Ж. анал. хим., 1963, 16, 683.

УДК 543.70

Т. Н. БОНДАРЕВА, Э. К. ТИХОНОВА

## О ВЛИЯНИИ ВАНАДИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ХРОМАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение железа в присутствии ванадия несколько затруднено. Это вызвано окислительно-восстановительными свойствами ванадия. Замечено, что в присутствии ванадия результаты на содержание железа, полученные хроматографическим методом, несколько завышены. Высказано несколько мнений о причине данного явления. Так, Ю. Ю. Лурье [1] считает, что влияние ванадия на определение железа можно объяснить взаимодействием ванадия (IV) с индикатором. При этом ванадий играет роль восстановителя. Предполагается для предотвращения указанного взаимодействия вводить в раствор фторид-ионы, связывающие ванадий (IV) в комплекс.

На наш взгляд, высказанная точка зрения не совсем правильна по двум причинам. Во-первых, если бы четырехвалентный ванадий мог играть роль восстановителя, то он прежде всего реагировал с бихроматом калия, как с более сильным окислителем. Согласно данным [2, 3], такого взаимодействия не наблюдается. Во-вторых, если даже восстановление индикатора ванадием (IV) имело место, он окислялся бы до пятивалентного состояния. Поскольку он окрашивает индикатор в синий цвет, дополнительного расхода раствора бихромата калия не должно быть. К тому же, по данным [4], четырехвалентный ванадий не взаимодействует с дифениламинном.

О. А. Сонгина [5] на основании проведенных исследований делает вывод, что завышенные результаты по железу в присутствии ванадия можно объяснить, с одной стороны, окислением индикатора бихроматом калия, с другой — окислением индикатора четырехвалентным ванадием. Образовавшийся в последнем случае ванадий (III) титруется бихроматом калия. С этим мнением также трудно согласиться. Если бы завышенные результаты имели своей причиной окисление индикатора бихроматом калия, они были бы получены без ванадия. Однако этого не наблюдалось. Сомнительно также и допущение, что ванадий (IV) может быть окислителем по отношению к индикатору. Трудно представить, чтобы система с нормальным окислительно-восстановительным потенциалом (0,36 в) оказалась окислительной по отношению к системе с потенциалом 0,76 в.

В работе [2] высказано мнение, что при восстановлении железа двухвалентным оловом ванадий (V) восстанавливается не только до четырех-, но и до трехвалентного состояния. Последний затем титруется вместе с двухвалентным железом бихроматом калия. Эта точка зрения, на наш взгляд, более правильна. О восстановлении ванадия (V) хлоридом двухвалентного олова говорится в работе В. С. Сырокомского и Ю. В. Клименко [6].

О возможности взаимодействия различных окислительно-восстановительных систем можно судить по величине их нормальных окислительно-восстановительных потенциалов. Однако, если анализ ведется в присутствии веществ, способных образовывать комплексные ионы с ионами определяемого вещества, то в таких случаях для определения возможности взаимодействия и направления реакции правильнее пользоваться так называемыми реальными окислительно-восстановительными потенциалами. По данным [7], потенциал системы в присутствии серной, фосфорной, щавелевой и плавиковой кислот меняется от 0,714 до 0,411 в.

В работах В. С. Сырокомского с сотрудниками [8—11] показано, что при увеличении кислотности от 0,5 до 27 н. по серной кислоте потенциал системы  $V^V/V^{IV}$  растет от 0,7 до 1,47 в, а при дальнейшем повышении кислотности падает. В кислых растворах соединения ванадия различных степеней валентности дают несколько окислительно-восстановительных систем с потенциалами от резко отрицательных до сильно положительных. Большая разница в потенциалах приводит к тому, что в кислых растворах возможно существование следующих окислительно-восстановительных пар:  $V^V/V^{IV}$ ,  $V^{IV}/V^{III}$ ,  $V^{III}/V^{II}$ . Потенциал системы  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{III}$  возрастает с повышением кислотности [5].

Цель настоящей работы — определение реальных окислительно-восстановительных потенциалов следующих систем:  $Fe^{III}/Fe^{II}$ ,  $V^V/V^{IV}$ ,  $V^{IV}/V^{III}$ ,  $Sn^{IV}/Sn^{II}$ ,  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{III}$  в условиях выполнения анализа. Поскольку в присутствии ванадия определение железа хроматометрическим методом рекомендуется проводить по методике Ю. Ю. Лурье [1], согласно которой для подавления мешающего действия ванадия прибавляют фторид аммония, нами исследовано влияние фторид-ионов на потенциал систем железа и ванадия.

Определение окислительно-восстановительных потенциалов систем вели методом потенциометрического титрования [12]. При определении потенциалов систем  $Fe^{III}/Fe^{II}$ ,  $Sn^{IV}/Sn^{II}$ ,  $V^{IV}/V^{III}$  в качестве титрованного раствора применяли раствор бихромата калия. В случае потенциометрического титрования  $V^V$  и  $K_2Cr_2O_7$  титрантами служили растворы соли Мора и хлорида двухвалентного олова.

Кислотность растворов по соляной кислоте в отсутствии фторидов меняли от 1 до 10 н. При введении в раствор фторидов титро-

вание проводили только в 1 и 2 н. солянокислых растворах. Последнее вызвано условиями проведения анализа.

Титрование вели с помощью потенциометра ППТВ-1, используя в качестве индикаторного электрода платиновую проволоку, электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

### Экспериментальная часть

В стакан помещали исследуемый раствор, приливали соляную кислоту для создания необходимой кислотности и доводили объем раствора до 50 мл. В раствор опускали электроды и мешалку и отмечали первое значение потенциала до прибавления раствора титранта. Затем прибавляли титрованный раствор порциями в 0,5 мл, а вблизи точки эквивалентности по 0,2—0,1 мл и после перемешивания раствора и установления потенциала измеряли э. д. с. Форма потенциометрической кривой представлена на рис. 1, а. Точку эквивалентности находили по пересечению нижней касательной. За потенциал системы считали потенциал, соответствующий половине оттитрованного восстановителя (окислителя).

Результаты приведены в табл. 1. Видно, что потенциалы систем  $Fe^{III}/Fe^{II}$ ,  $Sn^{IV}/Sn^{II}$  и  $V^{IV}/V^{III}$  с повышением кислотности понижаются. Во всех остальных случаях наблюдается обратное явление. Это согласуется с общепринятой точкой зрения, что потенциалы систем, в которых наряду с процессом окисления наблюдается изменение кислородного баланса, возрастают с повышением кислотности.

При сопоставлении потенциалов систем  $V^{IV}/V^{III}$  и  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{III}$  можно сказать, что бихромат калия и четырехвалентный ванадий в сильноокислой среде не взаимодействуют. Однако в 1—2 н. солянокислом растворе такое взаимодействие возможно.

На основании величин окислительно-восстановительных потенциалов можно сделать заключение о возможности восстанов-

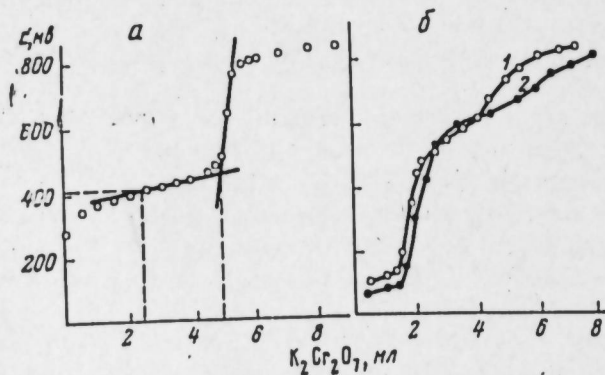


Рис. 1. Кривая титрования раствора соли Мора — а и ванадия (III) — б 0,5 н. раствором бихромата калия.

а — в 2 н. HCl.  
б: 1 — в 1 н. HCl, 2 — то же, в присутствии фторида.

Таблица 1

Реальные окислительно-восстановительные потенциалы систем  $Fe^{III}/Fe^{II}$ ,  $Sn^{IV}/Sn^{II}$ ,  $V^V/V^{IV}$ ,  $V^{IV}/V^{III}$  и  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{III}$  в солянокислой среде

Титруемый раствор 0,05 н.	Раствор титранта 0,05 н.	Окислительно-восстановительная система	Ф. в., в зависимости от кислотности, н.					
			1	2	4	6	8	10
Соль Мора	$K_2Cr_2O_7$	$Fe^{III}/Fe^{II}$	0,682	0,657	0,627	0,585	0,542	0,512
$FeCl_3$	$SnCl_2$	$Fe^{III}/Fe^{II}$	—	0,657	0,597	0,589	0,552	0,514
$SnCl_2$	$K_2Cr_2O_7$	$Sn^{IV}/Sn^{II}$	0,267	0,242	0,198	0,180	0,177	—
$NH_4VO_3$	Соль Мора	$V^V/V^{IV}$	—	—	—	0,970	0,972	0,977
$NH_4VO_3$	$SnCl_2$	$V^V/V^{IV}$	0,647	0,710	0,847	1,036	1,092	1,107
$V^{III}$	$K_2Cr_2O_7$	$V^{IV}/V^{III}$	0,352	0,322	0,285	0,197	0,192	1,153
$K_2Cr_2O_7$	Соль Мора	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{III}$	0,88	1,027	1,057	1,130	1,080	1,092

ления четырехвалентного ванадия до трехвалентного состояния хлоридом двухвалентного олова. Данные о влиянии фторид-ионов на потенциалы систем железа и ванадия приведены в табл. 2. Вид-

Таблица 2

Реальные окислительно-восстановительные потенциалы систем  $Fe^{III}/Fe^{II}$ ,  $V^V/V^{IV}$  и  $V^{IV}/V^{III}$  в солянокислой среде в присутствии фторид-ионов

HCl, н.	Ф. в., в зависимости от количества $NH_4F$ , мл					
	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$Fe^{III}/Fe^{II}$						
1	0,682	0,683	0,661	0,655	0,646	0,643
2	0,657	0,654	0,651	0,648	0,647	0,646
4	0,627	0,620	0,620	0,620	0,622	0,621
6	0,585	0,578	0,581	0,583	0,585	0,588
8	0,552	0,532	0,549	0,556	0,557	0,561
$V^V/V^{IV}$						
1	0,737	0,707	0,717	0,787	0,767	0,767
2	0,877	0,857	0,857	0,857	0,857	0,857
$V^{IV}/V^{III}$						
1	0,352	0,357	—	—	—	—
2	0,347	0,337	—	—	—	—

но, что фторид-ион влияет на потенциал системы железа. В 1—2 н. солянокислом растворе наблюдается понижение потенциала с увеличением концентрации иона  $F^-$ , что связано с образованием фторидного комплекса ионом трехвалентного железа. В более сильнокислой среде (6—10 н.) окислительно-восстановительный потенциал системы  $Fe^{III}/Fe^{II}$  повышается вследствие увеличения ионной силы раствора.

Потенциал системы  $V^V/V^{IV}$  возрастает с увеличением кислотности. Введение фторид-иона в 1 н. солянокислый раствор повышает потенциал. В 2 н. солянокислом растворе наблюдается некоторое понижение потенциала, величина которого не зависит от концентрации иона  $F^-$ . В присутствии фторид-иона потенциал системы  $V^{IV}/V^{III}$  незначительно понижается. Несмотря на последнее обстоятельство, опытным путем нами установлено, что в присутствии фторид-иона ванадий (V) восстанавливается хлоридом двухвалентного олова только до четырехвалентного состояния, в то время как в отсутствие фторид-иона при нагревании наблюдается частичное восстановление ванадия до трехвалентного.

Проведен ряд опытов по титрованию трехвалентного ванадия раствором бихромата калия в присутствии фторид-ионов и без них. Кривые титрования представлены на рис. 1, б. По форме потенциометрической кривой можно сделать заключение, что в 1—2 н. солянокислом растворе бихромат калия окисляет ванадий (III) сначала до четырехвалентного (1-й скачок), а затем до пятивалентного состояния (2-й скачок). Таким образом, возможное взаимодействие бихромата калия с четырехвалентным ванадием — причина получения завышенных результатов на железо.

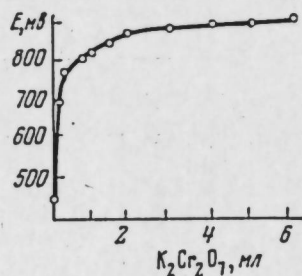


Рис. 2. Кривая титрования ванадия (IV) 0,05 н. раствором бихромата калия в смеси кислот серной (1:9), соляной (1:6) и фосфорной (1:3).

По методике, предложенной Ю. Ю. Лурье [1], перед титрованием двухвалентного железа бихроматом калия в раствор вводили смесь кислот серной (1:9), соляной (1:6) и фосфорной (1:3). Опыты по титрованию железа в присутствии ванадия (IV) с прибавлением указанной смеси, показали, что окисления последнего бихроматом калия не наблюдается (рис. 2).

Окислительно-восстановительные потенциалы систем  $V^V/V^{IV}$  и  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{III}$  в этих условиях равны 1,08 и 1,12 в, соответственно. Обе системы имеют практически одинаковый

реальный потенциал и взаимодействие между ними в данных условиях невозможно.

## Выводы

Влияние ванадия на определение железа хроматометрическим методом объясняется следующим. При восстановлении железа хлоридом двухвалентного олова при нагревании происходит восстановление ванадия не только до четырехвалентного состояния, но и частично до трехвалентного. Ванадий (III) титруется вместе с железом (II) раствором бихромата калия, вызывая завышенные по железу результаты анализа.

Введение фторид-иона перед восстановлением хлоридом олова предотвращает восстановление ванадия до трехвалентного состояния. Восстановление в этом случае происходит только с образованием ванадия (IV). В 1—2 н. солянокислом растворе возможно также частичное окисление ванадия (IV) бихроматом калия. Однако прибавление перед титрованием смеси серной, соляной и фосфорной кислот препятствует этой реакции.

Реальные окислительно-восстановительные потенциалы систем  $V^V/V^{IV}$  и  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{III}$  в условиях титрования равны 1,08 и 1,12 в, соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Лурье. Труды VI Менделеевского съезда, 1933, 2, 2, 158.
2. J. M. Ottoway, C. W. Tuller. Analyst, 1939, 94, 313.
3. В. С. Сырокомский, В. Б. Авиллов. Зав. лаб., 1950, 16, 11.
4. N. H. Furman. Ind. Eng. Chem., 1925, 17, 314.
5. О. А. Сонгина. Изучение ванадия на определение железа хроматометрическим методом с применением в качестве восстановителя хлористого олова. 1970 (ВНИИСО).
6. В. С. Сырокомский, Ю. В. Клименко. Ванадометрия. М., Металлургиздат, 1950.
7. В. С. Сырокомский, В. Б. Авиллов. Зав. лаб., 1948, 14, 1151.
8. В. С. Сырокомский, Л. И. Антропов. Там же, 1940, 9, 818.
9. В. С. Сырокомский, К. Н. Жукова. Там же, 1945, 11, 755.
10. В. С. Сырокомский, В. Б. Авиллов. Там же, 1948, 14, 1011.
11. В. С. Сырокомский. Там же, 1953, 19, 135.
12. С. Глессстон. Введение в электрохимию. М., ИЛ, 1948.

УДК 543.257.3

И. Е. БЫКОВ

**ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ВАНАДИЯ**

Объемные методы продолжают оставаться наиболее распространенными при определении даже небольших количеств ванадия. Фотометрические методы, предложенные для этой цели, будучи более чувствительными, уступают объемным в простоте, скорости выполнения и возможности применения в присутствии других элементов.

Теоретическая чувствительность титриметрических методов с цветными индикаторами оценивается в  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  моль/л [1, 2]. Амперометрическое титрование с хорошим гальванометром выполняемо до  $10^{-6}$  молярной концентрации [3]. Столь же высока чувствительность некоторых видов потенциометрического титрования [4]. Весьма разбавленные растворы (до  $10^{-5}$  н.) можно титровать и с помощью переменного тока низкой частоты [5].

На практике редко работают с растворами, нормальность которых меньше 0,01, из-за их нестойкости и ухудшения условий нахождения эквивалентной точки. Несмотря на затруднения, встречающиеся в работе с разбавленными растворами, их неоднократно применяли для определения малых количеств ванадия. Переменный ток для этой цели еще не использовали.

Как видно из табл. 1, некоторым авторам удалось титриметрически определять тысячные проценты ванадия. Однако, Д. Н. Пчелинцев [11] приводит такие данные только для горных пород простого состава. А. В. Виноградов и Р. М. Апирина [6] рекомендуют свою методику для руд, но не приводят результатов анализа. К тому же их методике свойственны все недостатки, присущие визуальному титрованию. Классен и Бастингс [10] дали пропись для анализа сталей, но они пользовались раствором соли Мора, недостаточно разбавленным, и работали с большими навесками. Таким образом, возможности повышения чувствительности титриметрического определения ванадия в сырье и продуктах черной металлургии далеко не исчерпаны.

Цель нашей работы — продолжение поисков быстрого и удобного объемного способа определения малых содержаний ванадия в этих объектах анализа. Испытывали хорошо известный и оправдавший себя на практике метод восстановления ванадия закисным

Таблица 1

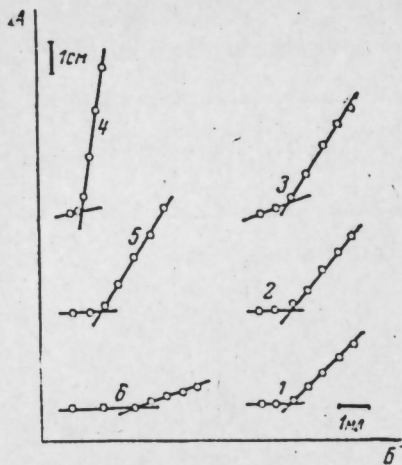
Условия и результаты объемного определения малых количеств ванадия различными методами

Индикатор, электрод	Нормальность (молярность) раствора титранта, н. (М)	Объект анализа	Навеска, г	Минимальная определяемая концентрация ванадия, %	Данные
Визуальное титрование					
Фенилантралиловая кислота . . . . .	0,001— —0,0005	Руды	0,5—2,0	$n \cdot 10^{-3}$	[6]
Амперометрия					
Вращающийся платиновый электрод . .	0,01—0,005	Сталь, сплавы	0,1—0,5	0,01	[7]
Два индикаторных электрода . . . . .	0,01	Сплавы, шлаки	0,5—2,0	0,06	[8]
То же . . . . .	0,004	Хромиты	0,5	0,08	[9]
Потенциометрия					
Платина-насыщенный каломельный электрод . . . . .	0,025	Сталь	До 5	$n \cdot 10^{-3}$	[10]
Платина-вольфрамовый электрод . . .	0,005	Силикаты	1	$n \cdot 10^{-3}$	[11]

железом после предварительного окисления его перманганатом калия. Окисление ванадия броматом требует большей затраты времени [12]. Рассмотрены следующие варианты титрования:

- 1) с цветным индикатором — фенилантралиловой кислотой;
- 2) потенциометрическое титрование с электродами платина — вольфрам;
- 3) потенциометрическое — с двумя платиновыми электродами под током;
- 4) амперометрическое — с двумя индикаторными электродами;
- 5) с помощью переменного тока низкой частоты.

Начальные объемы титруемых растворов — в пределах 60—70 мл. Титровали растворы из пневматической бюретки на 5 мл, перемешивали магнитной мешалкой. Для третьего — пятого вариантов титрования применяли одну и ту же пару электродов из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм, впаянной в стеклянную трубку и выступающей из нее на 10 мм. Электроды укрепляли на расстоянии 20 мм один от другого. Во втором варианте один из платиновых электродов заменяли вольфрамовым стержнем диаметром 1 мм. Электронизмерительным прибором служил зеркаль-



Кривые титрования 0,013 мг ванадия в 0,5 М серной кислоте.

1—3 — титрование 0,00025 н. раствором соли Мора (1 — потенциометрия с электродами платина — вольфрам, 2 — то же, платина — платина под током, 3 — низкочастотное титрование с однополупериодным выпрямленным переменным током перед подачей его в гальванометр); 4—6 — амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами (нормальность растворов соли Мора: 4 — 0,001; 5 — 0,0003, 6 — 0,0001).

А — показания шкалы гальванометра;  
Б — расход раствора соли Мора.

ный гальванометр с экспериментально определенной чувствительностью (0,2 мкА на 1 см шкалы). В случае необходимости гальванометр шунтировался набором сопротивлений, в качестве которого применяли переключатель чувствительности визуального полярографа. Измерение падения на ячейке напряжения переменного тока измеряли тем же гальванометром после однополупериодного выпрямления тока германиевым диодом Д7Ж. С мостовой схемой выпрямления, состоящей из четырех полупроводниковых элементов, значительно уменьшалась чувствительность измерения. Для наложения на электрическую ячейку постоянного напряжения использовали делитель напряжения полярографа. Переменное напряжение 12 в снимали с понижающего трансформатора или звукового генератора ЗГ-10.

Вода, кислоты и другие реактивы были той же степени чистоты, в какой их применяли в лаборатории для обычных анализов. Концентрацию титрованного раствора соли Мора ежедневно контролировали по растворам бихромата или ванадата известной концентрации.

При испытании различных вариантов титрования найдено, что амперометрия с двумя индикаторными электродами позволяет достичь наибольшей чувствительности. Ясный излом кривой наблюдали еще при 0,0001 н. концентрации раствора соли Мора (см. рисунок, кривая б). Титрование с цветным индикатором сильно зависит от субъективных факторов и качества раствора, а с переменным током — от состава раствора. Поэтому все последующие титрования проводили амперометрически 0,0002—0,0003 н. растворами соли Мора. Концентрация серной кислоты при титровании может колебаться в широких пределах (0,5—5 М). Обычно для работы применяли растворы, содержащие 0,5—1 М серную кислоту. Присутствие фосфорной кислоты при большом содержании хрома

нежелательно. Летучие кислоты удаляются при выпаривании с серной кислотой. Сплавление нерастворимых остатков с содой или пиросульфатом калия допустимо.

Железо, титан и другие элементы, обычно входящие в состав металлургических продуктов, не препятствуют определению. Хром частично окисляется марганцевокислым калием и затем титруется солью Мора. Степень окисления хрома зависит от концентрации и продолжительности действия перманганата, концентрации самого хрома, температуры раствора, наличия и концентрации фосфорной кислоты. На последнее обстоятельство нами обращено особое внимание, так как связанная с этим ошибка обычно не учитывается. Одно из немногих исключений — работа Классена и Бастинга [10], которые с целью уменьшения ошибки вводили фосфорную кислоту в анализируемый раствор непосредственно перед титрованием. Нами она не вводилась совсем. О возможном размере ошибок некоторое представление дают результаты, например, следующего опыта. При окислении перманганатом раствора, содержащего 50 мг хрома в полумолярной серной кислоте, окислилось количество хрома, эквивалентное 0,007 мг ванадия. При одновременном наличии в растворе фосфорной кислоты нормальной концентрации количество окисленного хрома увеличилось более, чем втрое.

#### Методика анализа

Навеску анализируемого вещества, содержащую не менее 0,01 мг ванадия, переводили в раствор обычными методами, принятыми при определении ванадия. В раствор прибавляли серную кислоту (если она не была прибавлена раньше) и смесь выпаривали до паров. Затем охлаждали, прибавляли воды и нагревали до полного растворения солей. Охлажденный раствор объемом 60—70 мл помещали в установку для титрования, включали мешалку, накладывали на электроды напряжение 0,5 в.

При наличии в растворе шестивалентного хрома восстанавливали его 1%-ным раствором соли Мора. Окисляли ванадий 0,1 н. раствором перманганата калия, прибавляя его по каплям до слабого, но устойчивого в течение 2 мин порозовения. Разрушали избыток перманганата 0,5%-ным раствором нитрита натрия, прибавляя его по каплям до обесцвечивания, а избыток нитрита — несколькими десятками грамма мочевины. Все эти операции удобно проводить под гальванометрическим контролем, но при достаточном опыте их можно выполнять и вне установки для титрования. Титровали раствором соли Мора подходящей концентрации, прибавляя его такими порциями, чтобы получить достаточно точек (3—5) как на горизонтальном, так и на восходящем отрезках кривой титрования. После повторного окисления ванадия перманганатом калия титрование можно провести снова. Малые содержания ванадия рассчитывали по теоретическому титру раствора соли

Таблица 2

## Результаты определения ванадия в пробах

Анализируемый материал	Навеска, г	[V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] или [V] · 10 <sup>3</sup> , %	
		взято	найдено
Рассчитано по V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
Стандартный образец 2-г, руда железная . . . . .	0,1	100 (паспорт)	109; 108; 102; 109
Стандартный образец 80-б, шлак мартеновский основной . . . . .	0,1	100 (паспорт)	88; 91; 79; 80
Руда железная . . . . .	1	—	2,6; 2,6
	1	6,8	7,2; 6,6; 6,4; 6,4;
	1	10,2	10,7
	1	17,0	17,7
			} с добавкой
Рассчитано по V			
Сталь низкоуглеродистая . . . . .	0,5	—	Не обн.
	0,5	3,8 с добавкой	4,2; 4,2; 3,8
Сталь хромистая . . . . .	0,5	—	3,6; 4,0; 3,2
	0,5	7,4	8,2; 7,9
	0,5	11,2	11,7
Сталь углеродистая . . . . .	0,5	—	0,8; 0,7; 1,2
	0,5	3,8	3,8; 4,0; 3,4
	0,5	7,6	6,9; 7,6
	0,5	11,5	11,5; 12,0
То же, с добавкой Cr 0,3 %	0,5	3,8	3,5; 3,4
» 1%	0,5	3,8	3,5; 3,8
» 3%	0,5	3,8	3,6; 3,9
» 10%	0,5	3,8	3,6; 3,6
» 30%	0,5	3,8	4,6; 4,7
			} с добавкой

Мора, который устанавливается по бихромату калия в тех же условиях, в которых титруются анализируемые растворы.

Наиболее естественный путь проверки предлагаемой методики — анализ стандартных образцов — ограничен в своих возможностях: Институт стандартных образцов выпускает единственный образец (№ 126), содержание ванадия в котором, с нашей точки зрения, достаточно мало. К сожалению, оно установлено с одной значащей цифрой и не может служить достаточно строгим эталоном сравнения. Поэтому для контроля изучаемой методики взяли стандартные образцы № 2 и 80, в которых содержание ванадия значительно выше, но определено с большей точностью. Для снижения абсолютного количества определяемого элемента использовали маленькие навески. При их анализе получены результаты (табл. 2), отклонения которых от установленного содержания не превосходят отклонений, приведенных в свидетельствах к стандартным образцам.

Для того чтобы испытать методику на навесках нормальной величины, применили метод добавок. Отобрали пробы руды и сталей с незначительным содержанием ванадия. Они, кроме обычно входящих в их состав основных элементов, содержали Cr, Ni, Cu и TiO<sub>2</sub>, соответственно, до 0,9; 0,3; 0,2 и 0,4%. К навескам этих проб прибавляли определенное количество раствора ванадата с известным содержанием ванадия, после чего навеску аналогично анализировали. Во всех случаях найдены количества ванадия, близкие к добавленным. В одном из опытов к навескам, кроме ванадия, добавляли различные количества хрома. Только при максимальной добавке хрома (30%) найдено немного повышенное количество ванадия (0,005 вместо 0,004%).

Из полученных результатов следует:

1) при помощи предложенного варианта амперометрического титрования возможно титрование  $2 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-4}$  н. растворами соли Мора  $3 \cdot 10^{-6}$  н. раствора ванадата, содержащего 0,01 мг ванадия в объеме титруемого раствора;

2) в 0,5—1 г железной руды, шлака, стали титриметрически можно определить тысячные процента ванадия в присутствии превосходящих количеств Fe, Al, Ti, Cr, Ni, Mn, Cu, Ca, Si без отделения ванадия от других элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

- И. С. Мустафин, Е. С. Кручкова, О. В. Савакова. Передовые методы химической технологии и контроля производства. Изд-во Ростов. ун-та, 1964, стр. 341.
- И. М. Коренман. Аналитическая химия малых концентраций. М., «Химия», 1966.
- О. А. Сонгина. Амперометрическое титрование. М., «Химия», 1967.
- И. Кольтоф, Н. Фурман. Потенциометрическое титрование. Л., Госхимиздат, 1935.
- N. F. Frank. Z. Elektrochem., 1954, 58, 5, 348.
- А. В. Виноградов, Р. М. Апирина. Методы определения и анализа редких элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 481.
- В. И. Боговина, Ю. И. Усатенко, В. Ф. Мальцев. Зав. лаб., 1966, 32, 4, 412.
- Л. С. Студенская, Л. Н. Макогонова. Труды ВНИИСО, 1964, 1, 12.
- G. A. Dean. Analyst, 1962, 87, 754.
- A. Claassen, L. Bastings. Z. anal. Chem., 1964, 202, 4, 241.
- Д. А. Пчелинцев. Методы химического анализа и химического состава минералов. М., «Наука», 1967, стр. 39.
- Л. И. Веселаго. Проблемы большой металлургии и физической химии новых сплавов. М., «Наука», 1965, стр. 295.



## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
В. Ф. Барковский, В. Г. Соложенко. Использование 1-нитрозо-2-нафтаола (обзор) . . . . .	3
И. Н. Магденкова, Л. Н. Дзюбо, В. Н. Подчайнова, Н. И. Новиков. Константы ионизации производных гидразида изоникотиновой кислоты . . . . .	14
Н. В. Баусова. Изучение хлоридных комплексов кадмия в водно-ацетонных растворах . . . . .	21
М. И. Забоева, Г. А. Тугушева. Изучение восстановленного ниобиево-молибденово-вольфрамового комплекса . . . . .	25
В. Н. Подчайнова, Н. П. Беднягина, И. И. Шевелина, Л. П. Сидорова. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования ионов меди (II) с 1-(бензимидазоллил-4)-3-метил-5-фенилформазаном . . . . .	30
Т. Г. Малкина. Спектрофотометрическое исследование комплекса меди (I) с 2,2'-бицинохиновой кислотой . . . . .	34
И. А. Арапова. Изучение спектров поглощения соединений гексафтортанталатов с антипирином и его производными . . . . .	41
Л. И. Манакова. Свойства соединения комплексного фторида ниобия с бензидином . . . . .	45
Т. И. Осипова, Е. М. Якимец. О селективном поглощении некоторых микрокомпонентов природных вод на анионите в ЭДТА-форме . . . . .	48
Т. И. Осипова, Е. М. Якимец. Поглощение и элюирование марганца при отделении его от макрокомпонентов природных вод на анионите в ЭДТА-форме . . . . .	53
Н. В. Баусова, В. Е. Моисеев, Л. М. Шарыгин, С. Я. Третьяков. Изучение в статических условиях сорбции цезия, рубидия и скандия из растворов хлорида натрия на фосфате циркония . . . . .	56
Д. И. Курбатов, Г. А. Никитина. Поведение некоторых элементов на ртутном каплющем катоде в растворах ортофосфорной кислоты в присутствии титана (IV) . . . . .	65
А. И. Зелянская, Г. А. Барсукова. Экстракционно-полярографический метод определения больших количеств германия . . . . .	69
И. Е. Быков. Осциллополярографическое определение меди и цинка в шлаках . . . . .	76
Л. И. Манакова, В. Г. Бамбуров, А. П. Сивопляс. Исследование поликристаллического фторидного мембранного электрода . . . . .	82
А. И. Зелянская, З. А. Стеберклис. Потенциометрический метод определения алюминия в металлургических продуктах сложного химического состава . . . . .	86
А. И. Зелянская, З. А. Стеберклис. Определение алюминия в ферросплавах потенциометрическим методом . . . . .	90
Н. В. Баусова, Л. И. Манакова. Потенциометрическое определение тантала в присутствии ниобия . . . . .	93
З. А. Стеберклис. Определение окиси алюминия в титановых концентратах и в шлаках с высоким содержанием пентоксида ванадия и двуокиси титана . . . . .	95
М. И. Забоева, А. Буторина. Фотометрическое определение титана в ферросилиции . . . . .	98
Л. Н. Дзюбо, В. А. Яценко. Экстракционно-фотометрическое определение двуокиси титана в шлаке с нафталгидразидом изоникотиновой кислоты . . . . .	103
В. Ф. Барковский, Л. Н. Гусева. Спектрофотометрическое определение молибдена в монокристаллах вольфрама . . . . .	108
В. П. Маклакова. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена и меди при их совместном присутствии с применением N, N'-дифенилтиокарбамилгидроксамовой кислоты . . . . .	113
М. З. Харковер, Л. С. Кример, М. А. Десяткова. Определение микроколичеств меди с 8,8'-дихинолилдисульфидом . . . . .	116

В. Н. Подчайнова, В. П. Маклакова. Экстракционно-фотометрическое определение меди с помощью N, N'-дифенилтиокарбамилгидроксамовой кислоты в некоторых химических реактивах . . . . .	121
М. И. Забоева, В. С. Белянина. Фотометрическое определение циркония с 4-(2-пиридилазо)резорцином . . . . .	126
М. З. Харковер, Н. А. Арапова. Кинетика резекстракции тиооксидатов никеля и кобальта . . . . .	130
А. Н. Тананаева. Влияние кислот и ионов железа (III) на реакцию хрома (VI) с некоторыми редоксанами . . . . .	136
Т. Н. Бондарева, Т. В. Потапова. Определение церия комплексонометрическим методом . . . . .	141
Т. Н. Бондарева, Э. К. Тихонова. О влиянии ванадия на определение железа хроматометрическим методом . . . . .	146
И. Е. Быков. Объемное определение малых количеств ванадия . . . . .	152

УДК 543.70

Использование 1-нитрозо-2-нафтола (обзор). Барковский В. Ф., Солоненко В. Г. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Среди нитрознафтолатов металлов наиболее изучено соединение кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом ( $\alpha\beta$ ). В кислых растворах состав комплекса соответствует отношению 1 : 3. Реактив позволяет определять кобальт с высокой точностью и надежностью в присутствии больших количеств меди и никеля.  $\alpha\beta$  пер-спективен для определения железа и требует дальнейших исследований.

Таблица 1. Библиогр. 95 назв.

УДК 541.45

Константы ионизации производных гидразида изоникотиновой кислоты. Маренкова И. Н., Дзюбо Л. Н., Подчайнова В. Н., Новиков Н. И. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Константы ионизации производных гидразида изоникотиновой кислоты, как аналитических реагентов, определены графически и вычислены с использованием спектрофотометрических данных. Константы протонизации азота гидразинной группировки лежат в пределах 2,96—3,66, а константы ионизации гидроксильной группы 6,83—8,10. Константы кислотно-основной ионизации определены в водно-спиртовых растворах при ионной силе, равной 0,1 М NaClO<sub>4</sub>, температуре 20±1°С. Величины  $pK_1$  и  $pK_2$ , определенные графически, соответственно, равны 3,5 и 6,85—8,17. Исследовано состояние реагентов в различных средах.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библиогр. 10 назв.

УДК 546.48'131 : 546.212+547.284.3

Изучение хлоридных комплексов кадмия в водно-ацетоновых растворах. Баусова Н. В. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Потенциометрическим методом определены константы устойчивости хлоридных комплексов кадмия в водно-ацетоновых растворах с содержанием ацетона 20, 40, 60, 80 об. %. Результаты обработаны методом математической статистики. Представлены кривые распределения различных форм комплексных частиц.

Таблиц 1. Иллюстраций 1. Библиогр. 8 назв.

УДК 543.70

Изучение восстановленного ниобиевомолибденовольфрамового комплекса. Забоева М. И., Тугушева Г. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Изучено образование восстановленного ниобиевомолибденовольфрамового комплекса (ВНМВК) в сернистом растворе, содержащем ниобий, молибден (VI), вольфрам (VI) и молибден (V). ВНМВК образуется в 0,5—1,2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при нагревании на водяной бане в присутствии избытка реагентов. Растворы его подчиняются закону Бера при содержании 10—100 мкг ниобия в 50 мл раствора и могут быть использованы для аналитических целей. Кажущийся молярный коэффициент погашения равен 8000.

Иллюстраций 3. Библиогр. 10 назв.

УДК 543.70

Спектрофотометрическое исследование комплексообразования ионов меди (II) с 1-(бензимидазиль-4)-3-метил-5-фенилформазаном. Подчайнова В. Н., Беднягина Н. П., Шевелина И. И., Сидорова Л. П. «Ана-

литическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Формазан образует с ионами меди (II) комплексное соединение синего цвета. Максимальная оптическая плотность наблюдается при pH 9—10, молярный коэффициент погашения 13600. Состав комплекса характеризуется отношением компонентов 1 : 1. Подобные комплексы с формазаном образуют ионы Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>. Формазан может быть использован в качестве чувствительного реагента на медь.

Иллюстраций 3. Библиогр. 9 назв.

УДК 543.70

Спектрофотометрическое исследование комплекса меди (I) с 2,2'-бицинхинониевой кислотой. Малкина Т. Г. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

2,2'-бицинхинониевая кислота является специфическим и чувствительным реагентом на ион меди. Состав комплекса имеет соотношение компонентов Cu : R = 1 : 2. Константа нестойкости медно-бицинхинонивого комплекса составляет 3,4 · 10<sup>-10</sup>. Проведенные спектрофотометрические исследования позволили разработать методики определения меди в сточных водах и в растворах ее солей.

Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библиогр. 23 назв.

УДК 543.422

Изучение спектров поглощения соединений гексафторанталатов с антипирином и его производными. Арапова И. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Приведены результаты химического анализа изучаемых соединений. На основании изучения ИК-спектров высказано предположение о различии механизма взаимодействия при образовании TaF<sub>6</sub> с диантипирилфенилметаном. Представлены электронные спектры поглощения и дана их сравнительная характеристика.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библиогр. 7 назв.

УДК 546.882'161+547.553.414

Свойства соединений комплексного фторида ниобия с бензидином. Мананкова Л. И. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Из плавиковокислого раствора ниобия бензидином выделено новое труднорастворимое соединение. Определена растворимость его в водно-ацетоновых, водно-метанольных и водно-этанольных смесях. Индивидуальность полученных соединений подтверждена ИК-спектрами и химическим анализом.

Иллюстраций 3. Библиогр. 9 назв.

УДК 543.544.4

О селективном поглощении некоторых микрокомпонентов природных вод на анионите в ЭДТА-форме. Осипова Т. И., Якимец Е. М. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

На основании величин условных констант нестойкости ЭДТА-ацетатов выбраны условия для количественного отделения меди (II), цинка от кальция и магния на анионите в ЭДТА-форме. Правильность выбранных условий подтверждена экспериментально; при pH 4 происходит количественное поглощение ионов меди и цинка на АН-31 в ЭДТА-форме.

Таблиц 3. Иллюстраций 1. Библиогр. 5 назв.

УДК 543.544.4

Поглощение и элюирование марганца при отделении его от макрокомпонентов природных вод на аннионите в ЭДТА-форме. Осипова Т. И., Якимец Е. М. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

На основе данных о различной устойчивости ЭДТА-ацетатных комплексов  $Mn^{II}$  и  $Mn^{III}$  сделано предположение о сорбции  $Mn^{III}$ . Экспериментально подтверждено, что при pH 4 марганец количественно поглощается на аннионите АН-31 в ЭДТА-форме.

Таблиц 1. Библиогр. 6 назв.

УДК 541.183.157

Изучение в статических условиях сорбции цезия, рубидия и скандия из растворов хлорида натрия на фосфате циркония. Баусова Н. В., Моисеев В. Е., Шарыгин Л. М., Третьяков С. Я. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

В статических условиях изучена сорбция микроколичеств цезия, рубидия и скандия из 0,1—4,5 М растворов хлорида натрия, а также из 0,4 М раствора NaCl при переменных содержаниях соляной кислоты на двух образцах фосфата циркония с молярным отношением  $P:Zr=1,11$  и 1,44. Показана возможность отделения скандия от цезия в области pH 3—5 с помощью комплексона III. Адсорбционным методом определены структурные характеристики образцов сорбента: емкость монослоя (по метанолу), удельный объем пор, эффективный диаметр горл пор. Высказано предположение о глобулярном строении сорбента.

Таблиц 3. Иллюстраций 4. Библиогр. 33 назв.

УДК 546.821 : 543.253

Поведение некоторых элементов на ртутном каплюющем катоде в растворах ортофосфорной кислоты в присутствии титана (IV). Курбатов Д. И., Никитина Г. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Изучено влияние некоторых катионов и анионов на полярографическое восстановление титана (IV) на фоне 10 и 18 М ортофосфорной кислоты. Определению титана мешают галлий (III), самарий (III), свинец (IV), ванадий (V), висмут (V), теллур (VI), селен (VI), а также анионы хлора, брома, фтора (в количествах, превышающих 1% от объема  $H_3PO_4$ ), сульфат-аниона (свыше 10%), нитрат-, хлорат-анионы.

Иллюстраций 1. Библиогр. 6 назв.

УДК 546.289.062 : 543.253

Экстракционно-полярографический метод определения больших количеств германия. Зелянская А. И., Барсукова Г. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Показана возможность отделения больших количеств германия методом экстракции четыреххлористым углеродом из 8 н. соляной кислоты с последующим полярографическим определением в ацетатно-боратном буфере. Метод достаточно точен и надежен.

Таблиц 3. Иллюстраций 1. Библиогр. 5 назв.

УДК 546.56.062+546.47.062 : 543.253

Осциллополярографическое определение меди и цинка в шлаках. Быков И. Е. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Методом осциллополярографии проведено изучение поведения малых содержаний меди и цинка. Установлены условия полярографирования и дано описание методики определения 10<sup>-3</sup>% меди и цинка в шлаках и металлургических продуктах.

Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библиогр. 12 назв.

УДК 541.135.5 : 546.16

Исследование поликристаллического фторидного мембранного электрода. Манакова Л. И., Бамбуров В. Г., Сивопляс А. П. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Из фторида лантана с добавкой фторида европия изготовлен поликристаллический фторидный мембранный электрод. Он обратим в области концентраций ионов фтора 10<sup>-1</sup>—10<sup>-6</sup> г-ион/л. Электрод является избирательным в присутствии тысячекратного избытка нитрат-, хлорид-, перхлорат- и сульфат-ионов. Применение его возможно в водно-органических средах.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библиогр. 10 назв.

УДК 546.623.062 : 543.257.1

Потенциометрический метод определения алюминия в металлургических продуктах сложного химического состава. Зелянская А. И., Стеберклис З. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Описан метод определения алюминия потенциометрическим титрованием фторидом натрия с применением в качестве электродов биметаллической пары алюминий — никром в присутствии ванадия, хрома, титана, кальция и фосфора.

Таблиц 1. Библиогр. 6 назв.

УДК 543.257.1 : 546.621.062

Определение алюминия в ферросплавах потенциометрическим методом. Зелянская А. И., Стеберклис З. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Описан потенциометрический метод определения алюминия в ферросплавах с предварительным выделением его в виде криолита. Приведена подробно методика определения алюминия в ферроиниобии.

Таблиц 1. Библиогр. 3 назв.

УДК 543.257.1 : 546.883

Потенциометрическое определение тантала в присутствии ниобия. Баусова Н. В., Манакова Л. И. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Описана методика потенциометрического титрования тантала в присутствии ниобия в среде уксусной кислоты. Титрование проводится на pH-метре со стеклянным электродом. Титрантом служит раствор уксуснокислого натрия в уксусной кислоте.

Иллюстраций 1.

УДК 543.257.1 : 546.623.062

Определение окиси алюминия в титановых концентратах и в шлаках с высоким содержанием пентоксида ванадия и двуокиси титана. Стеберклис З. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Приведена методика потенциометрического определения алюминия в титановых концентратах и в шлаках с высоким содержанием ванадия. Перед опре-

делением проводили отделение алюминия от мешающих ионов осаждением в виде криолита. Титрование проводили раствором фторида натрия.  
Библиогр. 3 назв.

УДК 543.70

Фотометрическое определение титана в ферросилиции. Забоева М. И., Буторина А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Изучены условия образования восстановленного фосфорнитаномолибденового комплекса (ВФТМК). Комплекс устойчив при pH 2,5—3,5. Растворы ВФТМК подчиняются закону Бера при содержании титана 5—60 мкг в 50 мл раствора. Описан метод определения титана в ферросилиции с использованием ВФТМК.

Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библиогр. 9 назв.

УДК 546.821.061 : 543.062

Экстракционно-фотометрическое определение двуокиси титана в шлаках с нафталгидразидом изоникотиновой кислоты. Дзюбо Л. Н., Яценко В. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Изучены условия экстракции комплекса титана с нафталгидразидом изоникотиновой кислоты (НГИНК). Наиболее полное извлечение комплекса титана в хлороформ происходит при pH 3,5—4,5 в течение 1 мин. Чувствительность экстракционно-фотометрического метода определения титана с НГИНК составляет 0,04 мкг/мл. Приведена методика определения титана с НГИНК в шлаке.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библиогр. 7 назв.

УДК 543.70

Спектрофотометрическое определение молибдена в монокристаллах вольфрама. Барковский В. Ф., Гусева Л. Н. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Молибден образует с гидросиламином и 4-(2-пиридилазо)-резорцином окрашенное соединение, растворы которого характеризуются максимумом поглощения при  $\lambda=530$  нм. Молярный коэффициент погашения равен  $3,8 \cdot 10^4$ . Вольфрам не мешает определению молибдена. Разработана методика определения молибдена в монокристаллах вольфрама. Мешающее влияние других примесей устраняется введением фторида натрия, винной и аскорбиновой кислот. Чувствительность метода  $10^{-4}\%$  Мо, погрешность не превышает 5%.

Иллюстраций 5. Библиогр. 5 назв.

УДК 543.70

Экстракционно-фотометрическое определение молибдена и меди при их совместном присутствии с применением *N,N'*-дифенилтиокарбамилгидроксамовой кислоты. Маклакова В. П. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Предложен метод определения молибдена и меди при их совместном присутствии с *N,N'*-дифенилтиокарбамилгидроксамовой кислотой (ДФТКГК). Оба комплекса экстрагируются хлороформом из 0,2—0,4 н. сернистой среды. При определении молибдена влияние меди устраняют тиомочевинной. Описана методика определения молибдена и меди в образцах сталей.

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиогр. 4 назв.

УДК 543.064

Определение микроколичеств меди с 8,8'-дихинолилдисульфидом. Харковер М. З., Кример Л. С., Десяткова М. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Для определения микросодержаний меди в металлическом олове, солях никеля и некоторых редкоземельных металлах и их лигатурах применен 8,8'-дихинолилдисульфид. Метод отличается высокой селективностью, экспрессностью и достаточной чувствительностью.

Таблиц 2. Библиогр. 11 назв.

УДК 543.70

Экстракционно-фотометрическое определение меди с помощью *N,N'*-дифенилтиокарбамилгидроксамовой кислоты в некоторых химических реактивах. Подчайнова В. Н., Маклакова В. П. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Разработан метод определения микроконцентраций меди с помощью *N,N'*-дифенилтиокарбамилгидроксамовой кислоты в некоторых химических реактивах. Определение меди проведено из кислой среды (0,5 н.  $H_2SO_4$ ). Вероятная погрешность определения меди в азотнокислом никеле не превышает  $\pm 3,5\%$ .

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиогр. 5 назв.

УДК 543.70

Фотометрическое определение циркония с 4-(2-пиридилазо)резорцином. Забоева М. И., Белянина В. С. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Изучены условия образования комплексов циркония с 4-(2-пиридилазо)резорцином. В зависимости от pH раствора образуются два комплекса. Наиболее оптимальна для аналитического применения область pH 3,5—4,5. При указанных условиях образуется комплекс с отношением Zr:ПАР=1:1. Максимум светопоглощения комплекса соответствует 520—560 нм, а самого реагента 400 нм. Отделение циркония от мешающих элементов проводили осаждением с фениларсоновой кислотой; в присутствии титана необходимо добавление перекиси водорода. Приведена методика определения циркония в сплавах.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библиогр. 14 назв.

УДК 542.61

Кинетика реэкстракции тиооксидов никеля и кобальта. Харковер М. З., Арапова Н. А. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Изучена кинетика реэкстракции тиооксидов никеля и кобальта в зависимости от влияния кислотности реэкстрагента, концентрации тиооксидата в органической фазе, температуры, отношения объемов фаз. Полученные результаты обсуждены с точки зрения представлений о процессах, протекающих при экстракции и реэкстракции в гетерогенной двухфазной системе.

Таблиц 1. Иллюстраций 4. Библиогр. 9 назв.

УДК 543.70

Влияние кислот и ионов железа (III) на реакцию хрома (VI) с некоторыми редоксами. Танаева А. Н. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

С целью разработки чувствительного метода определения хрома изучено взаимодействие с ним семи редоксов. Лучшей средой для выполнения определения является щавелевая кислота. Влияние присутствия ионов железа (III) устраняется введением фосфорной кислоты. Установлена возможность определения малых содержаний хрома в присутствии железа.

Иллюстраций 4. Библиогр. 4 назв.

УДК 543.70

Определение церия комплексометрическим методом. Бондарева Т. Н., Потапова Т. В. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Предложен потенциометрический вариант комплексометрического метода определения церия в присутствии небольших количеств комплексоната серебра. Для отделения от мешающих элементов (марганца, железа, хрома и ванадия) церий осаждали в виде фторида. Данным методом можно определить церий от нескольких сотых долей процента и выше.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библиогр. 8 назв.

УДК 543.70

О влиянии ванадия на определение железа хроматометрическим методом. Бондарева Т. Н., Тихонова Э. К. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

При восстановлении железа хлоридом двухвалентного олова с нагреванием частично происходит восстановление ванадия до трехвалентного состояния, который также титруется бихроматом калия. Введение фторид-ионов предотвращает восстановление ванадия до трехвалентного состояния. Определены реальные окислительно-восстановительные потенциалы  $V^V/V^{IV}$  и  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{III}$  в условиях титрования.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библиогр. 12 назв.

УДК 543.257.3

Объемное определение малых количеств ванадия. Быков И. Е. «Аналитическая химия неорганических соединений». Тр. Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1974, вып. 27.

Испытаны различные способы нахождения эквивалентной точки при объемном определении ванадия путем титрования солью Мора. Лучшие результаты получены при помощи амперометрии с двумя индикаторными электродами. Рассмотрено влияние на ход определения серной и фосфорной кислот, железа, хрома и некоторых других веществ. Анализом стандартных образцов и проб с добавками определенного количества ванадия доказана возможность определения тысячных процента ванадия из однограммовых навесок железных руд и сталей.

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиогр. 12 назв.

#### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Труды Института химии УНЦ АН СССР,  
вып. 27)

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Уральского научного центра АН СССР

Редактор Т. И. Слесарева  
Обложка художника А. А. Лебедева  
Техн. редактор И. Р. Рабинович  
Корректор А. С. Осокина

РИСО УНЦ № 590-17(74). Сдано в набор 8/VI 1973 г.  
Подписано к печати 31/I 1974 г. НС 17101.  
Формат 60×90/16. Печ. л. 10,25. Уч.-изд. л. 11,9.  
Бумага № 2. Тираж 1300.  
Заказ № 255. Цена 1 р. 19 к.

РИСО УНЦ АН СССР, Свердловск, 49, Первомайская, 91.  
Типография изд-ва «Уральский рабочий»,  
г. Свердловск, пр. Ленина, 49.

1 р. 19 к.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР