

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXI

1962 г.

Вып. 8

## ПРИМЕНЕНИЕ Н-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

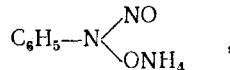
*И. П. Алимарин, Ф. П. Судаков и Б. Г. Головкин*

### 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. Титрометрические 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 реагенты	1001

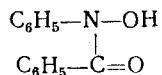
### I. ВВЕДЕНИЕ

Среди азотсодержащих органических реагентов большое применение в современных методах анализа находит наряду с 8-оксихинолином аммониевая соль N-нитрозофенилгидроксиламина — купферон<sup>1-3</sup>:



который был предложен в качестве аналитического реагента в 1909 г. Баудишем<sup>4</sup>. Однако купферон как аналитический реагент имеет ряд недостатков. Он неустойчив к воздействию света, тепла и легко окисляется кислородом воздуха; при осаждении купферонатов из горячих растворов происходит разложение и осмоление реагента. Купферонаты элементов нельзя использовать в качестве весовой формы, а нужно прокаливать до окислов.

В связи с этим различные исследователи предпринимали поиски новых реагентов, в аналитическом отношении сходных с купфероном, но отличающихся от последнего отсутствием указанных выше недостатков. В 1950 г. Шоме<sup>5</sup> 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 Бамбергером<sup>6</sup>. Для аналитических целей Шоме<sup>5</sup> получал БФГА по методике, лишь незначительно измененной по сравнению с первоначальной методикой Бамбергера. 30 г фенилгидроксиламина 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 дibenзоилфенилгидроксиламина) отфильтровывают, промывают водой, растирают в фарфоровой ступке с 10%-ным раствором бикарбоната натрия, фильтруют и промывают водой. При такой обработке удаляются увличенные капли бензоилхлорида. Монобензоилфенилгидроксиламин отделяют от дibenзоилфенилгидроксиламина обработкой раствором аммиака (уд. вес 0,88), в котором растворяется только монобензоилфенилгидроксиламин.

Раствор фильтруют и вводят в небольшой избыток разбавленной серной кислоты, охлаждающей смеси льда и соли. Выделившийся при этом монобензоилфенилгидроксиламин отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из спирта. Перекристаллизацию конечного продукта можно производить также из горячей воды<sup>7</sup>, бензола<sup>8</sup> или концентрированной уксусной кислоты (разбавлением водой)<sup>9</sup>.

Райан и Латуик<sup>7</sup> 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, бензole, циклогексаноне и многих других органических растворителях. Растворимость БФГА в воде при  $25 \pm 0,3^\circ$ , по Дюрссену<sup>8</sup>, составляет 0,00195 моль/л, что хорошо согласуется с ранее сообщенной Латуиком и Райаном<sup>7, 10</sup> величиной 0,40 г/л (0,0019 моль/л). Растворимость БФГА в горячей воде составляет ~0,5 г на 100 мл<sup>7</sup>. Растворимость БФГА в спирто-водных смесях и в различных органических растворителях приведена в табл. 1 и 2.

Цзэ Юнь-сян<sup>12</sup> разработал новый экстракционно-спектрофотометрический метод определения БФГА в воде или в органических раствори-

ТАБЛИЦА I  
Растворимость БФГА в спирто-водных смесях при  $22 \pm 1^\circ$ <sup>11</sup>

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 <sub>4</sub>	0,026	Бензол	0,150
Ксиол	0,034	Этилацетат	0,480
Толуол	0,061	Дихлорэтан	0,280
Диэтиловый эфир	0,135	Хлороформ	0,580

телях, основанный на реакции БФГА с пятивалентным 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 разложения<sup>12</sup>. 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 средах<sup>9</sup>.

В кислой среде БФГА окисляется перманганатом и бихроматом калия, но достаточно устойчив по отношению к перекиси водорода<sup>9</sup>. Процесс окисления проходит очень сложно, реакция не стехиометрична и не может быть использована для количественных целей<sup>12</sup>.

БФГА представляет собой весьма слабую кислоту и при пропускании газообразного аммиака через эфирный его раствор не образует аммониевой соли<sup>5</sup>. Константа кислотной диссоциации БФГА, найденная Цзэ Юнь-сяном<sup>12</sup> методом изобарических точек и методом распределения, оказалась равной  $10^{-7,97 \pm 0,11}$  (при ионной силе 1,0); Дюрссен<sup>8</sup> 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  $253\text{ m}\mu$  с молярным коэффициентом погашения 7650<sup>8</sup>. При изобарических точках (240 и  $280\text{ m}\mu$ ) (рис. 1) водные растворы БФГА, как и растворы купферона (при 235 и  $266\text{ m}\mu$ ), подчиняются законам светопоглощения<sup>12</sup>. Константа распределения БФГА между хлороформом и водой по Дюрссену<sup>8</sup> составляет  $10^{2,33 \pm 0,01}$ . Полученная Цзэ Юнь-сяном<sup>12</sup> 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 БФГА<sup>12</sup> (купферон начинает диссоциировать при  $\text{pH} > 3$ , что также приводит к уменьшению его экстрагируемости хлороформом); экстрагируемость БФГА уменьшается также в сильнокислой среде ( $>4\text{ N}$  по соляной кислоте)<sup>12</sup>.

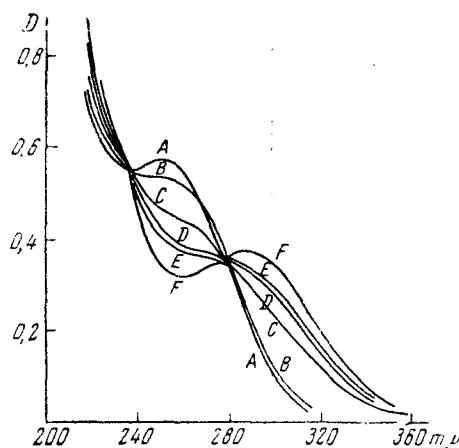
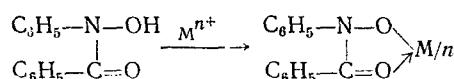


Рис. 1. Кривые светопоглощения водных растворов БФГА при различных значениях pH: A — от 0,72 до 6,43; B — 6,8; C — 8,37; D — 7,85; E — 8,06; F — от 11,20 до 11,50

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



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

ТАБЛИЦА 3

Характеристики качественных реакций БФГА ионами металлов<sup>12</sup>

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.<sup>12</sup>

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 металлов<sup>12</sup>.

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 растворе<sup>12</sup>.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ N-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

БФГА применяется для определения ряда элементов: алюминия<sup>5</sup>, бериллия<sup>13</sup>, ванадия<sup>12, 14–18</sup>, железа<sup>5, 12, 19</sup>, кобальта<sup>20</sup>, меди<sup>5</sup>, молибдена<sup>21, 22</sup>, никеля<sup>20</sup>, ниobia<sup>23–26</sup>, олова<sup>7, 10, 27</sup>, скандия<sup>12, 28</sup>, тантала<sup>23, 24, 26, 29</sup>, титана<sup>5, 12, 26</sup>, тория<sup>30, 31</sup>, церия<sup>30</sup> и циркония<sup>12, 32, 33</sup>. 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 медь*<sup>5</sup> 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, выражющимся 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.

*Бериллий*<sup>13</sup> 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 pH 5,0—8,0 и концентрации БФГА 0,1% (при pH 6,0). Определение бериллия можно заканчивать как непосредственным взвешиванием осадка бензоилфенилгидроксиламина после промывания теплой водой и высушивания при 110°, так и взвешиванием окиси бериллия после прокаливания осадка комплекса.

*Ванадий* с БФГА в сильнокислой 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 фильтр<sup>14</sup>. Но это фиолетовое соединение может быть использовано для фотометрического определения ванадия (см. ниже).

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

*Молибден*<sup>21, 22</sup> в шестивалентном состоянии с БФГА образует желто-вато-белый осадок  $\text{MoO}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$ , слегка растворимый в горячей воде (при >80°), в концентрированных кислотах (при более низких температурах), а также в спирте; при 165—166° бензоилфенилгидроксиламинат молибденила разлагается. Количественно молибден осаждается посредством БФГА из горячих растворов (~70°) при кислотности раствора 0,01—2,5 N (по соляной кислоте) и концентрации БФГА 0,03% (при <70°). Определение молибдена при помощи БФГА можно заканчивать или непосредственным взвешиванием осадка бензоилфенилгидроксиламина после высушивания при 110—115°, или взвешиванием окиси шестивалентного молибдена после прокаливания осадка комплекса при 500—525°. В присутствии кобальта, никеля и меди осадок бензоилфенилгидроксиламина 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 пятивалентный ванадий маскируют комплексоном 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 tantal* осаждаются БФГА в виде белых соединений в кислой среде: ниобий количественно выделяется из тартратных растворов, начиная от кислотности 2 N (по соляной кислоте) до pH 6,5; tantal полностью осаждается только до pH 1,5<sup>23, 24</sup>. При pH 3,5—6,5 ниобий количественно отделяется от tantalа, 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 ниobia бензоилфенилгидроксиламинат ниobia обычно прокаливают до ниобиевого ан-

гидрида<sup>23, 24</sup>, однако его можно взвешивать также непосредственно (после высушивания при 110°)<sup>25</sup>, 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 ± 0,1<sup>29</sup>; 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 результаты<sup>26</sup>.

**Олово** осаждается БФГА количественно из растворов, содержащих 1—8% конц. соляной кислоты<sup>7</sup>. Осадки, выделенные из растворов двух- и четырехвалентного олова, белого цвета и имеют один и тот же состав с точкой плавления 171°<sup>7, 10</sup>. 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 мешают<sup>7</sup>. В кислой среде (>1% соляной кислоты) посредством БФГА осаждаются только олово, ванадий, цирконий и титан, поэтому БФГА является избирательным и самым лучшим реагентом для олова<sup>10</sup>. БФГА рекомендован в качестве чувствительного реагента для открытия олова в качественном полумикроанализе<sup>27</sup>: 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.

**Скандиний**<sup>28</sup> 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 осадок<sup>5</sup>. Ленгмюр и Конгсло<sup>26</sup> предлагают осаждать титан из 5%-ного сернокислого раствора при 90°, а затем раствор с осадком охладить 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 ферротитане<sup>12</sup> (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.

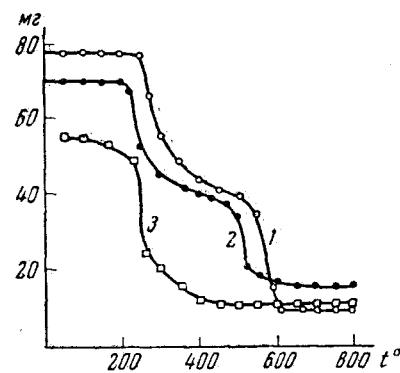


Рис. 2. Кривые термолиза бензоилфенилгидроксиламинатов скандия (1), тория (2) и циркония (3)

*Торий* количественно осаждается БФГА при pH 4,5—5,5 в виде белого соединения, которое может быть прокалено до двуокиси тория<sup>30</sup>. По данным Алимарина и Цзэ Юнь-сяна<sup>31</sup>, 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 высущенного при 105—120°, выражается формулой  $Tl(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ . Термогравиметрический анализ осадка бензоилфенилгидроксиламина тория (рис. 2) свидетельствует об устойчивости его до 220°; для получения весовой формы двуокиси тория осадок достаточно прокалить при 650°.

*Церий*<sup>30</sup> в трехвалентном состоянии выделяется БФГА количественно при pH 6,5—7,5 в виде белого соединения; при pH>7,5 раствор реагента 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 бензоилфенилгидроксиламина трехвалентного церия.

*Цирконий*, согласно данным Алимарина и Цзэ Юнь-сяна<sup>32</sup>, осаждается из горячих солянокислых или сернокислых растворов при кислотности до ~3 N в присутствии небольшого избытка в виде белого соединения состава  $Zr(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ , пригодного в качестве весовой формы. Термогравиметрический анализ образующегося в этих условиях осадка бензоилфенилгидроксиламина циркония (рис. 2) указывает на его устойчивость до 240°; для получения весовой формы двуокиси циркония осадок достаточно прокалить при 500°. По данным Райана<sup>33</sup>, 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  $Zr(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ , 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 элементы<sup>33</sup>; мешающее влияние титана, четырехвалентного церия, ниobia, tantalа и ванадия<sup>32</sup> устраняется маскированием перекисью водорода.

## 2. Фотометрические методы

*Ванадий* является почти единственным элементом, для которого разработан фотометрический метод определения с применением БФГА. Шоме<sup>14</sup> 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  $m\mu$ ). 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 Пилипенко<sup>15</sup>, мешающее влияние железа и титана можно устраниć, 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  $V_2O_3(C_{13}H_{10}O_2N)_4$  находится при  $445 \text{ m}\mu$  (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-сян<sup>12</sup> определял ванадий после экстрагирования его бензоилфенилгидроксиламина смесью равных объемов хлороформа и изоамилового спирта из 0,1—1,5 N солянокислых растворов и показал, что светопоглощение экстрактов сохраняется постоянным

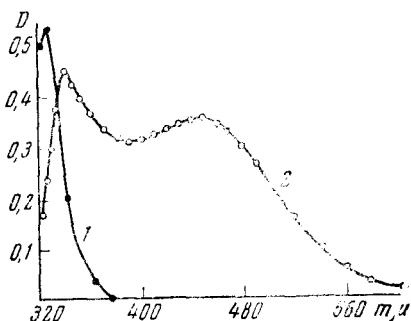


Рис. 3. Кривые светопоглощения хлороформных растворов БФГА (1) и его комплекса с ванадием (2)

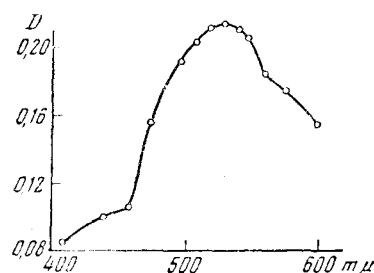


Рис. 4. Кривая светопоглощения хлороформного раствора бензоилфенилгидроксиламината ванадия

в течение 10 часов (максимум светопоглощения при  $445 \text{ m}\mu$ ). Райан<sup>16</sup> 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  $530 \text{ m}\mu$  (рис. 4) и молярным коэффициентом погашения 4490. Оранжевые экстракты, получаемые из разбавленных солянокислых растворов ванадата, также приобретают пурпурную окраску при дальнейшем подкислении соляной кислотой.

Экстрагирование из сильнокислой среды обеспечивает большую избирательность фотометрического определения ванадия: в этом случае обычно сопутствующие ванадию элементы не оказывают мешающего влияния. При определении малых количеств ванадия в стальных и хромовых рудах получены весьма хорошие результаты. Праядаршини и Тандон<sup>17, 18</sup> в результате обстоятельного изучения комплексообразования между пятивалентным ванадием и БФГА пришли к выводу, что в кислой среде образуются два комплекса: фиолетовый в сильнокислых растворах ( $> 2 \text{ M}$ ) и оранжево-красный в слабокислых растворах ( $< 0,1 \text{ M}$ ); аметистовая окраска, наблюдавшаяся 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-

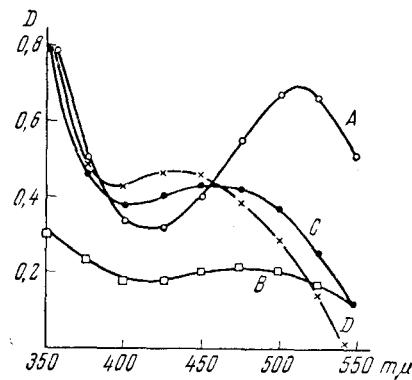


Рис. 5. Спектр поглощения системы БФГА — ванадий в хлороформе: молярная концентрация соляной кислоты в водной фазе: A — 3,6; B — 1,8; C — 1,0; D — 0,01

ристым углеродом, этилацетатом, диэтиловым эфиром, бензолом и другими органическими растворителями; все экстракты имеют максимум поглощения при  $\sim 510 \text{ мкм}$ . Наиболее подходящим экстрагентом является хлороформ. При кислотности  $2\text{--}10 M$  (по соляной кислоте) положение максимума поглощения хлороформного раствора комплекса сохраняется без изменения, но величина светопоглощения остается постоянной лишь при  $2,8\text{--}4,3 M$ . Закон Бера соблюдается в пределах концентрации ванадия  $0,7\text{--}12 \text{ ч. на 1 млн.}$  (при  $510 \text{ мкм}$ ). 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 весьмаенным для прямого определения малых количеств ванадия в рудах, сплавах, нефтяных продуктах и биологических материалах.

Железо<sup>12</sup> 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  $0,5\text{--}10 \mu\text{мл}$ ; 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)<sup>19</sup>. Конечную точку титрования можно установить визуально или спектрофотометрически (при  $500 \text{ мкм}$ ). 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 определяются обратным титрованием избытка комплексона III раствором трехвалентного железа по БФГА в указанных выше условиях<sup>12</sup>. Присутствие алюминия, бериллия, урана и редкоземельных элементов не мешает.

## IV. ПРИМЕНЕНИЕ Н-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 Шоме<sup>30</sup> 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  $\sim 5$  осаждают посредством БФГА торий в присутствии гидроксиламинхлорида (для удержания церия в трехвалентном состоянии), а затем по-

сле повышения рН раствора аммиаком до  $\sim 7$  выделяют тем же реактивом церий; определение разделенных металлов заканчивают гравиметрически прокаливанием полученных осадков до окислов.

Теми же авторами<sup>20</sup> показана возможность отделения кобальта или никеля от меди: из раствора, содержащего медь и кобальт, или медь и никель, сначала посредством БФГА осаждают медь при  $\text{pH} \sim 4$  (серная кислота + ацетат натрия), а затем — кобальт или никель при  $\text{pH} 5,5\text{--}6,5$  (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<sup>23, 24</sup> применили БФГА для разделения ниobia и тантала. Разработанная ими методика основана на осаждении ниobia посредством БФГА в тартратной среде при  $\text{pH} 3,5\text{--}6,5$  (ацетат аммония), последующем понижении рН раствора серной кислотой до  $\sim 1$  и выделении тантала при этом рН тем же реактивом; разделенные металлы взвешивают в виде окислов. По мнению авторов, таким путем в результате однократного осаждения можно разделять ниобий и tantal при их соотношении от 1 : 16 до 100 : 1; при соотношении ниобий : tantal, равном 1 : 100, требуется двухкратное осаждение. Продолжительность анализа значительно меньше, чем при других методах.

Методика Маджумдара и Мукхерджи<sup>24</sup> в несколько измененном виде использована Ленгмюром и Хонгсло<sup>26</sup> при анализе смесей титана, ниobia и tantalа. Из анализируемого раствора при помощи БФГА осаждают совместно ниобий и tantal в среде 1  $N$  серной кислоты, причем титан удерживают в растворе комплексоном III и перекисью водорода. Осадок, после прокаливания до окисей и сплавления с пиросульфатом калия, используют для разделения ниobia и tantalа 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 бломстрандина и эвксенита с использованием фтористоводородной кислоты для разложения проб авторами получены удовлетворительные результаты; для предварительного суммарного отделения титана, ниobia и tantalа от других компонентов минералов достаточно однократного осаждения этих металлов при помощи БФГА в присутствии комплексона III и винной кислоты.

Алимариним 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 циркония<sup>28</sup>; тория от редкоземельных элементов и шестивалентного урана<sup>30</sup>; циркония от железа, титана, ниobia и tantalа<sup>32</sup>. 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  $\text{pH} 5,2\text{--}5,4$ , 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 сильнокислой 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  $\text{pH} \sim 4,5$ , а от урана (в соотношениях от 1 : 4 до 1 : 2000) — осаждением в среде карбоната аммония при  $\text{pH} 7,0\text{--}8,5$ . Осаждением циркония БФГА в среде  $\sim 2,5 N$  соляной кислоты в присутствии перекиси водорода достигают его отделение от титана, ниobia и tantalа, а осаждением в присутствии аскорбиновой кислоты — отделение от железа.

БФГА пригоден также для отделения бериллия от железа, алюминия и титана<sup>13</sup>. В этом случае из анализируемого раствора сначала осаждают посредством БФГА железо и алюминий (при pH ~4) или титан (при pH ~1), а затем из фильтрата тем же реагентом выделяют бериллий (при pH 5,5—6,5); осадок бензоилфенилгидроксиламина бериллия взвешивают непосредственно после высушивания при 110°.

Способность шестивалентного молибдена осаждаться в сильнокислой среде (~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)<sup>22</sup>.

## 2. Экстракционное разделение элементов

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

Дюрссен<sup>8</sup> первый изучил экстракционные характеристики БФГА и показал, что лантан легко может быть отделен от урана и тория однократным экстрагированием его при pH 4,5 из хлорокислых 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 купфероном, что, по мнению автора, связано с большей устойчивостью БФГА, по сравнению с купфероном.

Жаровский<sup>9</sup> 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<sup>12, 28, 30, 34</sup> изучили зависимость экстракции бензоилфенилгидроксиламинатов ряда металлов в органические растворители (изоамиловый спирт, хлороформ, бензол) от кислотности раствора и от присутствия маскирующих веществ. Результаты опытов<sup>12, 28</sup> показали, что из солянокислой среды (>2 N) в присутствии избытка БФГА бензоилфенилгидроксиламинаты титана, циркония, гафния,

ниобия и тантала экстрагируются на >90% (однократная экстракция); бензоилфенилгидроксиламинат ванадия в интервале кислотности 0,1—1,5 N (по соляной кислоте) извлекается количественно (двухкратная экстракция). В сильнокислой 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

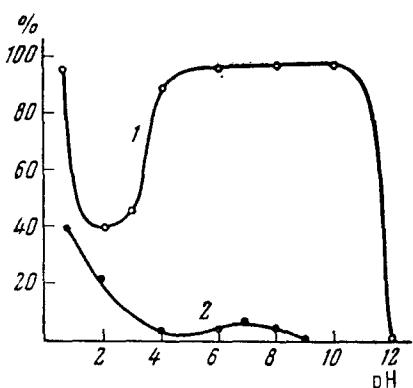


Рис. 6. Экстракция бензоилфенилгидроксиламинатов ниobia (1) и тантала (2) хлороформом в зависимости от pH водной фазы

ниобия и тантала экстрагируются на >90% (однократная экстракция); бензоилфенилгидроксиламинат ванадия в интервале кислотности 0,1—1,5 N (по соляной кислоте) извлекается количественно (двухкратная экстракция). В сильнокислой 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), ниobia от вольфрама (от 1 : 7 до 1 : 70). Бензоилфенилгидроксиламинаты 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)<sup>28, 30</sup>. Как показали опыты с радиоактивными изотопами (ниобий-95 и тантал-182)<sup>34</sup>, в присутствии винной кислоты при  $\text{pH} 4\text{--}6$  однократным экстрагированием хлороформом извлекается 98—100% ниobia в виде бензоилфенилгидроксиламиата; тантал в этих условиях не экстрагируется совсем (рис. 6). Таким образом создается возможность быстрого разделения ниobia и тантала при соотношениях от 100 : 1 до 1 : 100. В литературе имеется указание<sup>35</sup> о возможности разделения ниobia 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 Райан<sup>10</sup>, а также Армор и Райан<sup>36</sup> 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

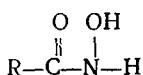
Физические свойства различных производных гидроксиламина<sup>10, 36</sup>

Название соединения	Цвет	Точка плавления, °C	Растворимость в воде, г/100 мл	pH 1%-ного раствора реагента в этаноле	Наименьший pH, необходимый для полного осаждения меди
N-бензоилфенилгидроксиламин	белый	121	0,040	7,5	3,0
N- <i>o</i> -этоксибензоилфенилгидроксиламин	белый	103	0,011	7,3	3,3
N- <i>o</i> -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-фуроилфенилгидроксиламин	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-тиофуроилфенилгидроксиламин	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-гептANOилфенилгидроксиламин	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 цирконий<sup>10</sup>. 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 реагентом комплексов. Последнее справедливо также для ацилфенилгидроксиламинов<sup>36</sup>.

Из рассмотренных соединений некоторый аналитический интерес представляет лишь N-фуроилфенилгидроксиламин, который способен к образованию аммониевой соли<sup>10</sup>. 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-фенилацетилфенилгидроксиламину<sup>37</sup>, N-циннамоилфенилгидроксиламину<sup>37</sup>, N-фенилфенилазогидроксиламину<sup>38, 39</sup>, 2-флуоренилкупферону<sup>40</sup>, n-фенилкупферону<sup>41-44</sup> и N-нитрозонафтилгидроксиламину (неокупферону)<sup>41-44</sup>.

Более перспективными в аналитическом отношении являются гидроксамовые кислоты:



Превосходный обзор литературы по аналитическому изучению и применению гидроксамовых кислот недавно опубликовал Брандт<sup>45</sup>. Краткий обзор различных производных и аналогов купферона, имеющих аналитическое значение, дала Макдоналд<sup>46, 47</sup>.

\* \* \*

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 реагента 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. Welch, 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. Bamberg, 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. Langmuir, 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. Hargreaves, 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