

ПРИМЕНЕНИЕ N-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

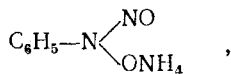
И. П. Алимарин, Ф. П. Судаков и Б. Г. Головкин

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	989
II. Получение и некоторые свойства N-бензоилфенилгидроксиламина	990
III. Применение N-бензоилфенилгидроксиламина для количественного определения элементов	993
1. Гравиметрические методы	993
2. Фотометрические методы	996
3. Титриметрические методы	998
IV. Применение N-бензоилфенилгидроксиламина для аналитического разделения элементов	998
1. Осадительное разделение элементов	998
2. Экстракционное разделение элементов	1000
V. Производные и аналоги купферона как аналитические реактивы	1001

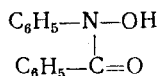
I. ВВЕДЕНИЕ

Среди азотсодержащих органических реактивов большое применение в современных методах анализа находит наряду с 8-оксихинолином аммониевая соль N-нитрозофенилгидроксиламина — купферон¹⁻³.



который был предложен в качестве аналитического реактива в 1909 г. Баудишем⁴. Однако купферон как аналитический реактив имеет ряд недостатков. Он неустойчив к воздействию света, тепла и легко окисляется кислородом воздуха; при осаждении купферонатов из горячих растворов происходит разложение и осмоление реактива. Купферонаты элементов нельзя использовать в качестве весовой формы, а нужно прокалывать до окислов.

В связи с этим различные исследователи предпринимали поиски новых реактивов, в аналитическом отношении сходных с купфероном, но отличающихся от последнего отсутствием указанных выше недостатков. В 1950 г. Шоме⁵ для определения и разделения некоторых элементов, по отношению к которым применение купферона мало удобно, предложил использовать аналог купферона — N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА), в котором нитрозогруппа заменена бензоильной:



БФГА, будучи весьма сходным по своим химико-аналитическим свойствам с купфероном, в то же время значительно отличается от него прежде всего устойчивостью к воздействию света и тепла. Ряд металлов образует с ним кристаллические осадки определенного постоянного состава, которые могут быть использованы в качестве весовых форм. Со-

единения БФГА с металлами в ряде случаев экстрагируются органическими растворителями.

В последние 5—6 лет БФГА привлек к себе внимание многих аналитиков. В настоящем обзоре, охватывающем литературу до 1961 г. (а также первые статьи 1961 г.), рассмотрены особенности и основные случаи аналитического применения БФГА.

II. ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА N-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА

Впервые БФГА был получен Бамбергером⁶. Для аналитических целей Шоме⁵ получал БФГА по методике, лишь незначительно измененной по сравнению с первоначальной методикой Бамбергера. 30 г фенолгидроксилана растворяют в 1200 мл теплой воды и раствор фильтруют; после охлаждения в профильтрованный раствор вводят немного бикарбоната натрия и прибавляют при энергичном перемешивании 45 г бензоилхлорида; при этом для поддержания щелочности раствора к нему периодически добавляют небольшими порциями ~30 г бикарбоната натрия. После перемешивания в течение 90 мин. твердое вещество (смесь монобензоил- и дибензоилфенилгидроксилана) отфильтровывают, промывают водой, растирают в фарфоровой ступке с 10%-ным раствором бикарбоната натрия, фильтруют и промывают водой. При такой обработке удаляются увлеченные капли бензоилхлорида. Монобензоилфенилгидроксилан отделяют от дибензоилфенилгидроксилана обработкой раствором аммиака (уд. вес 0,88), в котором растворяется только монобензоилфенилгидроксилан.

Раствор фильтруют и вводят в небольшой избыток разбавленной серной кислоты, охлаждаемой в смеси льда и соли. Выделившийся при этом монобензоилфенилгидроксилан отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из спирта. Перекристаллизацию конечного продукта можно производить также из горячей воды⁷, бензола⁸ или концентрированной уксусной кислоты (разбавлением водой)⁹.

Райан и Латуик⁷ для нейтрализации аммиака вместо разбавленной серной кислоты предложили использовать 3 N соляную кислоту; в этом случае исключается возможность загрязнения получаемого продукта бурым маслом, выделяющимся вследствие окисления органических веществ при использовании серной кислоты.

Чистый БФГА представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, плавящиеся при 121—122°. БФГА почти не растворяется в холодной, но растворяется в горячей воде, этиловом спирте, ацетоне, изоамиловом спирте, хлороформе, бензоле, циклогексаноне и многих других органических растворителях. Растворимость БФГА в воде при 25±0,3°, по Дюрссену⁸, составляет 0,00195 моль/л, что хорошо согласуется с ранее сообщенной Латуиком и Райаном^{7, 10} величиной 0,40 г/л (0,0019 моль/л). Растворимость БФГА в горячей воде составляет ~0,5 г на 100 мл⁷. Растворимость БФГА в спирто-водных смесях и в различных органических растворителях приведена в табл. 1 и 2.

Цзэ Юнь-сян¹² разработал новый экстракционно-спектрофотометрический метод определения БФГА в воде или в органических раствори-

ТАБЛИЦА 1

Растворимость БФГА в спирто-водных смесях при 22±1°¹¹

Этиловый спирт, об. %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	96
Растворимость БФГА, г/л	0,610	0,920	1,394	2,732	6,430	11,320	16,625	33,90	67,865	109

ТАБЛИЦА 2

Растворимость БФГА в органических растворителях при $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$

Растворитель	Растворимость БФГА, моль/л	Растворитель	Растворимость БФГА, моль/л
CCl_4	0,026	Бензол	0,150
Ксилол	0,034	Этилацетат	0,480
Толуол	0,061	Дихлорэтан	0,280
Диэтиловый эфир	0,135	Хлороформ	0,580

телях, основанный на реакции БФГА с пентавалентным ванадием. Растворимость БФГА в воде при комнатной температуре ($\sim 20^{\circ}$), определенная этим методом, оказалась равной 0,34 г/л или (0,0026 моль/л).

БФГА устойчив к воздействию воздуха, света и тепла: при хранении в сухом виде в обыкновенной банке в течение даже трех лет не замечено никакого разложения¹². В растворах серной и соляной кислот ($\sim 8\text{ N}$) БФГА устойчив в течение длительного времени, но в растворе азотной кислоты ($> 5\text{ N}$) постепенно разлагается; сравнительно быстрое разложение наблюдается также в щелочной и аммиачной средах⁹.

В кислой среде БФГА окисляется перманганатом и бихроматом калия, но достаточно устойчив по отношению к перекиси водорода⁹. Процесс окисления проходит очень сложно, реакция не стехиометрична и не может быть использована для количественных целей¹².

БФГА представляет собой весьма слабую кислоту и при пропускании газообразного аммиака через эфирный его раствор не образует аммониевой соли⁵. Константа кислотной диссоциации БФГА, найденная Цзэ Юнь-сяном¹² методом изобестических точек и методом распределения, оказалась равной $10^{-7,97 \pm 0,11}$ (при ионной силе 1,0); Дюрссен⁸ методом двухфазного титрования нашел ее равной $10^{-8,15 \pm 0,01}$ (при ионной силе 0,1). Соответствующая константа для купферона составляет $10^{-4,08 \pm 0,02}$ (см. 12) или $10^{-4,163 \pm 0,007}$ (см. 8).

Кривая светопоглощения БФГА в воде имеет максимум при 253 $m\mu$ с молярным коэффициентом погашения 7650⁸. При изобестических точках (240 и 280 $m\mu$) (рис. 1) водные растворы БФГА, как и растворы купферона (при 235 и 266 $m\mu$), подчиняются законам светопоглощения¹². Константа распределения БФГА между хлороформом и водой по Дюрсену⁸ составляет $10^{2,33 \pm 0,01}$. Полученная Цзэ Юнь-сяном¹² константа распределения БФГА в системе хлороформ — вода ($216,6 \pm 5,0$) в 4,5 раза больше, чем полученная им же константа распределения БФГА в системе бензол — вода ($45,54 \pm 0,23$). При pH 6 экстрагируемость БФГА хлороформом уменьшается, что связано с диссоциацией БФГА¹² (купферон начинает диссоциировать при $\text{pH} > 3$, что также приводит к уменьшению его экстрагируемости хлороформом); экстрагируемость БФГА уменьшается также в сильноокислой среде ($> 4\text{ N}$ по соляной кислоте)¹².

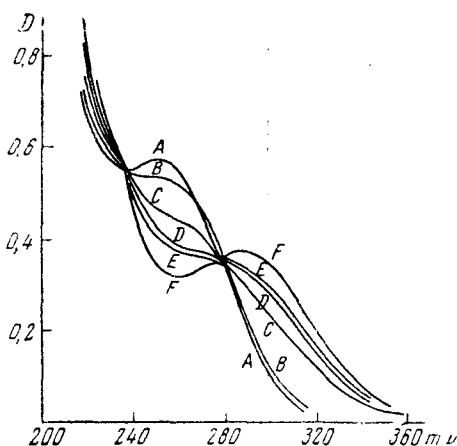
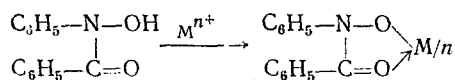


Рис. 1. Кривые светопоглощения водных растворов БФГА при различных значениях pH: А — от 0,72 до 6,43; В — 6,8; С — 8,37; D — 7,85; E — 8,06; F от 11,20 до 11,50

БФГА взаимодействует с ионами многих металлов с образованием нерастворимых в воде внутрикислотных соединений; образование комплексов происходит путем замещения оксимного водорода на ион металла с координацией карбонильного кислорода:



Образование комплексов сильно зависит от кислотности среды. В сильноокислой среде ($\sim 3N$ по соляной кислоте) БФГА осаждает титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, олово и сурьму; в слабо-кислой среде (pH 3—6) осаждаются торий, скандий, железо, цинк, хром.

ТАБЛИЦА 3

Характеристики качественных реакций БФГА ионами металлов¹²

Элемент	Степень окисления	Кислотность раствора для осаждения	Цвет осадка	Окраска хлороформного экстракта
Алюминий	3	pH ~ 3	белый	бесцветный
Бериллий	2	pH ~ 5	белый	бесцветный (флотируется)
Ванадий	5	$\sim 3N$	фиолетово-красный	фиолетовый
Висмут	3	pH ~ 3	белый	бесцветный
Вольфрам	6	pH ~ 3	желтоватый	желтоватый
Галлий	3	pH ~ 3	белый	бесцветный
Гафний	4	$\sim 3N$	белый	бесцветный
Германий	4	pH ~ 3	белый	бесцветный
Железо	2	pH ~ 5	красный	красный
Железо	3	pH ~ 3	фиолетовый	фиолетовый
Индий	3	pH ~ 3.5	белый	бесцветный
Иттрий	3	pH ~ 6	белый	бесцветный
Кадмий	2	pH ~ 4	белый	бесцветный (флотируется)
Кобальт	2	pH ~ 5	розовый	розовый
Лантан	3	pH ~ 6	белый	бесцветный
Марганец	2	pH ~ 6	желтоватый	желтоватый (флотируется)
Медь	2	pH ~ 3	желто-зеленый	желто-зеленый
Молибден	6	pH ~ 3	желтоватый	желтоватый
Неодим	3	pH > 6	белый	бесцветный
Никель	2	pH ~ 5	зеленоватый	зеленоватый
Ниобий	5	$\sim 3N$	белый	бесцветный
Олово	2	$\sim 3N$	белый	бесцветный
Олово	4	$\sim 3N$	белый	бесцветный
Палладий	2	pH ~ 3	оранжевый	розовый
Празеодим	3	pH ~ 6	белый	бесцветный
Ртуть	1	pH ~ 4	желтый	желто-зеленый (флотируется)
Ртуть	2	pH ~ 2	желтый	желто-зеленый (флотируется)
Самарий	3	pH ~ 7	белый	бесцветный
Свинец	2	pH ~ 4	белый	бесцветный
Скандий	3	pH ~ 3	белый	бесцветный
Сурьма	3	pH ~ 1	белый	бесцветный
Сурьма	5	$\sim 3N$	белый	бесцветный
Таллий	3	pH ~ 4	белый	бесцветный
Тантал	5	$\sim 3N$	белый	бесцветный
Титан	4	$\sim 3N$	желтый	желтый
Торий	4	pH ~ 3	белый	бесцветный
Уран	4	pH > 5	оранжевый	желтый
Уран	6	pH ~ 5	зеленовато-желтый	желтый
Хром	3	pH ~ 4	грязно-желтый	желтый
Церий	3	pH ~ 6	белый	бесцветный
Церий	4	$\sim 3N$	оранжевый	оранжевый
Цинк	2	pH ~ 4	белый	бесцветный (флотируется)
Цирконий	4	$\sim 3N$	белый	бесцветный

алюминий, ртуть, редкоземельные элементы, уран, кадмий, никель, медь, галлий, индий, таллий и др.¹²

Бензоилфенилгидроксиламинаты всех указанных элементов, кроме сурьмы, ртути, цинка и кадмия хорошо экстрагируются органическими растворителями (хлороформом, изоамиловым спиртом). Некоторые элементы, например, титан, ванадий, ниобий, четырехвалентный церий, уран, молибден, кобальт, никель, железо и медь, образуют с БФГА окрашенные осадки, которые при растворении в органическом растворителе придают ему соответствующую окраску. В табл. 3 приведены результаты качественных реакций БФГА с ионами различных металлов¹².

Избирательность взаимодействия БФГА с ионами металлов повышается в присутствии комплексона III. Так, например, при pH 5—6 в присутствии комплексона III посредством БФГА осаждаются только титан, ванадий, ниобий, молибден, олово, уран, бериллий, алюминий, и железо, а остальные элементы остаются в растворе¹².

III. ПРИМЕНЕНИЕ N-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

БФГА применяется для определения ряда элементов: алюминия⁵, бериллия¹³, ванадия^{12, 14—18}, железа^{5, 12, 19}, кобальта²⁰, меди⁵, молибдена^{21, 22}, никеля²⁰, ниобия^{23—26}, олова^{7, 10, 27}, скандия^{12, 28}, тантала^{23, 24, 26, 29}, титана^{5, 12, 26}, тория^{30, 31}, церия³⁰ и циркония^{12, 32, 33}. Все методы определения указанных элементов с применением БФГА могут быть разбиты на три группы: гравиметрические, фотометрические и титриметрические методы; причем в настоящее время по численности и важности среди этих методов резко выделяется группа гравиметрических методов.

1. Гравиметрические методы

Алюминий, железо и медь⁵ осаждаются в виде белого, красного и желто-зеленого соединений соответственно при добавлении небольшого избытка этанольного раствора БФГА к горячим растворам солей указанных элементов. Оптимальное осаждение алюминия, железа и меди происходит при pH 3,6—6,4; 3,0—5,5 и 3,6—6,0 соответственно; при более низких значениях pH осаждение неполное, а при более высоких значениях pH получаются слегка заниженные результаты. Образующиеся осадки хорошо промываются горячей водой, легко высушиваются при 110° и являются благоприятными весовыми формами для гравиметрического определения алюминия, железа и меди. Анализ осадков приводит к составам, выражающимся формулами $\text{Al}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3$, $\text{Fe}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3$ и $\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$. Бензоилфенилгидроксиламинаты алюминия, железа и меди плавятся при 238—239, 187—188 и 198—199°, разлагаются минеральными кислотами умеренной концентрации и хорошо растворяются в органических растворителях. При осаждении алюминия концентрация этанола в конечном растворе не должна превышать 5%, так как бензоилфенилгидроксиламинат алюминия в отличие от бензоилфенилгидроксиламинатов железа и меди значительно растворяется в водном этаноле. Определению алюминия, железа и меди в указанных условиях pH не мешают кобальт, кадмий, свинец, ртуть, марганец, никель, уран и цинк, а также тартрат; мешают олово, титан, цирконий, ванадат, молибдат и вольфрамат. Определение алюминия и железа невозможно также в присутствии фосфата.

Бериллий¹³ с БФГА образует белый крупнозернистый осадок состава $\text{Be}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$, нерастворимый в воде (до 70°), сравнительно мало растворимый в четыреххлористом углероде, ацетоне и 50%-ном этаноле, но хорошо растворимый в хлороформе. Бензоилфенилгидроксиламинат бериллия разлагается минеральными кислотами и плавится с разложе-

нием при 220°. Количественное осаждение бериллия посредством БФГА имеет место из горячих растворов (50—60°) при рН 5,0—8,0 и концентрации БФГА 0,1% (при рН 6,0). Определение бериллия можно заканчивать как непосредственным взвешиванием осадка бензоилфенилгидроксисилимината после промывания теплой водой и высушивания при 110°, так и взвешиванием окиси бериллия после прокаливания осадка комплекса.

Ванадий с БФГА в сильноокислой среде образует нерастворимое в воде темно-фиолетовое соединение, которое, однако, непригодно для гравиметрического определения ванадия, так как осадок имеет коллоидный характер и легко проходит через фильтр¹⁴. Но это фиолетовое соединение может быть использовано для фотометрического определения ванадия (см. ниже).

*Кобальт и никель*²⁰ осаждаются БФГА при рН 5,5—6,5 (в присутствии ацетата натрия) в виде розового и желто-зеленого соединений соответственно. При рН ниже указанного предела осаждение неполное, а при рН выше этого предела получаются комкообразные осадки. Бензоилфенилгидроксисилиминаты кобальта и никеля пригодны в качестве весовых форм после высушивания их при 110°. При осаждении кобальта во избежание образования бензоилфенилгидроксисилимината трехвалентного кобальта к анализируемому раствору предварительно прибавляют гидроксисилиминхлорид. БФГА как осадитель никеля уступает диметилглиоксиму, но как осадитель кобальта имеет преимущество перед α -нитрозо- β -нафтолом, так как бензоилфенилгидроксисилиминат кобальта имеет строго определенный состав и не требует последующего прокаливания до окиси и превращения в сульфат кобальта.

Молибден^{21, 22} в шестивалентном состоянии с БФГА образует желтовато-белый осадок $\text{MoO}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$, слегка растворимый в горячей воде (при $>80^\circ$), в концентрированных кислотах (при более низких температурах), а также в спирте; при 165—166° бензоилфенилгидроксисилиминат молибденила разлагается. Количественно молибден осаждается посредством БФГА из горячих растворов ($\sim 70^\circ$) при кислотности раствора 0,01—2,5 N (по соляной кислоте) и концентрации БФГА 0,03% (при $<70^\circ$). Определение молибдена при помощи БФГА можно заканчивать или непосредственным взвешиванием осадка бензоилфенилгидроксисилимината после высушивания при 110—115°, или взвешиванием окиси шестивалентного молибдена после прокаливания осадка комплекса при 500—525°. В присутствии кобальта, никеля и меди осадок бензоилфенилгидроксисилимината молибденила сначала промывают 0,2 N соляной кислотой (как и в отсутствие указанных элементов), а затем 0,02 N раствором той же кислоты (вместо воды, применяемой в отсутствие мешающих элементов); трехвалентное железо и пентавалентный ванадий маскируют комплексом III. Шестивалентный хром окисляет БФГА и поэтому мешает определению молибдена по первому варианту; шестивалентный вольфрам в кислой среде образует с БФГА осадок и сильно мешает определению молибдена.

Ниобий и тантал осаждаются БФГА в виде белых соединений в кислой среде: ниобий количественно выделяется из тартратных растворов, начиная от кислотности 2 N (по соляной кислоте) до рН 6,5; тантал полностью осаждается только до рН 1,5^{23, 24}. При рН 3,5—6,5 ниобий количественно отделяется от тантала, а в присутствии комплексона III и винной кислоты ниобий можно определить в присутствии железа, урана, бериллия, тория, хрома, алюминия, церия, меди, кадмия, висмута, свинца, ртути, мышьяка, сурьмы, олова, цинка, марганца, никеля, кобальта, кальция, стронция, бария, магния, редкоземельных элементов, фосфата, хромата и вольфрамата; мешают лишь титан, цирконий, ванадий и молибдат. При гравиметрическом определении ниобия бензоилфенилгидроксисилиминат ниобия обычно прокаливают до ниобиевого ан-

гидрида^{23, 24}, однако его можно взвешивать также непосредственно (после высушивания при 110°)²⁵, так как он имеет определенный состав $\text{NbO}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3$ и устойчив до 229°. Осадок тантала характеризуется неопределенным составом, теряет в весе при повышении температуры и непригоден для прямого взвешивания. Тантал в присутствии ниобия, титана и циркония можно определить осаждением посредством БФГА из фторидсодержащих растворов, подкисленных серной кислотой до pH $1,0 \pm 0,1$ ²⁹; оптимальная температура для количественного осаждения тантала находится в пределах 5—27° (раствор с осадком перед фильтрованием рекомендуется выдерживать в холодной воде в течение 2,5 часов). При применении БФГА для гравиметрического определения ниобия и тантала в минералах, содержащих титан, уран, торий, редкоземельные элементы, получены хорошие результаты²⁶.

Олово осаждается БФГА количественно из растворов, содержащих 1—8% конц. соляной кислоты⁷. Осадки, выделенные из растворов двух- и четырехвалентного олова, белого цвета и имеют один и тот же состав с точкой плавления 171°^{7, 10}. Механизм образования и структура оловянного производного БФГА точно не выяснены. Соединение БФГА с оловом устойчиво и пригодно в качестве весовой формы после высушивания при 110°. При помощи БФГА олово можно определять гравиметрически в бронзах; медь, свинец и цинк не мешают⁷. В кислой среде (>1% соляной кислоты) посредством БФГА осаждаются только олово, ванадий, цирконий и титан, поэтому БФГА является избирательным и самым лучшим реактивом для олова¹⁰. БФГА рекомендован в качестве чувствительного реактива для открытия олова в качественном полумикроанализе²⁷: при оптимальной кислотности раствора (0,6 N по соляной кислоте) по образованию хорошо заметного белого осадка легко открывается 0,03 мг олова в 1 мл конечного раствора.

Скандий²⁸ с БФГА дает белое нерастворимое в воде соединение $\text{Sc}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3$, которое выделяется количественно при pH > 5,2 в присутствии небольшого избытка БФГА. Термогравиметрический анализ осадка бензоилфенилгидроксиламината скандия (рис. 2) показал, что последний устойчив до 220°; для получения весовой формы окиси скандия осадок достаточно прокалить до 600°.

Титан осаждается БФГА в виде желтого соединения из растворов, 0,1—0,4 N относительно соляной кислоты (при более высокой кислотности получаются заниженные результаты); осаждение рекомендуется производить при <25°, так как при более высоких температурах образуется липкий осадок⁵. Ленгмюр и Конгсло²⁶ предлагают осаждать титан из 5%-ного сернокислого раствора при 90°, а затем раствор с осадком охлаждать до 5° для достижения полноты осаждения титана. При определении титана в минералах, содержащих ниобий, тантал, уран, торий и редкоземельные элементы, этими авторами получены удовлетворительные результаты. Применение БФГА обеспечивает хорошие результаты также при определении титана в ферротитане¹² (осаждение титана производят при кислотности 1 N по соляной кислоте в присутствии аскорбиновой кислоты). Определение заканчивают взвешиванием двуокиси титана, так как осадок имеет неопределенный состав.

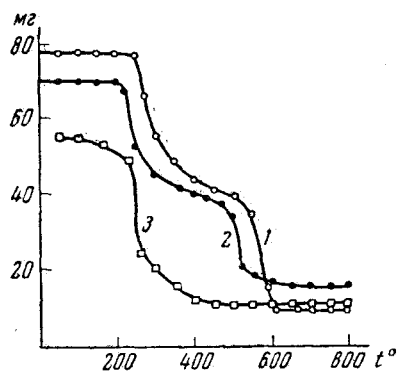


Рис. 2. Кривые термостабильности бензоилфенилгидроксиламинатов скандия (1), тория (2) и циркония (3)

Торий количественно осаждается БФГА при pH 4,5—5,5 в виде белого соединения, которое может быть прокалено до двуокиси тория³⁰. По данным Алимарина и Цзэ Юнь-сяна³¹, количественное осаждение тория начинается уже при pH > 2; образующийся вначале белый хлопьевидный осадок после нагревания в течение 5—10 мин. на водяной бане переходит в кристаллический. Состав осадка, выделенного из слабокислого раствора и высушенного при 105—120°, выражается формулой $\text{Th}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_4$. Термогравиметрический анализ осадка бензоилфенилгидроксиламината тория (рис. 2) свидетельствует об устойчивости его до 220°; для получения весовой формы двуокиси тория осадок достаточно прокалить при 650°.

*Церий*³⁰ в трехвалентном состоянии выделяется БФГА количественно при pH 6,5—7,5 в виде белого соединения; при pH > 7,5 раствор реактива постепенно приобретает красный цвет, а при pH < 6,5 осаждение церия неполное. Четырехвалентный церий осаждается БФГА при pH 5,0, но образующийся осадок имеет студенистый характер и трудно фильтруется. Поэтому четырехвалентный церий следует предварительно восстанавливать до трехвалентного состояния гидроксиламинхлоридом. Определение церия заканчивают взвешиванием двуокиси церия после прокаливания бензоилфенилгидроксиламината трехвалентного церия.

Цирконий, согласно данным Алимарина и Цзэ Юнь-сяна³², осаждается из горячих солянокислых или сернокислых растворов при кислотности до ~3 N в присутствии небольшого избытка в виде белого соединения состава $\text{Zr}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_4$, пригодного в качестве весовой формы. Термогравиметрический анализ образующегося в этих условиях осадка бензоилфенилгидроксиламината циркония (рис. 2) указывает на его устойчивость до 240°; для получения весовой формы двуокиси циркония осадок достаточно прокалить при 500°. По данным Райана³³, осадок, выделенный из солянокислых растворов, хотя и устойчив, но не имеет постоянного состава (по-видимому, вследствие одновременного осаждения переменных количеств основных солей, что предотвращается в случае сернокислых растворов благодаря образованию сульфатных комплексов циркония в растворе); в этом случае, по мнению Райана, осадок следует прокаливать до двуокиси циркония. Из сернокислых растворов бензоилфенилгидроксиламинат циркония, по данным Райана, осаждается количественно лишь при кислотности < 0,5 N. Осадок, образующийся в этих условиях имеет постоянный состав $\text{Zr}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_4$, устойчив к нагреванию в течение нескольких часов при 130° и пригоден в качестве весовой формы. В условиях определения циркония посредством БФГА не осаждаются: железо, медь, алюминий, висмут, кадмий, хром, свинец, магний, марганец, никель, цинк, уран, торий, иттрий и редкоземельные элементы³³; мешающее влияние титана, четырехвалентного церия, ниобия, тантала и ванадия³² устраняется маскированием перекисью водорода.

2. Фотометрические методы

Ванадий является почти единственным элементом, для которого разработан фотометрический метод определения с применением БФГА. Шоме¹⁴ установил, что в водно-этанольной среде при pH 1,9—2,8 БФГА с пятивалентным ванадием дает оранжево-красную окраску, пригодную для фотометрирования (максимум поглощения при 480 мμ). Окраска наиболее устойчива при pH 2,6 и сохраняется без изменения в течение 5 часов. Чувствительность цветной реакции составляет 0,33 мг/л ванадия. Определению ванадия мешают многие элементы (железо, алюминий, титан, марганец, вольфрам, хром). Как показали Жаровский и Пилипенко¹⁵, мешающее влияние железа и титана можно устранить, если фотометрировать бензоилфенилгидроксиламинат после экстрагирования его хлороформом при pH 5,1—6,0 в присутствии фторида натрия и фосфор-

ной кислоты. Максимум светопоглощения хлороформного раствора бензоилфенилгидроксиламината ванадия $V_2O_5(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ находится при 445 $m\mu$ (рис. 3); молярный коэффициент погашения равен 3600. При определении 0,01—0,3% ванадия в четыреххлористом титане авторами получены удовлетворительные результаты; продолжительность определения 10—15 минут. Цзэ Юнь-сян¹² определял ванадий после экстрагирования его бензоилфенилгидроксиламината смесью равных объемов хлороформа и изоамилового спирта из 0,1—1,5 *N* солянокислых растворов и показал, что светопоглощение экстрактов сохраняется постоянным

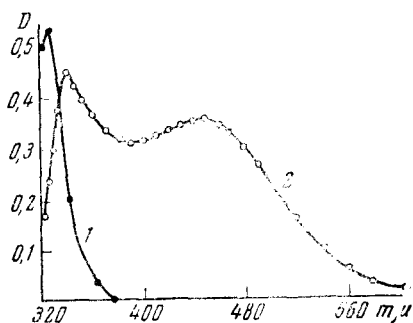


Рис. 3. Кривые светопоглощения хлороформных растворов БФГА (1) и его комплекса с ванадием (2)

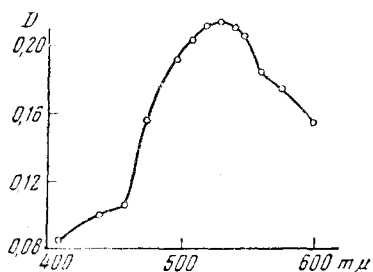


Рис. 4. Кривая светопоглощения хлороформного раствора бензоилфенилгидроксиламината ванадия

в течение 10 часов (максимум светопоглощения при 445 $m\mu$). Райан¹⁶ показал возможность экстрагирования бензоилфенилгидроксиламината ванадия из более кислых сред: при выполнении экстракции из 5—9 *M* солянокислых растворов ванадата с применением хлороформного раствора БФГА получается пурпурный экстракт с максимумом светопоглощения при 530 $m\mu$ (рис. 4) и молярным коэффициентом погашения 4490. Оранжевые экстракты, получаемые из разбавленных сернокислых растворов ванадата, также приобретают пурпурную окраску при дальнейшем подкислении соляной кислотой. Экстрагирование из сильноокислой среды обеспечивает большую избирательность фотометрического определения ванадия: в этом случае обычно сопутствующие ванадию элементы не оказывают мешающего влияния. При определении малых количеств ванадия в сталях и хромовых рудах получены весьма хорошие результаты. Праядаршини и Тандон^{17, 18} в результате обстоятельного изучения комплексобразования между пентавалентным ванадием и БФГА пришли к выводу, что в кислой среде образуются два комплекса: фиолетовый в сильноокислых растворах ($>2 M$) и оранжево-красный в слабокислых растворах ($<0,1 M$); амethystовая окраска, наблюдаемая при кислотности 0,1—2,0 *M* (по соляной кислоте), по их мнению, является результатом смешения окрасок указанных двух комплексов (рис. 5). Фиолетовый комплекс ванадия хорошо экстрагируется хлороформом, четыреххло-

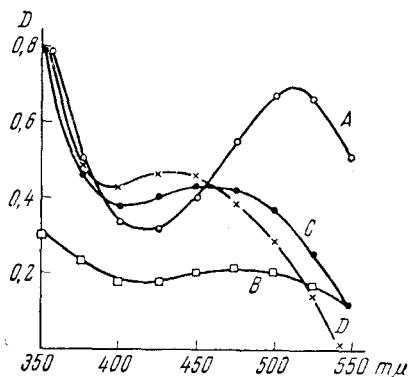


Рис. 5. Спектр поглощения системы БФГА—ванадий в хлороформе: молярная концентрация соляной кислоты в водной фазе: А—3,6; В—1,8; С—1,0; D—0,01

ристым углеродом, этилацетатом, диэтиловым эфиром, бензолом и другими органическими растворителями; все экстракты имеют максимум поглощения при ~ 510 $m\mu$. Наиболее подходящим экстрагентом является хлороформ. При кислотности 2—10 М (по соляной кислоте) положение максимума поглощения хлороформного раствора комплекса сохраняется без изменения, но величина светопоглощения остается постоянной лишь при 2,8—4,3 М. Закон Бера соблюдается в пределах концентрации ванадия 0,7—12 ч. на 1 млн. (при 510 $m\mu$). Определению ванадия не мешают даже большие количества алюминия, кобальта, хрома, меди, железа, марганца, никеля, тория, урана, цинка, нитрата и сульфата. По мнению авторов, метод является весьма ценным для прямого определения малых количеств ванадия в рудах, сплавах, нефтяных продуктах и биологических материалах.

Железо¹² при pH 4—7 в водно-ацетоновой среде (50% ацетона) с БФГА образует растворимое комплексное соединение, устойчивое в течение длительного времени и пригодное для фотометрического определения железа. Закон Бера соблюдается для концентраций железа 0,5—10 μ /мл; чувствительность реакции близка таковой для сульфосалицилатного комплекса железа.

3. Титриметрические методы

К этой группе методов относится незначительное число методов определения элементов, основанных на использовании БФГА в качестве комплексонометрического индикатора.

Железо трехвалентное в интервале pH 1,0—1,5 при 50—60° реагирует с комплексоном III в стехиометрическом отношении и легко может быть оттитровано комплексонометрически при 50° в присутствии 1 мл 0,5%-ного ацетонового раствора БФГА (переход окраски из красно-фиолетовой в лимонно-желтую или бесцветную)¹⁹. Конечную точку титрования можно установить визуально или спектрофотометрически (при 500 $m\mu$). Титрованию железа не мешают небольшие количества кобальта, никеля, меди, алюминия, урана и редкоземельных элементов; но мешают титан, цирконий и торий. При комплексонометрическом определении железа в железных рудах и магнезитовом кирпиче получены хорошие результаты.

Скандий и цирконий определяют обратным титрованием избытка комплексона III раствором трехвалентного железа по БФГА в указанных выше условиях¹². Присутствие алюминия, бериллия, урана и редкоземельных элементов не мешает.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ N-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Бензоилфенилгидроксиламинаты различных элементов осаждаются количественно при различных значениях кислотности раствора; благодаря этому создается возможность осадительного разделения некоторых элементов с применением БФГА. Способность бензоилфенилгидроксиламинатов избирательно экстрагироваться органическими растворителями используется для экстракционного разделения элементов. В обоих случаях избирательность разделения значительно повышается в присутствии маскирующих веществ.

1. Осадительное разделение элементов

Синха и Шоме³⁰ установили, что торий количественно осаждается БФГА при pH 4,5—5,5, а трехвалентный церий — при pH 6,5—7,5. На этой основе они разработали методику разделения тория и церия: из раствора, содержащего торий и четырехвалентный церий, сначала при pH ~ 5 осаждают посредством БФГА торий в присутствии гидроксиламин-хлорида (для удержания церия в трехвалентном состоянии), а затем по-

сле повышения pH раствора аммиаком до ~ 7 выделяют тем же реактивом церий; определение разделенных металлов заканчивают гравиметрически прокаливанием полученных осадков до окислов.

Теми же авторами²⁰ показана возможность отделения кобальта или никеля от меди: из раствора, содержащего медь и кобальт, или медь и никель, сначала посредством БФГА осаждают медь при pH ~ 4 (серная кислота + ацетат натрия), а затем — кобальт или никель при pH 5,5—6,5 (ацетат натрия); при осаждении кобальта к анализируемому раствору, во избежание образования бензоилфенилгидроксиламината трехвалентного кобальта, предварительно прибавляют гидроксиламинхлорид. Определение разделенных металлов заканчивают гравиметрически непосредственным взвешиванием полученных осадков.

Маджумдар и Мукхерджи^{23, 24} применили БФГА для разделения ниобия и тантала. Разработанная ими методика основана на осаждении ниобия посредством БФГА в тартратной среде при pH 3,5—6,5 (ацетат аммония), последующем понижении pH раствора серной кислотой до ~ 1 и выделении тантала при этом pH тем же реактивом; разделенные металлы взвешивают в виде окислов. По мнению авторов, таким путем в результате однократного осаждения можно разделить ниобий и тантал при их соотношении от 1 : 16 до 100 : 1; при соотношении ниобий : тантал, равном 1 : 100, требуется двухкратное осаждение. Продолжительность анализа значительно меньше, чем при других методах.

Методика Маджумдара и Мукхерджи²⁴ в несколько измененном виде использована Ленгмюром и Хонгсло²⁶ при анализе смесей титана, ниобия и тантала. Из анализируемого раствора при помощи БФГА осаждают совместно ниобий и тантал в среде 1 *N* серной кислоты, причем титан удерживают в растворе комплексом III и перекисью водорода. Осадок, после прокаливания до окисей и сплавления с пиросульфатом калия, используют для разделения ниобия и тантала с применением БФГА, а в фильтрате, после разрушения органического вещества выпариванием, производят осаждение титана в среде 5%-ной серной кислоты посредством того же реактива. При анализе двух сложных минералов блонстрандина и эвксенита с использованием фтористоводородной кислоты для разложения проб авторами получены удовлетворительные результаты; для предварительного суммарного отделения титана, ниобия и тантала от других компонентов минералов достаточно однократного осаждения этих металлов при помощи БФГА в присутствии комплексона III и винной кислоты.

Алимариным и Цзэ Юнь-сяном проведено исследование по выяснению возможности использования БФГА для разделения ряда редких элементов и получены удовлетворительные результаты при отделении скандия от редкоземельных элементов и циркония²⁸; тория от редкоземельных элементов и шестивалентного урана³⁰; циркония от железа, титана, ниобия и тантала³². При отделении скандия от редкоземельных элементов (в соотношениях от 1 : 5 до 1 : 40) сначала производят осаждение скандия посредством БФГА в ацетатной буферной среде при pH 5,2—5,4, а затем из фильтрата выделяют редкоземельные элементы аммиаком в виде гидроокисей. Отделение скандия от циркония (при соотношениях 1 : 20) основано на способности циркония осаждаться БФГА в сильноокислой среде (2—3 *N* по соляной кислоте); скандий в этих условиях не осаждается. Торий от редкоземельных элементов (в соотношениях от 1 : 10 до 1 : 100) отделяют осаждением его при помощи БФГА в ацетатной буферной среде при pH $\sim 4,5$, а от урана (в соотношениях от 1 : 4 до 1 : 2000) — осаждением в среде карбоната аммония при pH 7,0—8,5. Осаждением циркония БФГА в среде $\sim 2,5$ *N* соляной кислоты в присутствии перекиси водорода достигают его отделение от титана, ниобия и тантала, а осаждением в присутствии аскорбиновой кислоты — отделение от железа.

БФГА пригоден также для отделения бериллия от железа, алюминия и титана¹³. В этом случае из анализируемого раствора сначала осаждают посредством БФГА железо и алюминий (при $\text{pH} \sim 4$) или титан (при $\text{pH} \sim 1$), а затем из фильтрата тем же реактивом выделяют бериллий (при $\text{pH} 5,5-6,5$); осадок бензоилфенилгидроксиамината бериллия взвешивают непосредственно после высушивания при 110° .

Способность шестивалентного молибдена осаждаться в сильноокислой среде ($\sim 10 N$ по соляной кислоте) использована для его отделения от кобальта, никеля и меди, а также от трехвалентного железа и пятивалентного ванадия (в присутствии комплексона III)²².

2. Экстракционное разделение элементов

Возможность разделения элементов путем экстрагирования их бензоилфенилгидроксиаминатов органическими растворителями изучена мало. Однако результаты первых работ в этой области свидетельствуют о перспективности применения БФГА в качестве комплексообразующего реактива при экстракционном разделении элементов.

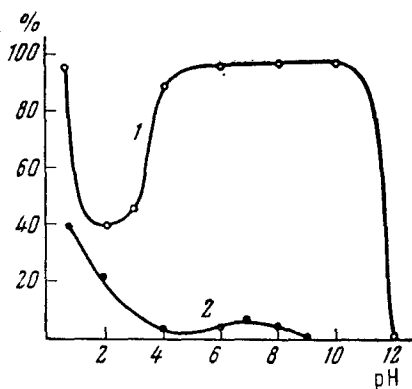
Дюрсен⁸ первый изучил экстракционные характеристики БФГА и показал, что лантан легко может быть отделен от урана и тория однократным экстрагированием его при $\text{pH} 4,5$ из хлорнокислых растворов $0,1 M$ хлороформным раствором БФГА; хорошее разделение урана и тория достигается при несколько большей степени фракционирования. Экстракция лантана и урана с применением БФГА протекает намного лучше, чем с купфером, что, по мнению автора, связано с большей устойчивостью БФГА, по сравнению с купфером.

Жаровский⁹ в результате изучения условий образования и экстрагирования соединений БФГА с катионами III и IV аналитических групп выяснил возможность экстракционного разделения ряда элементов (железо, титан и ванадий от алюминия, железо от марганца, кадмий от

меди, ртуть от свинца и т. д.). Он разработал методику экстрагирования железа и титана хлороформом из кислого раствора ($0,5 N$) и применил ее для отделения этих элементов от алюминия при анализе искусственных смесей и стандартных образцов железных руд.

Алимарин и сотрудники^{12, 28, 30, 34} изучили зависимость экстракции бензоилфенилгидроксиаминатов ряда металлов в органические растворители (изоамиловый спирт, хлороформ, бензол) от кислотности раствора и от присутствия маскирующих веществ. Результаты опытов^{12, 28} показали, что из солянокислой среды ($>2 N$) в присутствии избытка БФГА бензоилфенилгидроксиаминаты титана, циркония, гафния,

Рис. 6. Экстракция бензоилфенилгидроксиаминатов ниобия (1) и тантала (2) хлороформом в зависимости от pH водной фазы



ниобия и тантала экстрагируются на $>90\%$ (однократная экстракция); бензоилфенилгидроксиаминат ванадия в интервале кислотности $0,1-1,5 N$ (по соляной кислоте) извлекается количественно (двукратная экстракция). В сильноокислой среде остальные элементы (кроме четырехвалентного церия и двух- и четырехвалентного олова) не экстрагируются. Это дает возможность отделять титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал и ванадий от многих других элементов, например, титана от железа (при соотношениях от $1:1$ до $1:3$), циркония от железа (от $1:1$

до 1 : 7), циркония от скандия (200 : 1), ванадия от урана (от 1 : 30 до 1 : 20), ниобия от вольфрама (от 1 : 7 до 1 : 70). Бензоилфенилгидроксил-аминаты трехвалентного железа, скандия и тория количественно экстрагируются изоамиловым спиртом при $\text{pH} > 2,5$; > 4 и $> 3,5$ соответственно, в то время как бензоилфенилгидроксиламинаты редкоземельных элементов при $\text{pH} 5,8$ изоамиловым спиртом не экстрагируются; это является основой экстракционных методик отделения скандия и тория от редкоземельных элементов (при соотношениях 1 : 600 и 1 : 10 соответственно)^{28, 30}. Как показали опыты с радиоактивными изотопами (ниобий-95 и тантал-182)³⁴, в присутствии винной кислоты при $\text{pH} 4-6$ однократным экстрагированием хлороформом извлекается 98—100% ниобия в виде бензоилфенилгидроксиламината; тантал в этих условиях не экстрагируется совсем (рис. 6). Таким образом создается возможность быстрого разделения ниобия и тантала при соотношениях от 100 : 1 до 1 : 100. В литературе имеется указание³⁵ о возможности разделения ниобия и тантала путем экстрагирования из фторидсодержащих растворов при $\text{pH} 1$.

V. ПРОИЗВОДНЫЕ И АНАЛОГИ КУПФЕРОНА КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

Кроме БФГА в аналитическом отношении изучен ряд производных и аналогов купферона, являющихся общими производными гидроксиламина.

Латуик и Райан¹⁰, а также Армор и Райан³⁶ получили и изучили большое число ароматических и ацильных производных фенилгидроксиламина и, кроме того, N-бензоилнафтилгидроксиламин и N-ацетилгидроксиламин. В табл. 4 приведены некоторые физические свойства изученных соединений. Все эти соединения представляют собой твердые

ТАБЛИЦА 4

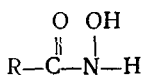
Физические свойства различных производных гидроксиламина^{10, 36}

Название соединения	Цвет	Точка плавления, °C	Растворимость в воде, г/100 мл	pH 1%-ного раствора реактива в этаноле	Наименьший pH, необходимый для полного осаждения меди
N-бензоилфенилгидроксиламин	белый	121	0,040	7,5	3,0
N-o-этоксibenzoилфенилгидроксиламин	белый	103	0,011	7,3	3,3
N-o-йодбензоилфенилгидроксиламин	белый	128	0,010	7,3	3,0
N-нафтоилфенилгидроксиламин	белый	129	0,003	7,2	3,4
N-3,5-динитробензоилфенилгидроксиламин	желтый	133	0,007	5,8	4,2
N-фурилфенилгидроксиламин	белый	134	0,013	6,85	3,0
N-2,4-дихлорбензоилфенилгидроксиламин	белый	137	0,006	6,8	3,7
N-бензоилнафтилгидроксиламин	белый	164	0,013	4,5	5,5
N-тиофурилфенилгидроксиламин	белый	97		6,85	3,0
N-никотинилфенилгидроксиламин	белый	134			
N-циклогексаноилфенилгидроксиламин	белый	124		7,25	4,5
N-гексаноилфенилгидроксиламин	белый	67		7,30	4,5
N-гептаноилфенилгидроксиламин	белый	60			
N-ацетилгидроксиламин	белый	30			

кристаллические вещества, имеют белую окраску (за исключением N-3,5-динитробензоилфенилгидроксиламина, который окрашен в желтый цвет), более или менее хорошо растворимы в воде. Многие из них плавятся с разложением, становясь при этом красными или черными. Устойчивость их заметно выше, чем у купферона: они могут храниться в течение двух или более лет без заметного разложения. Все изученные соединения в общем обладают сходными химическими свойствами, хотя между ними имеются определенные различия в способностях реагировать с ионами металлов в водных растворах. Для ароматических фенилгидроксиламинов избирательность к ионам металлов повышается с увеличением кислотности оксимной группы реактива: в кислых растворах ($\geq 1\%$ кислоты) осаждаются только ванадий, олово, титан и цирконий¹⁰. На примере меди показано, что с уменьшением кислотности реактива возрастает нижний предел pH, необходимый для полного осаждения металла (табл. 4). Усиление кислотного характера реактива за счет введения соответствующих заместителей в то же время приводит к уменьшению устойчивости образуемых этим реактивом комплексов. Последнее справедливо также для ацилфенилгидроксиламинов³⁶.

Из рассмотренных соединений некоторый аналитический интерес представляет лишь N-фурилфенилгидроксиламин, который способен к образованию аммониевой соли¹⁰. В общем все изученные реактивы какими-либо преимуществами перед купфероном и БФГА не обладают. То же самое относится к некоторым другим вновь исследованным реактивам: N-фенилацетилфенилгидроксиламину³⁷, N-циннамоилфенилгидроксиламину³⁷, N-фенилфенилазогидроксиламину^{38, 39}, 2-флуоренилкупферону⁴⁰, *n*-фенилкупферону⁴¹⁻⁴⁴ и N-нитрозоафтилгидроксиламину (неокупферону)⁴¹⁻⁴⁴.

Более перспективными в аналитическом отношении являются гидроксамовые кислоты:



Превосходный обзор литературы по аналитическому изучению и применению гидроксамовых кислот недавно опубликовал Брандт⁴⁵. Краткий обзор различных производных и аналогов купферона, имеющих аналитическое значение, дала Макдональд^{46, 47}.

* *

БФГА, обладая благоприятными аналитическими свойствами, прочно и уверенно входит в практику аналитической химии. Разработанные на основе его применения аналитические методики просты в выполнении и эффективны по результатам. Возможности БФГА как аналитического реактива далеко не исчерпаны; многие направления использования БФГА только начинают разрабатываться, а некоторые его аналитические возможности не изучены вовсе. Аналитическое изучение БФГА ведется весьма интенсивно многими исследователями.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. F. Smith, Cupferron and neocupferron, G. Frederick Smith Chem. Co., Columbus, 1938.
2. F. J. Welcher, Organic analytical reagents, Vol. III, D. Van Nostrand Co., Toronto, New York, London, 1947.
3. N. H. Furman, W. B. Mason, J. S. Pekola, *Analyt. Chem.*, **21**, 1325 (1950).
4. O. Baudisch, *Chemiker Ztg.*, **33**, 1298 (1909).
5. S. C. Schome, *Analyst*, **75**, 27 (1950).
6. E. Bamberger, *Ber.*, **52**, 1116 (1919).
7. D. E. Ryan, G. D. Lutwick, *Canad. J. Chem.*, **31**, 9 (1953).
8. D. Dyrssen, *Acta chem. scand.*, **10**, 353 (1956).

9. Ф. Г. Жаровский, Укр. хим. журнал, **25**, 245 (1959).
10. G. D. Lutwick, D. E. Ryan, *Canad. J. Chem.*, **32**, 949 (1954).
11. Ф. Г. Жаровский, Э. А. Шпак, Укр. хим. журнал, **25**, 800 (1959).
12. Цзэ Юнь-сян, Кандидатская диссертация, МГУ, М., 1960.
13. Das Gupta, S. C. Shome, *Analyt. Chim. acta*, **24**, 37 (1961).
14. S. C. Shome, *Analyt. Chem.*, **23**, 1186 (1951).
15. Ф. Г. Жаровский, А. Т. Пилипенко, Укр. хим. журнал, **25**, 230 (1959).
16. D. E. Ryan, *Analyst*, **85**, 569 (1960).
17. U. Priyadarshini, S. G. Tandon, *Chem. and Ind.*, **1960**, 931.
18. U. Priyadarshini, S. G. Tandon, *Analyt. Chem.*, **33**, 435 (1961).
19. И. П. Алимарин, Цзэ Юнь-сян, Вестник МГУ, Химия, **1961**, № 1, 59.
20. S. K. Sinha, S. C. Shome, *Analyt. chim. acta*, **21**, 459 (1959).
21. S. K. Sinha, S. C. Shome, *Current Sci.*, **26**, 249 (1957).
22. S. K. Sinha, S. C. Shome, *Analyt. chim. acta*, **24**, 33 (1961).
23. A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee, *Naturwiss.*, **44**, 491 (1957).
24. A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee, *Analyt. chim. acta*, **19**, 23 (1958).
25. A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee, Там же, **21**, 245 (1959).
26. F. J. Langmyhr, T. Hongslo, Там же, **22**, 301 (1960).
27. D. Baily, W. M. Dowson, R. Harrison, T. S. West, *Mikrochim. acta*, **1958**, 137.
28. И. П. Алимарин, Цзэ Юнь-сян, Зав. лаб., **25**, 1435 (1959); *Talanta*, **8**, 317 (1961).
29. R. W. Moshier, J. E. Schwarberg, *Analyt. Chem.*, **29**, 947 (1957).
30. S. K. Sinha, S. C. Shome, *Analyt. chim. acta*, **21**, 415 (1959).
31. И. П. Алимарин, Цзэ Юнь-сян, Вестник МГУ, Химия, **1960**, № 2, 53.
32. И. П. Алимарин, Цзэ Юнь-сян, Ж. анал. хим., **14**, 574 (1959); *Talanta*, **9**, 9 (1962).
33. D. E. Ryan, *Canad. J. Chem.*, **38**, 2488 (1960).
34. И. П. Алимарин, О. М. Петрухин, Цзэ Юнь-сян, ДАН, **136**, 1073 (1961).
35. B. Harnter, B. McDuffie, H. Freiser, Paper at Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March, 1958.
36. C. A. Armour, D. E. Ryan, *Canad. J. Chem.*, **35**, 1454 (1957).
37. A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee, *Analyt. chim. acta*, **22**, 514 (1960).
38. N. C. Sogani, S. C. Bhattacharya, *Analyt. Chem.*, **28**, 81 (1956).
39. N. C. Sogani, S. C. Bhattacharya, Там же, **28**, 1616 (1956).
40. R. E. Oesper, R. E. Fulmer, Там же, **25**, 908 (1953).
41. P. J. Elving, E. C. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4206 (1956).
42. P. J. Elving, E. C. Olson, *Analyt. Chem.*, **27**, 1817 (1955).
43. P. J. Elving, E. C. Olson, Там же, **28**, 251 (1956).
44. P. J. Elving, E. C. Olson, Там же, **28**, 338 (1956).
45. W. W. Brandt, *Rec. Chem. Progr.*, **21**, 159 (1960).
46. A. M. G. Macdonald, *Industr. Chemist*, **36**, 512 (1960).
47. A. M. G. Macdonald, Там же, **37**, 30 (1961).

МГУ им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет