

**УСПЕХИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАГЕНТОВ  
ГРУППЫ АРСЕНАЗО — ТОРОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

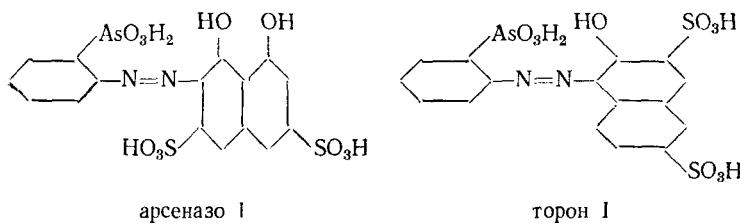
*C. B. Саввин*

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Общий очерк применения	195
2. Основные свойства реагентов	196
3. Обеспечение избирательности	204
4. Природа цветных реакций	205
5. Области применения	207
6. Методы определения элементов (Th, U, Zr, Pu, Np, Am, Ra, редкоземельные элементы, Sc, Be, Al, In, V, Nb, Ta, Ti, Li, Ba, Sr, Bi, сульфаты, F)	209

**I. ОБЩИЙ ОЧЕРК ПРИМЕНЕНИЯ**

Синтезированные в 1941 г. Кузнецовым реагенты арсеназо I<sup>1</sup> и торон I<sup>1,2</sup> положили начало весьма обширному классу реагентов группы арсеназо — торона:

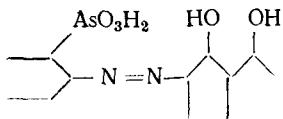


Основная область применения реагентов — неорганический фотометрический анализ, а также комплексометрия, экстракция, соосаждение. Более 40 элементов могут быть открыты при помощи реагентов группы арсеназо; для 20 из них разработаны количественные методы определения в различных объектах.

Органические реагенты, содержащие арсоно-группу  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ , широко применялись в неорганическом анализе и ранее. Наиболее известным примером может служить фениларсоновая кислота. Наличие арсоно группы способствует образованию особо устойчивых и прочных комплексов с рядом элементов: Zr, Nb, Th и некоторыми другими. Продукты реакций элементов с фениларсоновой кислотой и многочисленными ее производными являются неокрашенными соединениями; реагенты находят в основном применение для весового определения элементов или для отделения мешающих элементов.

Реагенты группы арсеназо характеризуются наличием, кроме арсоно-группы, также азо-группы, расположенной в орто-положении к арсоно-группе. Почти всегда в орто-положении к азо-группе расположена окси-группа. В настоящее время реагентов этого класса известно несколько десятков. Но только некоторые из них пока нашли широкое практическое применение.

Оказавшееся весьма удачным сочетание в одной сложной функциональной группировке простых группировок  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$  и азо-группы



позволило создать целый ряд реагентов, ценных в аналитическом отношении. Благодаря наличию солеобразующей группировки  $\text{AsO}_3\text{H}_2$  прочность образующихся комплексов достаточно высока, поэтому комплексообразование наблюдается уже в кислых растворах. Наличие азо-группы обеспечивает возникновение цветной реакции, а окси-группы — образование второго шестичленного цикла с катионом элемента, не только существенно упрочняющего комплекс, но также способствующего большему углублению окраски.

Относительная сложность функциональной группировки приводит к тому, что реагенты группы арсеназо не являются специфичными для какого-либо одного элемента, но являются групповыми. Такая универсальность удобна в том отношении, что позволяет определять ряд элементов с применением одного реагента. Зато обеспечение необходимой избирательности всегда требует особых условий работы.

Исключительно ценные аналитические свойства арсеназо и полученных позднее его аналогов способствовали широкому использованию этих реагентов в анализе. Литература по аналитическому применению этих реагентов насчитывает несколько сот наименований. Укажем на обзорные работы по применению торона I<sup>3</sup>, арсеназо I<sup>4,5</sup>, арсеназо III<sup>6</sup>.

Реагенты группы арсеназо удачно дополняют дитизон, характерный прежде всего для элементов группы сероводорода. Если для этих элементов, так же как для некоторых других, например, обладающих хромофорным действием или склонных образовывать аммиакаты, давно были известны удовлетворительные фотометрические методы их определения, то для Th, Zr, Hf, U, Pa, Be, Al, редкоземельных и ряда других, за немногими исключениями, вообще не было удобных и чувствительных методов определения<sup>7</sup>. Арсеназо оказался характерным именно для этих «трудных» элементов.

Реагенты группы арсеназо синтезируются достаточно легко азосочетанием диазотированной орто-аминофениларсоновой кислоты или ее производных с какой-либо азосоставляющей. В качестве последней особенно удобным оказалось применение хромотроповой кислоты: по чувствительности получаемые реагенты превосходят многие из описанных в литературе реагентов, используемых для фотометрического определения различных элементов.

## 2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РЕАГЕНТОВ

Не все реагенты, описываемые в этом разделе, одинаково широко используются в аналитической практике. Наибольшее распространение получили арсеназо I, торон I и арсеназо III.

Реагенты группы арсеназо представляют собой темно-красные порошки, легко растворяющиеся в воде с розовой окраской. Красно-оранжевые порошки торона I и II растворяются с желто-оранжевой окраской. При комплексообразовании арсеназо I, II и III с элементами обычно образуются фиолетовые, синие или даже, в случае арсеназо III,

зеленые окраски. При комплексообразовании реагентов группы торона — производных *R*-соли и др. наблюдаются менее глубокие малиновые окраски.

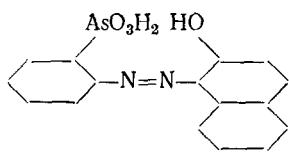
**Арсеназо I.** Уже первые работы, посвященные изучению свойств арсеназо<sup>1, 2, 8</sup> показали большую аналитическую ценность реагента. Прежде всего, это способность давать цветные реакции с элементами, для которых ранее не было удобных методов определения. Высокая чувствительность цветных реакций (молярный коэффициент погашения порядка нескольких десятков тысяч) позволяет открывать микроколичества элементов, начиная от 0,05—0,1  $\mu\text{г}/\text{мл}$  элемента. Наконец, относительно высокая прочность комплексов позволяет определять элементы уже в кислых растворах, что в практике анализа имеет большое значение.

Высокая чувствительность реакций связана с относительно большим сдвигом спектра поглощения комплекса по сравнению со спектром реагента. На рис. 1 приведены соответствующие спектры для реагента и его комплекса с Th. Спектры поглощения комплексов с другими элементами близки к спектру комплекса с торием.

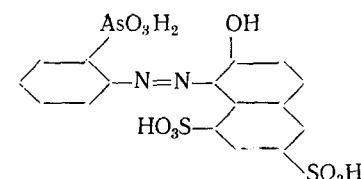
К настоящему времени с применением арсеназо I разработаны методы определения U<sup>9–20</sup>, Th<sup>20–32</sup>, Zr<sup>33–38</sup>, Sc<sup>39</sup>, La<sup>40</sup>, Ce<sup>41</sup>,  $\Sigma\text{TR}^{42–46}$ , Al<sup>47, 48</sup>, Be<sup>49–51</sup>, Ti<sup>52</sup>, Nb<sup>33, 42, 53</sup>, Ta<sup>54</sup>, VIV<sup>17</sup>, In<sup>55</sup>. Для многих других элементов — Sn, Bi, Ga, Cu, Pd<sup>II</sup>, Mg, Ca — описаны цветные реакции, пригодные и для количественного определения.

Одной из особенностей арсеназо I является возможность достижения хорошей избирательности за счет варьирования pH, что с другими реагентами, например тороном II, не всегда можно осуществить. Примером является избирательное определение Th на фоне больших количеств РЗЭ<sup>21</sup>, Zr и Th на фоне  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  на фоне РЗЭ, Ca и других элементов<sup>5, 9, 33</sup>. Относительно небольшая прочность комплексов элементов с арсеназо I (по сравнению с другими представителями этого класса соединений) позволяет использовать реагент в качестве металлоиндикатора при комплексометрическом определении Pu<sup>56</sup>, Th<sup>57–59</sup>,  $\Sigma\text{TR}^{60–62}$ , а также F (титрованием Th)<sup>63–65</sup>.

**Торон I.** Реагенты группы торон синтезируются на основе *R*-кислоты,  $\beta$ -нафтола и других азосоставляющих — производных  $\beta$ -нафтололов. Кроме торона I<sup>1, 2</sup> известен и ряд аналогов<sup>4, 5</sup>, например:



Экстракт торон



Изо-торон

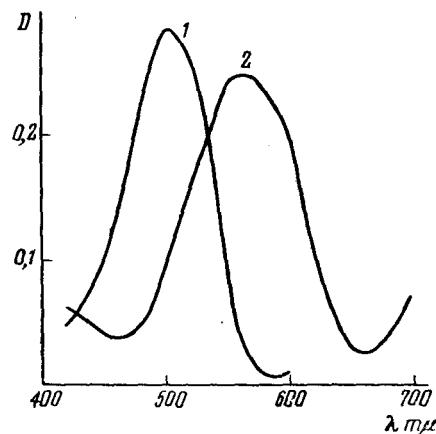


Рис. 1. Спектр поглощения  $1 \cdot 10^{-5} M$  растворов арсеназо I (1) и его Th-комплекса (2); pH 2,0

По чувствительности цветных реакций торон несколько уступает арсеназо. По-видимому, вследствие этого, а также некоторого упрощения функционально-аналитической группировки круг элементов, взаимодействующих с тороном, ограничен, т. е. торон является более избирательным, чем арсеназо.

Наибольшее применение торон I нашел для определения тория<sup>66–89</sup>. Хорошая воспроизводимость результатов, удобные условия определения (кислая среда — pH 0,7–1,2)

ТАБЛИЦА I

## Некоторые спектральные характеристики реагентов и их комплексов с элементами

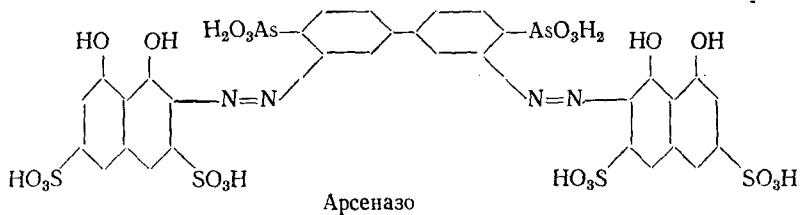
Реагенты	Максимум в спектре поглощения, м $\mu$		$\Delta\lambda$	$\lambda$ (рабочее)
	реагент	комплекс с Th		
Арсеназо I	500	555	55	580
Торон I	475	505	30	545
Арсеназо II	510	550	40	600
Торон II	480	520	40	560
Арсеназо III	540	665	125	665

и высокая избирательность делают метод весьма эффективным. Так, определению тория не мешают более чем 100–1000-кратные количества РЗЭ,  $UO_2^{2+}$  и других элементов. При использовании экстракционно-фотометрических вариантов определения, описываемых ниже, допустимое отношение Th к некоторым другим элементам достигает 1 : 10<sup>6</sup>.

В меньших масштабах торон I используется для фотометрического определения  $Pu^{90}$ ,  $Np^{91}$ ,  $\Sigma TR^{40}$ ,  $UV^{92, 93}$ ,  $Zr^{94}$ ,  $Be^{50, 95, 96}$ ,  $Li^{97–100}$ , для комплексометрического определения  $Th^{101}$ ,  $U^{102}$ ,  $Bi^{103, 104}$ ,  $F^{105–107}$ ,  $SO_4^{2- 108, 109}$ .

В табл. I приведены значения максимумов спектров поглощения реагента и его комплекса с Th, смещение максимума  $\Delta\lambda$ , определяющее контрастность реакции, а также значение  $\lambda$  (рабочее), выбранное с учетом возможно большего нивелирования избытка реагента.

*Арсеназо II.* Реагент арсеназо II<sup>5</sup> является аналогом арсеназо I, в котором дважды повторяется функционально-аналитическая группировка, характерная для арсеназо:

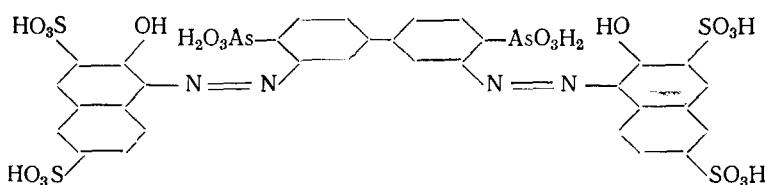


Синтез арсеназо II описан в работе<sup>110</sup>. Особенностью реагента является существенное повышение прочности образуемых им комплексов с элементами, благодаря чему оптимальные значения pH взаимодействия с элементами сдвинуты в кислую область. Например, Th и Zr можно определять в 0,1–0,6 N HCl. При этом помехи от маскирующих анионов — сульфатов, фосфатов, фторидов резко уменьшены.

Избирательность действия арсеназо II приблизительно такая же, как у арсеназо I: в кислых растворах реагент взаимодействует с Zr, Hf, Ti, Th,  $UV^{IV}$ ,  $Fe^{III}$ , в слабокислых и нейтральных — с Al, In, Ga,  $UV^{VI}$ ,  $\Sigma PZ\mathcal{E}$ , Cu, Be и в щелочных — с Ca, Mg, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn.

Для Th и  $UO_2^{2+}$  разработаны методики определения соответственно в монацитах<sup>111, 112</sup> и в урановых рудах<sup>113</sup>. Описан метод определения  $Sc^{39}$ . По-видимому, достаточно перспективно применение реагента для определения Zr, Hf,  $\Sigma PZ\mathcal{E}$ ,  $UV^{IV}$ , Be и Ga<sup>5</sup>.

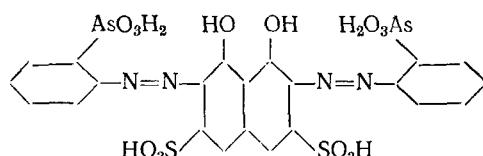
**Торон II** также является аналогом соответствующего моноазосоединения с удвоенной функционально-аналитической группой<sup>5</sup>



торон II

Синтез торона II описан в работе<sup>110</sup>. Важной особенностью торона II, отличающей его от торона I, арсеназо II и многих других реагентов, является его способность образовывать с Th, Zr, U<sup>IV</sup> и РЗЭ весьма прочные комплексные соединения, не распадающиеся даже в сильно кислых растворах. К настоящему времени реагент нашел применение для определения Th<sup>114</sup>. Кажется весьма перспективным его применение для определения Zr и некоторых РЗЭ<sup>5, 114</sup>. Недостатком является малая контрастность реакции.

**Арсеназо III.** Реагент арсеназо III получен автором настоящего обзора в 1959 г.<sup>115</sup>. Свойства реагента описаны в работе<sup>6</sup>.



Арсеназо III дает цветные реакции со многими элементами, хотя и с меньшим количеством, чем арсеназо I. При этом проявляется его основная отличительная особенность — образовывать особо прочные внутрекомплексные соединения. Это приводит в основном к двум следствиям: определение элементов становится возможным в сильнокислых средах (например, Th, Zr, Hf, Pa, U<sup>IV</sup> до 10N HCl) и в присутствии комплексообразующих анионов, которые обычно затрудняют прямое определение элементов.

Чувствительность цветных реакций достигает 0,01—0,05  $\mu\text{мл}$  элемента. Наибольшей чувствительностью обладают методы определения Th, Zr, U, Pa, Sc, РЗЭ, меньшей — Pb, Bi, Fe, Cu, Ca, Ba; наибольшей избирательностью — методы определения Th<sup>97, 116—125</sup>, U<sup>115, 126—128</sup>, Zr<sup>6, 129—135</sup>, Hf<sup>131</sup>, РЗЭ<sup>136</sup>, Pa<sup>137</sup>, для которых разработаны соответствующие методики определения в различных объектах. Обзор аналитического применения арсеназо III и механизм реакции приведены в<sup>6, 139</sup>.

В табл. 2 приведен список элементов, дающих цветные реакции с арсеназо III, указаны образующиеся окраски, условия, чувствительность.

**Другие аналоги арсеназо.** В последние годы синтезировано большое количество производных и аналогов арсеназо I, торона I и особенно арсеназо III. Первые исследования показали, что многие из полученных соединений являются цennыми в аналитическом отношении реагентами<sup>116, 119</sup>.

Нитробромарсеназо (I) рекомендован для определения Li, а также для экстракционно-фотометрического определения элементов<sup>138</sup>. Реагент II,

ТАБЛИЦА 2

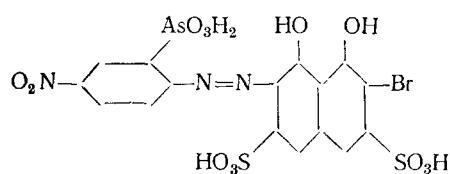
## Цветные реакции арсеназо III

Элемент	Окраска комплекса*	Область взаимодействия	Условия максимальной чувствительности	Молярный коэффициент погашения**
Th	зеленая	0,01—10 N HCl	9 N HCl	λ 665 мк 130000
Zr	зеленая	0,2—42 N HCl	9 N HCl	λ 665 мк 120000
Pa	зеленая	1—10 M HCl или H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	λ 660 мк 22000
Hf	зеленая	0,2—12 N HCl	9 N HCl	λ 665 мк 95000
U <sup>IV</sup>	зеленая	0,05—10 N HCl	4 N HCl	λ 670 мк 100000
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	зеленая	pH 1—4	pH 2,0	λ 665 мк 53000
Sc	фиолетовая	pH 1—4	pH 1,7	λ 675 мк 19000
J	зеленая	pH 3—4	pH 3,0	λ 655 мк 55000
La	зеленая	pH 3—4	pH 3,0	λ 655 мк 45000
Ce	зеленая	pH 3—4	pH 3,0	λ 655 мк 47000
Ca	синяя	pH 4—5	pH 5,0	λ 655 мк 10000
Pb	синяя	pH 4—5	pH 5,0	λ 655 мк 10000
Bi	фиолетовая	pH 1,5—4,5		
Fe <sup>III</sup>	фиолетовая	pH 1,5—3		
Cu	фиолетовая	pH 4,5—5		
Ba	синяя	pH 4,5—5		

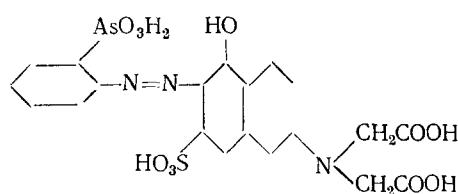
\* Окраска реагента розовато-малиновая.

\*\* Данные ориентировочные.

синтезированный Кузнецовым и Большаковой, оказался особенно полезным для определения Be:

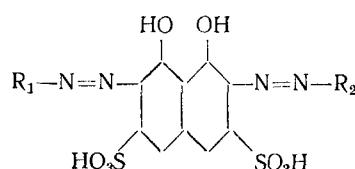


(I)

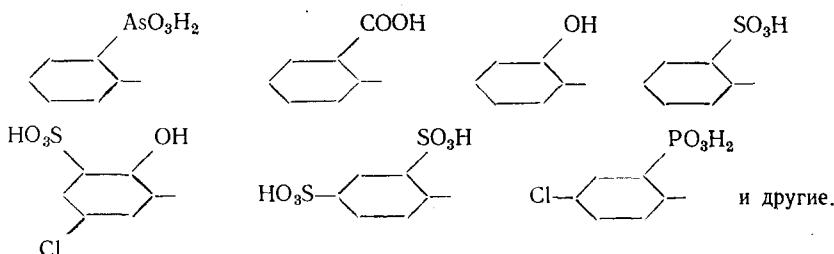


(II)

Ценными в аналитическом отношении оказались аналоги арсеназо III—бисазопроизводные хромотроповой кислоты и различных аминов с общей формулой:

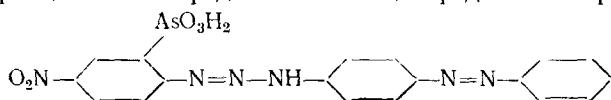


где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> — остатки различных замещенных анилина

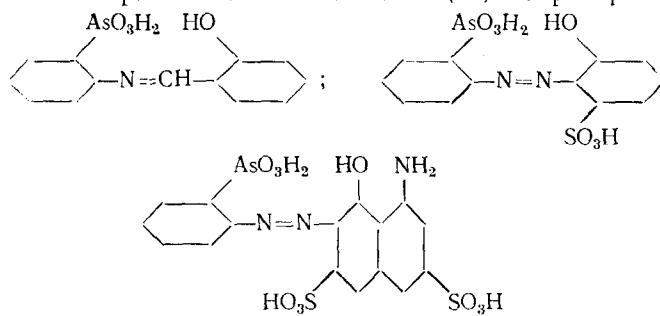


Реагенты бисазопроизводные хромотроповой кислоты обладают общей особенностью — образовывать с элементами комплексы высокой прочности. Многие из них оказались интересными для определения Nb, Zr, Hf, U, Sr, Sc, Ba и ряда других элементов<sup>140—145</sup>.

Для экстракционного определения свинца предложен «арсазен»<sup>146</sup>



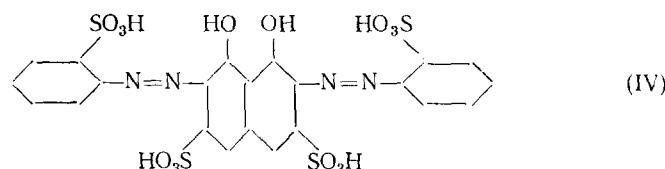
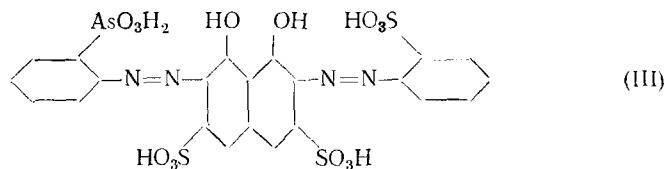
Описано многоmonoазосоединений — реагентов на основе *o*-аминофениларсоновой кислоты и различных азосоставляющих, например<sup>2,147—149</sup>



Все они в среде, близкой к нейтральной, дают цветные реакции с Th, Zr и рядом других элементов. Образующиеся комплексы относительно непрочны и легко разрушаются многими маскирующими комплексообразующими веществами (сульфатами, фосфатами и т. д.). Эти и другие реагенты существенно уступают реагентам на основе хромотроповой кислоты и R-соли и не нашли широкого аналитического применения.

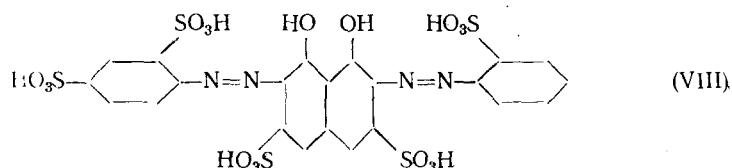
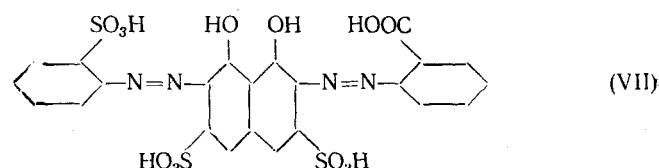
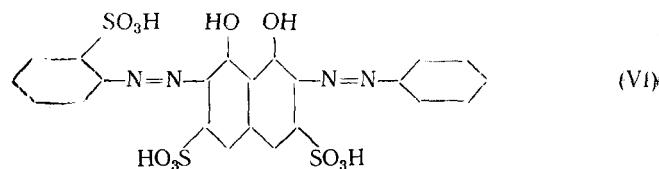
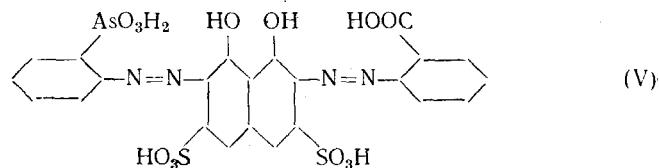
Реагенты, не содержащие группу AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, формально не принадлежат к реагентам группы арсеназо (т. е. содержащих мышьяк и азо-группу). Однако весьма сильно проявляющаяся аналогия в аналитическом поведении реагентов делает целесообразным рассматривать их вместе с реагентами, содержащими группу AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. При этом природа функциональной солеобразующей группировки определяет лишь избирательность действия реагентов, тогда как механизм комплексообразования и цветных реакций остается таким же.

Приведем несколько примеров. Реагенты III и IV пригодны для определения Ba и Sr в кислых средах до pH 1<sup>142 \*</sup>

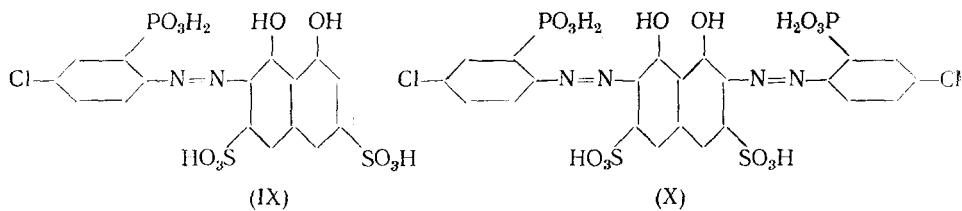


\* В этих соединениях, при реакции с Ba и Sr группировка, включающая AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-группу, не является функциональной.

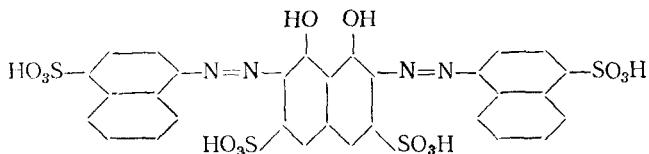
В качестве металлоиндикаторов на ион  $\text{Ba}^{2+}$  при объемном определении  $\text{SO}_4^{2-}$  применяются реагенты III, V—VIII<sup>142, 143</sup>.



Реагенты IX и X рекомендованы для определения урана<sup>144, 145</sup>:



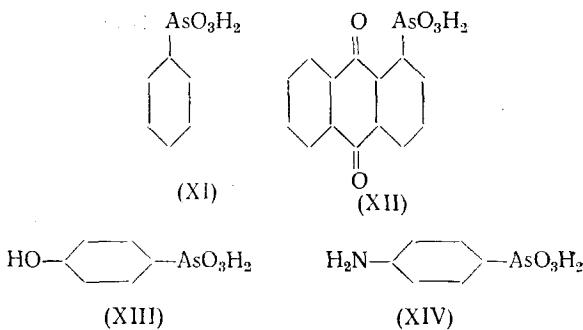
Датта и другие индийские исследователи описали целый ряд реагентов на основе хромотроповой кислоты, пригодных для фотометрического определения Th, Zr и других элементов<sup>140,141</sup>. Наиболее известен ди-SNADNS, часто применяемый в качестве металлоиндикатора<sup>150</sup>.



Мы не имеем возможности остановиться здесь на всех реагентах этого класса, поскольку количество описанных в литературе реагентов на основе хромотроповой, Н-кислоты и других азосоставляющих нафтольсульфокислот настолько велико, что потребовался бы отдельный обзор для полного рассмотрения этого вопроса.

*Другие реагенты, содержащие группу AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>.* Неокрашенные реагенты, содержащие арсоно-группу, применяются в основном как осадители для тяжелых металлов, для их последующего весового определения или для отделения от других элементов. В настоящем обзоре они рассматриваются менее подробно.

Фениларсоновая кислота (XI) наиболее известный реагент из этой группы. Применяется в основном для осаждения циркония с отделением от прочих элементов<sup>151-153</sup>. Кроме циркония, осадки образуют только Sn, Ti, Nb, Ta и Ce<sup>IV</sup>. Влияние этих элементов может быть устранено добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Олово предварительно необходимо отделить. Фениларсоновая кислота применяется также для открытия Nb и Ta<sup>154, 155</sup>, Sn<sup>IV</sup><sup>156, 157</sup>, Th в монацитовых песках в присутствии РЗЭ<sup>158</sup>.

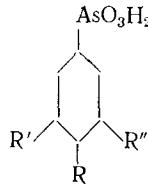


Антрахинон- $\alpha$ -арсоновая кислота (антрахас) (XII) применяется для осаждения малых количеств Sn<sup>IV</sup>, Zr, Ti из разбавленных растворов<sup>159</sup>. Благодаря эффекту утяжеления наблюдается некоторое увеличение чувствительности определения при переходе от фениларсоновой кислоты.

*p*-Оксифениларсоновая кислота (XIII) применяется для осаждения и весового определения Ti<sup>160</sup> и Zr<sup>161</sup>. Арсаниловая кислота (XIV) применяется для качественного определения Ce<sup>162</sup> по цветной реакции (появление красновато-коричневой окраски связано с хромофорным действием Ce) и циркония (образование белого осадка)<sup>163</sup>.

Пропиларсоновая, аллиларсоновая и другие алкиларсоновые кислоты применяются для осаждения Zr<sup>164, 165</sup>.

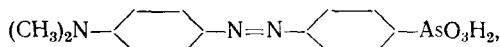
Описан еще ряд реагентов с общей формулой



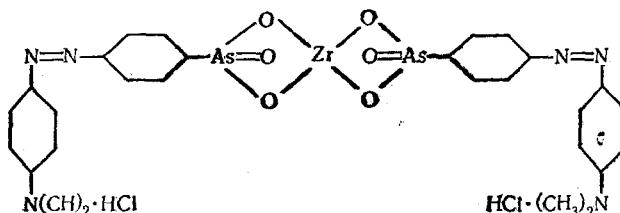
(где R=H; OH; NH<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; NH—COCH<sub>3</sub>; NH—CH<sub>2</sub>—COOH; R', R''=H; Cl; NO<sub>2</sub>; COOH), пригодных для осаждения Sn<sup>IV</sup>, Zr, Th<sup>166-168</sup>. Эти соединения не нашли широкого применения.

К этому же классу реагентов-осадителей принадлежат и окрашенные соединения, содержащие арсено-группу, расположенную не в орто-положении к азо-группе. Механизм реакции здесь сводится к образованию простых солей по  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ -группе; образования внутрикомплексных солей с резким изменением окраски в этом случае не происходит.

Наиболее изученным реагентом этого класса является *p*-диметиламиноазофениларсоновая кислота:

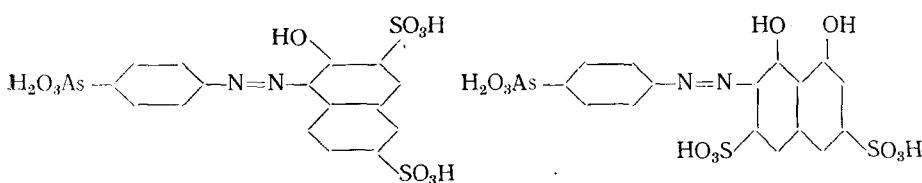


образующая с  $\text{Zr}$  соль буровато-красного цвета<sup>169-172</sup>



Чувствительность реакции — 10  $\mu\text{г}/\text{мл}$ , многие элементы не мешают.

Азокрасители на основе арсаниловой кислоты и азосоставляющих  $R$ -соли и хромотроповой кислоты<sup>2, 147-149</sup>:



образуют с  $\text{Zr}$ ,  $\text{Th}$  и другими элементами простые соли и также могут быть использованы в качестве осадителей для этих элементов.

### 3. ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ

Простейшим приемом увеличения избирательности является установление необходимой кислотности раствора. Как известно, область оптимальных значений  $\text{pH}$  взаимодействия реагента с элементами определяется природой элемента. При этом для реагентов вида  $R-\text{OH}$  замечено определенное соответствие между цветными реакциями и реакциями гидролиза<sup>173</sup>. Так, в сильнокислых средах цветные реакции с окрашенными реагентами дают лишь элементы, катионы которых весьма склонны к гидролизу:  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{U}^{IV}$ ,  $\text{Th}$ ; в умеренно кислых растворах цветную реакцию дают, кроме перечисленных, еще  $\text{Fe}^{III}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ; в слабокислых и нейтральных  $\Sigma\text{РЗЭ}$ ,  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Cu}$  и в щелочных  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$ . Конечно, этот ряд не имеет абсолютного характера и применим только к реагентам типа  $R-\text{OH}$ .

Условия реакции находятся в непосредственной связи с природой применяемых реагентов. Но для каждого реагента соотношение оптимальных значений  $\text{pH}$  реакций с элементами сохраняется всегда постоянным: легкогидролизующиеся элементы взаимодействуют в более кислой среде, прочие — в менее кислой.

Варьирование кислотности не единственный прием, повышающий избирательность. Часто рекомендуют использовать и другой прием —

связывание присутствующих мешающих элементов в бесцветные прочные комплексы. Это возможно лишь тогда, когда определяемый элемент и примеси образуют с применяемым комплексирующим агентом в данных условиях (при определенном pH) комплексы, резко различающиеся по прочности. Широко известным примером является система  $\text{UO}_2^{2+}$  — трилон Б — прочие элементы. При определении урана с арсеназо II Al хорошо маскируется сульфосалициловой кислотой, а Ti — винной кислотой<sup>113</sup>. При определении урана с арсеназо III торий маскируется фторидами<sup>126</sup>. При определении тория с арсеназо III цирконий очень избирательно маскируется щавелевой кислотой<sup>115</sup>. Можно привести множество других примеров такого рода.

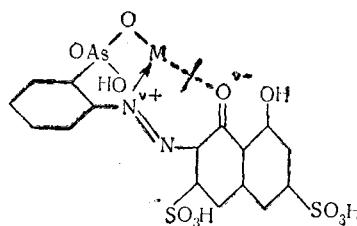
Очень полезными оказываются иногда так называемые поверочные реакции, основанные на том, что при данных условиях избирательно маскируется только определяемый элемент. Измеряя оптическую плотность до и после прибавления маскирующего вещества, оценивают помехи, вызванные присутствием прочих элементов. При определении урана с арсеназо I предложено применять  $\text{H}_2\text{O}_2^9$ , при определении тория с арсеназо III — гексаметаfosфат натрия<sup>120</sup>, при определении РЗЭ — фосфаты<sup>42</sup>.

Другим приемом, повышающим избирательность, является использование так называемых экстракционно-фотометрических схем определения, описанных лишь в самое последнее время<sup>138, 174</sup>. Здесь удачно сочетаются в одну операцию экстракция и фотометрия, что обеспечивает для некоторых элементов ( $\text{Th}^{116, 119}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ <sup>126</sup>) высокую избирательность.

В многих случаях комбинацией этих приемов для Th, Pa, Zr, Hf, U<sup>IV</sup>, Ru, Nr и  $\text{UO}_2^{2+}$  удается достичь хорошей избирательности определения. При анализе объектов сложного состава или объектов с низким содержанием определяемых элементов, как правило, необходимо предварительное отделение мешающих элементов.

#### 4. ПРИРОДА ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЙ

В ряде работ<sup>21, 95, 136, 175, 176</sup> обсуждается механизм возникновения цветной реакции. Комплекс арсеназо, например, с двухвалентным элементом можно изобразить следующим образом:



Для Al, Cu и некоторых других элементов комплексообразование может идти и по окси-группам нафталинового ядра.

По общим правилам, цветная реакция возникает, если при взаимодействии элемента с молекулой красителя создаются условия для непосредственного воздействия на атом или группу атомов молекулы реагента, ответственных за цветность соединения, т. е. хромофорную группу молекулы<sup>177, 178</sup>. В азокрасителях хромофором обычно считают группу  $\text{—N=N—}$ , но точнее следует говорить о всей молекуле в целом как единой сопряженной системе с  $\pi$ -связями. Поэтому, если в образовании комплекса участвуют группы атомов (например, OH-группы), не-

посредственно связанные с общей сопряженной системой молекулы, то и при этом будет наблюдаться цветная реакция. В то же время является несомненным опытным фактом, что воздействие непосредственно на азо-группу молекулы красителя вызывает больший оптический эффект, чем воздействие на периферийную область молекулы. Например, комплекс арсеназо с Al лишь красно-фиолетового цвета, а с  $\text{UO}_2^{2+}$  — синего. К этому же выводу можно прийти, изучая спектры поглощения чистых реагентов в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где имеет место протонизация азо-группы, и в щелочах, где происходит ионизация гидроксилов нафталинового ядра. В первом случае наблюдаются глубокие фиолетовые, синие и зеленые окраски, соответствующие окраскам комплексов с  $\text{UO}_2^{2+}$ , Th и другими элементами. Во втором случае окраски менее глубокие — красно-фиолетовые, соответствующие комплексам с Al и Si.

Таким образом, резкое углубление окраски при комплексообразовании связано, во-первых, с наведением на «хромофорный центр молекулы» (изо-группу) некоторого положительного заряда и, во-вторых, с наведением некоторого отрицательного заряда на остаток окси-группы нафталинового ядра реагента. Здесь, чтобы подчеркнуть частично ионный характер связи  $M^{n+}-O^n-$ , используется знак  $M \dots / \dots O$  (внутримолекулярная ионизация, по Кузнецкову<sup>175, 179-181</sup>). Диполь, образующийся на концах системы сопряженных связей, приводит к резкому изменению цветности реагента, т. е. к соответствующей цветной реакции. Таким образом, катион металла играет в этом случае роль своеобразного, весьма сильного положительного ауксохрома. В то же время, образующиеся два шестичленных цикла, обладающие почти ароматическими свойствами, существенно способствуют упрочнению комплекса.

Комплексообразование элементов с арсеназо III имеет ряд особенностей<sup>115, 136, 139</sup>. Как было показано, в свободном состоянии молекула арсеназо III симметрична, но некoplanарна вследствие стерических препятствий, создаваемых  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ -группами. При комплексообразовании с элементами пла-парность молекулы может частично восстанавливаться, что является дополнительным фактором, способствующим значительному углублению окраски<sup>139</sup>.

Две функционально-аналитические группы молекулы арсеназо III входят в состав двух слабо взаимодействующих между собой, почти изолированных сопряженных систем. Комплексообразование с элементами происходит только по одной из них; это приводит к нарушению симметрии и возникновению двух полос поглощения комплекса в видимой области (рис. 2). Уменьшение реакционной способности второй функционально-аналитической группы при комплексообразовании первой можно связать с возможностью наведения некоторого положительного заряда на вторую азо-группу, что затрудняет возможность образования второй связи  $M^{n+}-N$ . Удлинение сопряженной цепи арсеназо III по сравнению с арсеназо I и связанная с этим возможность распределения наведенного на первую азо-группу положительного заряда, возможно, является одной из причин увеличе-

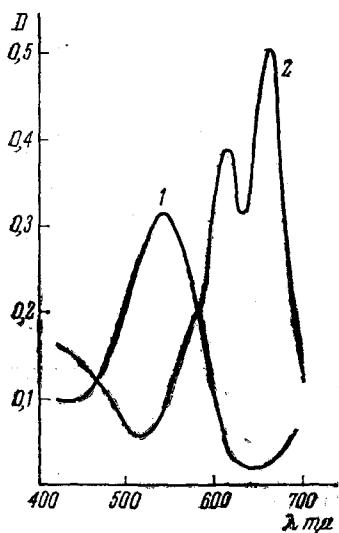


Рис. 2. Спектр поглощения  $1 \cdot 10^{-5} M$  растворов арсеназо III (1) и его Th-комплекса (2); 9 N HCl.

ствию. Комплексообразование с элементами происходит только по одной из них; это приводит к нарушению симметрии и возникновению двух полос поглощения комплекса в видимой области (рис. 2). Уменьшение реакционной способности второй функционально-аналитической группы при комплексообразовании первой можно связать с возможностью наведения некоторого положительного заряда на вторую азо-группу, что затрудняет возможность образования второй связи  $M^{n+}-N$ . Удлинение сопряженной цепи арсеназо III по сравнению с арсеназо I и связанная с этим возможность распределения наведенного на первую азо-группу положительного заряда, возможно, является одной из причин увеличе-

ния прочности связи  $M-N$ , что определяет прочность всего комплекса<sup>139</sup>.

Ряд работ посвящен определению констант диссоциации арсеназо I и торона I<sup>182-184</sup> и констант нестойкости комплексов этих реагентов с рядом элементов<sup>176, 185</sup>. Полученные весьма интересные количественные характеристики реагентов требуют особого рассмотрения.

## 5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Фотометрия является основной областью применения реагентов группы арсеназо. Можно отметить две особенности, характерные для реагентов этого класса. Первая — это способность образовывать прочные комплексы, что для аналитических целей представляет несомненный интерес, так как позволяет работать в сильнокислых растворах, где отсутствуют гидролиз, образование ионами элемента медленно реагирующих многоядерных ионов и другие нежелательные явления. Воспроизводимость результатов и надежность определения резко увеличиваются, отпадает необходимость тщательного поддержания pH, техника работы упрощается; влияние анионов сводится к минимуму. Особенно прочные комплексы образуют бисазопроизводные хромотроповой кислоты — арсеназо III и его аналоги.

Второй особенностью является высокая чувствительность цветных пикций. Для некоторых элементов определяемый минимум составляет 0,1—0,01  $\mu\text{г}/\text{мл}$ , а молярный коэффициент погашения  $100-150 \cdot 10^3$ <sup>116, 119</sup>. Высокая чувствительность связана как с характером спектров поглощения комплекса и реагента, так и с высокой прочностью образующихся комплексов, что позволяет полностью связывать элемент даже при высоком разбавлении<sup>119, 187, 188</sup>.

Описано применение арсеназо I в качестве ингредиента *органического соосадителя*, позволяющего концентрировать  $\text{Pu}^{189, 190}$ ,  $\text{Am}^{190}$ , РЗЭ<sup>191</sup> из разбавленных растворов. Теория действия органических соосадителей и особенности их аналитического применения обсуждены в работе<sup>192</sup>. В качестве ингредиента соосадителей используют метиловый фиолетовый и некоторые другие основные красители, которые все интенсивно окрашены. Возможно, однако, использование неокрашенных органических соосадителей. В этом случае полученные после фильтрования осадки могут быть растворены в небольших объемах органических растворителей, где соосаждаемый элемент непосредственно фотометрически определяется по окраске его комплекса с реагентом. Таким образом, концентрирование сочетается с одновременным определением. Озоление органического осадка или разложение его кислотами не требуется. Такие приемы дают исключительные возможности в отношении удобства определения элементов в их чрезвычайно разбавленных растворах<sup>138</sup>. Описан метод соосаждения дифенилгуанидиневой соли комплекса тория с арсеназо III на носителе — соли дифенилгуанидина с анионом антрацен- $\alpha$ -сульфокислоты, позволяющий определить торий при разбавлении  $1:1 \cdot 10^9$ <sup>119</sup>.

Также новой областью применения реагентов группы арсеназо являются, так называемые *экстракционно-фотометрические* приемы анализа<sup>138, 174</sup>. Как известно, избирательность и чувствительность метода может быть повышена, если фотометрирование сочетается с предварительной экстракцией элемента. При этом фотометрирование удобнее проводить непосредственно в органической фазе, без реэкстракции. Но для этого пригодны только реагенты, растворяющиеся в органических

растворителях, например, дибензоилметан, тогда как содержащие сульфо-группы реагенты группы арсеназо в неводных растворителях не растворяются.

Как было показано, гидрофильность сульфо-групп и их анионное состояние, препятствующее экстракции, устраняется при образовании ими простых солей с тяжелыми органическими катионами, содержащими 10—12 и более атомов углерода. Наиболее подходящим оказался катион дифенилгуанидиния  $[(C_6H_5NH)_2CNH_2]^{+}$ <sup>138, 174</sup>. Для трех- и в некоторых случаях для четырехзарядных катионов при их комплексообразовании с реагентом возможно сохранение некоторого катионного заряда, который компенсируется введением подходящего для экстракции аниона. В качестве гидрофобных анионов могут быть использованы роданиды, перхлораты, хлорацетаты. Гидрофильность комплекса, вызываемую наличием распределенных по различным местам молекулы частичных зарядов, удается значительно уменьшить, если применять экстрагенты, молекулы которых способны замещать в сольватах молекулы воды<sup>193</sup>. В качестве экстрагентов наиболее удобным оказалось применение бутилового и амилового спиртов. Возможно применение гексилового и бензилового спиртов, циклогексанона, раствора этилового спирта в хлороформе<sup>138, 148</sup>.

В работе<sup>193</sup> экстракция внутрикомплексных соединений рассматривается с точки зрения координационной насыщенности или ненасыщенности центрального атома. По данным авторов<sup>193</sup>, экстракция наблюдается только в тех случаях, когда все координационные места атома-комплексообразователя насыщены применяемым реагентом, молекулами другого присутствующего в системе вещества, способного к координации, молекулами органического растворителя и т. д. Эти вопросы подробно рассмотрены в обзоре Золотова (см. стр. 220).

Примерами разработанных экстракционно-фотометрических методов могут служить определение урана<sup>126</sup> и тория<sup>116, 119</sup> с арсеназо III.

Экстрагируемость известных реагентов может быть повышена при использовании их бром-, хлор- или нитро-производных.

В последние несколько лет реагенты группы арсеназо начинают широко использоваться в качестве *металлоиндикаторов* при комплексометрических определениях элементов. Описаны методы объемного определения Th<sup>57–59, 102</sup>, РЗЭ<sup>60–62</sup>, Рц<sup>56</sup>. Для обеспечения высокой чувствительности и точности объемного определения должно существовать некоторое соотношение между прочностью комплексов элемента с металлоиндикатором и применяемым комплексообразователем; это соотношение зависит от природы элемента, условий (рН), концентрации и других факторов<sup>60</sup>. В этом отношении реагенты группы арсеназо представляют большие возможности. Действительно, из большого числа описанных соединений всегда можно выбрать ряд реагентов, дающих цветную реакцию с данным элементом, но различающихся по прочности образуемых комплексов. Для этого особенно удобны реагенты бисазопроизводные хромотроповой кислоты, которые позволяют путем замены радикала R<sub>z</sub> при сохранении цветной реакции для данного элемента получать реагенты, дающие комплексы, сильно различающиеся между собой по прочности<sup>119</sup>. Для определения прочности комплексов в этих случаях особенно удобно пользоваться методом «частных показателей непрочности»<sup>194</sup>. Этот прием дает исключительные возможности в отношении быстроты получения необходимых данных. Примером является метод определения РЗЭ, позволяющий с точностью 1—2% определять менее чем 1—2  $\mu$ г/мл индивидуального элемента<sup>60</sup>.

При комплексометрическом определении легкогидролизующихся элементов ( $Zr$ ,  $Th$ ,  $U^{IV}$ ) или элементов, склонных образовывать оксо-ионы ( $Al$ ,  $Cr$ ), титрование желательно проводить в сильнокислых растворах. В этом случае полезными могут оказаться некоторые бисазопроизводные хромотроповой кислоты.

В качестве осадителей реагенты группы арсеназо не нашли широкого применения. Описан метод осаждения  $Zr$  с арсеназо I<sup>195</sup>. Интересен метод отделения  $Th$  и  $Zr$  от прочих элементов адсорбцией их комплексов с тороном I на активированном угле<sup>196</sup>. По-видимому, для этих целей, так же как и для соосаждения с окрашенными и бесцветными осадителями, более пригодны реагенты с большим молекулярным весом: арсеназо II, торон II,  $Bg$ - и  $NO_2$ -производные арсеназо III.

Совсем мало изучено применение реагентов для хроматографического разделения элементов, хотя это может открыть некоторые новые возможности.

## 6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

**Торий.** Этот элемент, аналитическая химия которого ранее представляла серьезные трудности, в настоящее время может быть определен фотометрически практически в любых объектах даже в кларковых концентрациях. Наибольшее число работ посвящено применению торона I. После первых работ, в которых была описана цветная реакция, условия определения и избирательность<sup>1, 2</sup>, появился ряд обстоятельных статей, описывающих определение тория в разных объектах<sup>66–89</sup>.

Несколько более чувствительными являются методы с применением арсеназо I. Эта реакция детально изучена Кузнецовым и Никольской<sup>21</sup>. Метод описан в японских<sup>29–32</sup> и других<sup>22–28</sup> работах. В работе Зайковского и Герхард для маскирования  $Zr$  и  $Ti$  предложено использовать винную кислоту<sup>22, 23</sup>.

Определение  $Th$  с арсеназо II выполняется в 0,2 N  $HCl$  при условиях, когда влияние многих прочих элементов сведено к минимуму, а  $Zr$  и  $Ti$  маскируются фосфатами. Описано определение  $Th$  в монацитах<sup>111</sup>, гранатах, некоторых минералах<sup>112</sup>.

Торон II позволяет выполнять определения в сильнокислых средах, где влияние сульфатов и фосфатов невелико, а  $Zr$  и  $Ti$  маскируются шавелевой кислотой<sup>114</sup>. Разработан метод определения микроколичеств  $ThO_2$ <sup>114</sup>.

Метод с арсеназо III, по-видимому, наиболее перспективен<sup>6, 115</sup>. Условия определения: 3,0–9,0 N  $HCl$ , 1,5–2%-ная  $H_2C_2O_4$  для маскирования  $Zr$ , 0,002% арсеназо III. Чувствительность 0,1–0,05  $\mu/m$   $Th$ <sup>6, 115</sup>. Сульфаты, фосфаты, оксалаты не мешают. Разработан метод определения микроколичеств тория<sup>119</sup>, тория в цирконах<sup>117</sup>, в металлическом вольфраме<sup>124</sup>, в продуктах, содержащих  $Nb$  и  $Ti$ <sup>121</sup>, горных породах<sup>118, 120</sup>, других объектах<sup>97, 121–123</sup>. Разработан экстракционно-фотометрический метод с арсеназо III, позволяющий определить, например 1  $\mu$   $Th$  в 1 л раствора<sup>119</sup>. Описаны методы соосаждения  $Th$  с арсеназо III с неокрашенными и индифферентными соосадителями<sup>119, 120</sup>.

В отсутствие циркония определение тория проводят в  $HCl$  1 : 1 (~6 M  $HCl$ ), не вводя шавелевую кислоту. Максимальная чувствительность наблюдается в 8 M  $HCl$ . Используя 50 мм кювету для фотометрирования возможно определить 0,01  $\mu/m$   $Th$ <sup>119</sup>. Учитывая высокую кислотность, недопустимо присутствие любых окислителей, например,  $HNO_3$ ,  $Cl$ , которые иногда присутствуют в технических кислотах. Лучше пользоваться перегнанной соляной кислотой.

Описан ряд методик применительно к конкретным объектам. Различие в основном определяется методом разложения вещества и схемой отделения основы; фотометрирование выполняется практически при одних и тех же условиях. При анализе горных пород может быть использована следующая схема: 0,1—0,5 г породы с содержанием тория 0,0001% и выше, предположительно содержащих 1—25 γ Th, разлагают HF. Упаривают, остаток смачивают HF и обрабатывают водой. Отфильтровывают, остаток обрабатывают  $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$ . Упаривают, остаток растворяют в HCl, добавляют реагент и фотометрируют<sup>118</sup>.

Метод определения тория в цирконах предусматривает сплавление навески 0,1 г с бифторидом калия при 800—900°. Плав затем обрабатывают  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и упаривают до полного удаления фтора. Растворяют в HCl и проводят фотометрирование<sup>117</sup>.

Метод определения тория в силикатных породах основан на отделении Zr, Ti и РЗЭ ионным обменом на катионите КУ-2 в H-форме. Титан не сорбируется из 1 M HCl; РЗЭ вымываются 2 M HCl; цирконий — 0,5%-ной  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; торий затем количественно элюируют насыщенным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Определение тория проводят с арсеназо III в 5 M HCl не отделяя оксалатов, которые не мешают. Чувствительность  $10^{-3} - 10^{-4}\%$  тория в образце<sup>125</sup>.

Описано концентрирование тория из морской или речной воды с помощью следующим фотометрическим определением тория в осадках с арсеназо III «мокрым скижанием» и отделением тория переосаждением от присутствующих в воде загрязнений. Из объема 20 л морской или речной воды может быть выделено и определено до 0,5—1 γ Th<sup>120</sup>.

Сочетание высокой чувствительности с хорошей избирательностью, особенно по отношению к анионам, позволяет рекомендовать метод с арсеназо III для экспрессного определения микроколичеств тория, присутствующего в виде  $\text{ThO}_2$ . Объект, содержащий  $\text{ThO}_2$ , можно растворить в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и далее определять не отделяя сульфатов. Необходимость в таких определениях встречается при экстрагировании и упаривании раствора, при санитарно-гигиенических определениях тория в аэрозолях, в биологических объектах, в крови и в других случаях.

**Уран.** При определении урана наиболее часто используется высокочувствительная реакция с арсеназо I<sup>19-20</sup>. Мешают Zr, Th, Ti, Al, Fe, редкоземельные и некоторые другие элементы. При небольших количествах прочих элементов можно элиминировать их влияние добавлением трилона Б или использовать способность комплекса  $\text{UO}_2^{2+}$  с арсеназо разрушаться при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>9, 197</sup>. Определение проводят при pH 4,5—6. Удачным приемом повышения избирательности является сочетание экстракции с фотометрией<sup>126, 197, 198</sup>. Другим приемом резкого повышения избирательности является предварительное восстановление урана до  $\text{U}^{IV}$ , который определяют в условиях определения Th.

Описан метод комплексометрического определения  $\text{U}^{IV}$  с использованием арсеназо I в качестве металлоиндикатора. Предлагаются методы хроматографического отделения урана от примесей<sup>199</sup>. Весьма перспективен метод определения урана с предварительным экстрагированием  $\text{U}^{VI}$  метилэтилкетоном в присутствии комплексона 111<sup>200</sup>.

Торон I предложен для определения  $\text{U}^{IV}$ <sup>92, 93</sup>. Определение проводят в кислой среде — 0,1—0,3 N HCl, многие элементы не мешают.

С арсеназо II разработан метод определения урана в рудах с использованием легкоплавких экстрагентов для отделения урана от примесей<sup>113</sup>. Сульфаты и относительно большие количества фосфатов не мешают.  $\text{Fe}^{III}$ ,  $\text{V}^{IV}$ , Cu, РЗЭ и частично Al, Ti и Th маскируются каль-

циевой солью трилона Б. Al хорошо маскируется сульфосалициловой кислотой, Ti — винной, Th — фторидами<sup>113</sup>.

Арсеназо III пригоден для определения как  $\text{UO}_2^{2+}$  (рН 1,5—2), так и  $\text{U}^{\text{IV}}$  (4—10 N HCl)<sup>115</sup>. Разработан экстракционно-фотометрический вариант определения урана в рудах, заключающийся в экстрагировании комплекса  $\text{UO}_2^{2+}$  с арсеназо III бутанолом из раствора, насыщенного трилоном Б и содержащего KF для маскирования Th и других элементов<sup>126</sup>. Высокоизбирательным является метод определения  $\text{U}^{\text{IV}}$ <sup>127</sup>. Из анализируемого раствора отбирают две аликвотные порции, в одной из них уран восстанавливают металлическим Zn и аскорбиновой кислотой. В обе порции добавляют реагент, устанавливают кислотность 4,5 N HCl и измеряют оптическую плотность второго раствора против первого. Таким образом влияние прочих элементов нивелируется. Цирконий маскируется  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Мешают большие количества тория. При определении урана в особо сложных объектах требуется удаление хотя бы основной массы мешающих элементов. Обзор методов отделения урана, тория и плутония дан в работе<sup>4</sup>.

Описан метод определения урана в рудах, минералах и растворах сложного состава, заключающийся в экстракции уранила 20%-ным раствором трибутилfosфата в  $\text{CCl}_4$  из раствора, содержащего нитрат аммония и комплексон III. Уран реэкстрагируют раствором арсеназо III и фотометрируют. Метод позволяет определять уран при его содержании в анализируемых растворах от 0,002 γ/мл и выше<sup>128</sup>.

**Цирконий и гафний.** Цирконий также является одним из элементов, для которых применение реагентов группы арсеназо приносит большой аналитический эффект. Известны методы с арсеназо I<sup>33—38</sup>, тороном I<sup>94</sup>. Описаны цветные реакции с арсеназо II и тороном II<sup>5</sup>.

Хорошие результаты получены при использовании арсеназо III. Представляющаяся возможность работать в сильнокислых средах — от 2 до 11 N HCl, т. е. в условиях, где практически совершенно не имеют место гидролиз и образование многоядерных катионов циркония, обеспечивает высокую стабильность результатов и хорошую воспроизводимость анализа<sup>6, 129—135</sup>. Многие анионы и катионы, кроме Th, Hf,  $\text{U}^{\text{IV}}$ , фторидов и оксалатов, не мешают. Все это позволяет в большинстве случаев даже при определении Zr в сложных объектах (рудах<sup>130, 133</sup>, сплавах на основе Al, Cu, Mg, Ti<sup>131, 132</sup> и других объектах) отделения прочих элементов или обогащения циркония не проводить.

Светопоглощение комплекса Zr с арсеназо III и, следовательно, чувствительность реакции резко зависит от кислотности раствора. В 9 N HCl чувствительность в несколько раз выше, чем в 2 N HCl<sup>6</sup>.

Гафний определяется приблизительно при тех же условиях и с той же избирательностью, что и Zr. Некоторое различие в поведении комплексов Zr и Hf с арсеназо I<sup>201</sup> при изменении кислотности позволило разработать методы раздельного определения Zr и Hf при их совместном присутствии.

С арсеназо III гафний определяется приблизительно при тех же условиях и с той же избирательностью, что и цирконий. Зависимость чувствительности реакции от кислотности такая же резкая, как и в случае циркония: в 6—11 M HCl она максимальна.

При определении Zr и Hf в их совместном присутствии может быть использована следующая схема: сумму Zr и Hf фотометрируют при двух значениях pH, при которых наблюдается в первом случае совпадение, а во втором — наибольшее расхождение между интенсивностями окраски соответствующих комплексов Zr и Hf. По полученным данным легко рассчитать содержание как Zr, так и Hf. По данным Елин-

сона и Мирзояна, в случае арсеназо III фотометрировать сумму Zr+Hf следует в 1 M HCl и 4 M HCl<sup>131</sup>. Метод заключается в следующем: 10—20 мг металлического гафния растворяют в HF. Удымляют в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Остаток растворяют в 4 M HCl и переносят в черную колбу на 500 мл. Отбирают аликвотную порцию, содержащую не более 50  $\mu$  Hf, раствор нагревают и по охлаждении прибавляют 2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III. Доводят до 50 мл 4 M HCl и фотометрируют против реагента. Содержание циркония находят по калибровочной кривой. Определению мешают Th, U<sup>IV</sup> и Ti. Точность метода  $\pm 20\%$  при содержании 0,5% Zr и  $\pm 10\%$  при содержании 1% Zr.

**Плутоний.** Описан метод определения Pu<sup>IV</sup> с тороном I. Реакцию проводят в среде HNO<sub>3</sub> или HCl, кислотность 0,05—0,25 N. Мешают U<sup>IV</sup>, Th, Zr, в меньшей степени Ce<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>, U<sup>V</sup>. Точность  $\pm 1\%$ <sup>90</sup>. Арсеназо I используют в качестве металлоиндикатора при комплексометрическом определении 0,1—0,2 мг/мл Pu<sup>IV</sup> с трилоном Б в среде 0,1—0,2 N HNO<sub>3</sub>. UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> не мешает в количествах до 140-кратных<sup>56</sup>.

Разработан метод соосаждения плутония. При использовании системы арсеназо — метиленовая голубая, при pH 2—6,3 и разбавлении 1 : 2 · 10<sup>9</sup> (0,1  $\mu$  Pu в 200 мл) соосаждение практически полное<sup>189</sup>.

**Нептуний.** В среде 0,3—0,5 M HNO<sub>3</sub> торон I образует с Np<sup>4+</sup> окрашенный комплекс с молярным коэффициентом погашения 14 500. Точность определения 0,5—5  $\mu$  Np составляет  $\pm 2\text{--}4\%$ . Фотометрируют при  $\lambda$  540 м $\mu$ <sup>91</sup>. С арсеназо III Np<sup>4+</sup> определяют в 4—6 M HNO<sub>3</sub>, молярный коэффициент погашения при 665 м $\mu$  равен 100 000. U, Pu<sup>IV</sup>, Th, и Zr отделяют экстракцией в виде комплексов с ди-2-этилгексилортофосфорной кислотой в CCl<sub>4</sub><sup>210</sup>. Описана реакция Ra<sup>V</sup> с арсеназо III<sup>211</sup> и с хлорофосфоназо III<sup>212</sup>.

**Америций.** Для выделения следов америция из разбавленных растворов в качестве ингредиентов соосадителей могут быть использованы реагенты группы арсеназо, в частности арсеназо I<sup>190</sup>. В качестве поставщика тяжелых органических катионов применяются основные красители: метиленовый фиолетовый и другие. Соосаждение проводят при pH 5—8. При разбавлении 1 : 1 · 10<sup>12</sup> (0,00002  $\mu$  Am в 200 мл) наблюдается практически количественное соосаждение америция. Для соосаждения америция на каждые 200 мл объема необходимо ввести 200—400 мг ингредиентов соосадителя<sup>190</sup>.

**Протактиний.** Для Ra описана высокоизбирательная реакция с арсеназо III. Арсеназо III дает цветную реакцию с Ra<sup>V</sup> в широком интервале кислотности: от слабокислой до 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и более концентрированных. Окраска комплекса зеленая, устойчивая более суток. Реакция может быть выполнена и в экстракционно-фотометрическом варианте. По данным Пальшина, Мясоедова и Палей, комплекс протактиния с арсеназо III полностью извлекается изоамиловым спиртом из сернокислых (>4 N) растворов<sup>137</sup>. По тем же данным, молярный коэффициент погашения комплекса равен 22 · 10<sup>3</sup>, закон Бера сохраняется в области концентраций 0,3—3,1  $\mu$ /мл Ra.

Возможность экстракции комплекса Ra с арсеназо III из сильнокислых растворов обеспечивает высокую избирательность реакции. В экстракт, кроме протактиния, извлекаются только следы Th, U<sup>IV</sup>, Zr, но и их влияние полностью устраняется после промывки экстракта раствором щавелевой кислоты в 7 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Метод работы следующий: 0,2—1 мл исходного раствора, содержащего 1—10  $\mu$  Ra, помещают в пробирку с притертой пробкой, прибавляют 0,8 мл 1 · 10<sup>-4</sup> M раствора арсеназо III и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с тем, чтобы конечная кислотность была 7—8 N по H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Раствор

встряхивают с 2 мл изоамилового спирта, предварительно насыщенного 7 N  $H_2SO_4$ . Экстракт сливают в пробирку для центрифугирования. Повторяют экстракцию с 1 мл спирта, экстракты соединяют и центрифугируют для лучшего разделения фаз.

Верхний органический слой переносят в 10-мм кювету и фотометрируют против реагента при 660  $\text{мкм}$ . Если не исключено присутствие  $\text{Th}^{IV}$  и  $\text{Zr}$ , экстракт перед центрифугированием промывают 1 мл  $\sim 0,5\text{ M}$  раствора щавелевой кислоты в 7 N  $H_2SO_4$ <sup>137</sup>. Описана реакция Ра с хлорфосфоназо III<sup>213</sup>.

**Редкоземельные элементы.** Арсеназо I и торон I предложены для количественного определения редкоземельных элементов в различных объектах. Условия определения с арсеназо I: pH 6—8, чувствительность 0,2—0,4  $\mu\text{г}/\text{мл}$ <sup>40—46, 202, 203</sup>. Многие элементы мешают; поверочная реакция — немедленное исчезновение окраски при введении фосфатов<sup>42</sup>. Использование приема спектрофотометрирования при двух различных температурах позволило разработать метод прямого определения редкоземельных элементов в присутствии тория. Метод основан на том, что при переходе от 20 к 80° для раствора с pH 3,7 при 576  $\text{мкм}$  оптическая плотность комплекса тория с арсеназо I не изменяется, тогда как для комплекса арсеназо с РЗЭ она возрастает. С применением калибровочной кривой можно в препаратах тория определять 1,2% и более редкоземельных элементов<sup>202</sup>.

Разработан метод определения отдельных редкоземельных элементов с арсеназо III<sup>136</sup>. Чувствительность 0,01—0,05  $\mu\text{г}/\text{мл}$  элемента, pH 1,5—3,5, Al, Fe, Mg, Na, K,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2PO_4^-$  не мешают, многие другие элементы оказывают сильное влияние. Описан метод последовательного комплексометрического определения Th и  $\Sigma\text{РЗЭ}$ <sup>204</sup>.

Описан метод спектрофотометрического титрования РЗЭ комплексом III с арсеназо I в качестве индикатора<sup>205</sup>. Метод позволяет определять от 5 до 500  $\mu\text{г}$  РЗЭ с точностью  $\pm 6\%$ .

**Скандий.** С арсеназо I скандий определяют при pH 6; молярный коэффициент погашения 11 500, чувствительность 0,04  $\mu\text{г}/\text{мл}$  Sc<sup>39</sup>. С арсеназо II определение проводят при pH 5,0, чувствительность 0,1  $\mu\text{г}/\text{мл}$ <sup>39</sup>. Метод с арсеназо III позволяет работать в более кислых растворах — при pH 1,8, в условиях, где не имеет места образование многоядерных катионов скандия. Для Sc почти так же, как и для Zr, это имеет особо большое значение.

Фотометрическое определение скандия выполняют следующим образом: к  $\sim 9$  мл 0,08 M по HCl раствора, содержащего 5—30  $\mu\text{г}$  Sc, добавляют 0,5 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III и доводят водой до 10 мл. Фотометрируют против воды в 10-мм кювете при 680  $\text{мкм}$ <sup>206</sup>. Описано применение арсеназо III в качестве комплексометрического индикатора при объемном определении Sc. Возможность работать в кислой среде (pH  $\sim 1$ ) обеспечивает быстрое протекание реакции и одновременно большую избирательность.

Описана реакция Sc с хлорфосфоназо III<sup>214, 215</sup>. Реакция развивается при pH 3—4, коэффициент молярного погашения при  $\lambda$  680 равен 9113.

**Бериллий.** С арсеназо I Be открывается в нейтральной среде — при pH 6—6,5 (уротропин + HCl), чувствительность 0,02  $\mu\text{г}/\text{мл}$  Be<sup>49—51</sup>. Многие элементы могут быть избирательно замаскированы: Al — тартратами или трилоном B,  $Fe^{III}$ , РЗЭ, Cu — оксалатами, U — перекисью водорода, Th — вольфраматами<sup>49</sup>. С тороном I определение проводят при pH 12,4 (боратная буферная смесь); разработаны методы определения Be в алюминиевых сплавах<sup>95—97</sup>.

**Алюминий.** Для определения Al используется арсеназо I<sup>8, 47, 48</sup>. Реакция выполняется в слабокислой среде, при pH 4,3, чувствительность 0,05  $\mu\text{мл}$ . Определению не мешают  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ , щелочноземельные и щелочные металлы, а также сульфаты. При определении Al большое значение имеет способ работы. Вследствие склонности Al образовывать оксо-ионы и многоядерные ионы, необходимое pH следует устанавливать осторожным добавлением ацетата натрия или уротропина лишь после прибавления реагента. Некоторые  $\sigma$ -оксидиазопроизводные хромотроповой кислоты позволяют выполнять определение Al в более кислой среде. Метод термоспектрофотометрии дает возможность определять Al на фоне In, Ga и других элементов<sup>202</sup>.

**Индий.** Описан метод определения In с арсеназо I, позволяющий определять 0,8—50  $\mu\text{мл}$  In, pH 4,8; не мешают щелочные и щелочноземельные металлы,  $\text{NH}_4$ , Co, Ni, Zn, Cd, Pd<sup>55</sup>.

**Ванадий.** Для ванадия характерна цветная реакция с арсеназо I<sup>17</sup>. Определение выполняется при pH 6, маскирующие комплексообразующие вещества мешают. Описана цветная реакция  $\text{V}^{\text{IV}}$  с арсеназо II<sup>113</sup>.

**Ниобий.** Ниобий может быть открыт с арсеназо I<sup>33, 42, 53</sup>. Условия определения: pH 2, чувствительность 0,5—1  $\mu\text{мл}$ . Реакция мало контрастна.

**Тантал.** Цветная реакция Ta описана с арсеназо I<sup>42, 54</sup>. Разработан метод определения Ta в Ti-сплавах, содержащих 0,5—30% Ta. Чувствительность 0,3  $\mu\text{мл}$  Ta, среда 1—2 N HCl.

**Титан.** Описан метод определения Ti с арсеназо I в боридах титана и хрома. Условия: pH 2,5—3, чувствительность 0,01—0,25  $\text{mg}$  Ti в 100  $\text{мл}$ <sup>52</sup>. Более перспективно применение дихлорхромотроповой кислоты<sup>216, 217</sup>.

**Литий.** Для определения Li предложены торон, нитроторон, нитроарсеназо и некоторые другие производные<sup>98</sup>. Реакция выполняется в 2% KOH, открываемый минимум 1  $\mu\text{г}$  Li; Ca и Mg не мешают<sup>99, 101</sup>. Описан метод определения Li в Al- и Cu-сплавах. Наиболее удобно колориметрировать 0,1—0,7  $\text{mg}$  Li в объеме 50  $\text{мл}$  при pH 14, в присутствии 0,7  $\text{мл}$  0,1%-ного раствора торона<sup>100</sup>.

**Барий, стронций.** Некоторые аналоги арсеназо (например, реагенты III и IV) предложены для определения Ba и Sr<sup>142</sup>. Определение выполняется в кислой среде при pH 1—2, чувствительность 0,04—0,1  $\mu\text{мл}$  элемента.

**Висмут.** Описан метод фотометрического<sup>103</sup> и комплексометрического определения Bi при pH 1,3 с тороном I в качестве металлоиндикатора<sup>104</sup>. С арсеназо III при pH 1,5—4,5 наблюдается отчетливая цветная реакция<sup>6</sup>.

**Сульфаты.** Описано несколько методов объемного определения сульфатов титрованием их раствором  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ . В качестве металлоиндикаторов на ион  $\text{Ba}^{2+}$  предлагаются торон I<sup>108, 109</sup>, реагент V<sup>143</sup>, реагенты VI—VII<sup>142</sup>.

**Фтор.** Известен ряд методов объемного определения фтора титрованием солями тория. В качестве металлоиндикаторов на ион  $\text{Th}^{4+}$  предлагаются торон I<sup>105, 107</sup> и арсеназо I<sup>63, 65</sup>. Наибольшее распространение получил метод с тороном I. Ряд методов основан на маскировании фторидами других, кроме тория, элементов, например алюминия (в присутствии арсеназо I)<sup>208, 209</sup>.

\* \* \*

По масштабам применения, универсальности и эффективности аналитического действия реагенты группы арсеназо занимают одно из первых мест в неорганическом фотометрическом анализе. Особенностью реагентов являются высокая чувствительность — до 0,01  $\mu\text{мл}$  элемента и высокая прочность образуемых ими комплексов. Последнее позволяет выполнять определения в сильнокислых средах. Методы определения элементов, образующих высокозарядные катионы Ra, Th, Zr, Hf, Pu, Np и некоторых других с реагентом арсеназо III, характеризуются высокой избирательностью. При анализе объектов, содержащих указанные элементы, определение во многих случаях может быть выполнено без отделения прочих элементов. Это позволило использовать ряд методов в качестве экспрессных при контроле производства. Кроме фотометрии, реагенты находят широкое применение для концентрирования элементов из разбавленных растворов в качестве ингредиентов соосадителей, при объемных комплексометрических определениях в качестве металлоиндикаторов, при экстракционно-фотометрических определениях элементов.

Легкость синтеза как основных реагентов — арсеназо I, торона I, арсеназо III, — так и ряда производных и доступность используемых для синтеза продуктов способствует все более широкому использованию реагентов группы арсеназо в практике неорганического анализа. Широкий выбор соединений, синтез которых не представляет трудностей, позволяет для каждого конкретного случая, при определении элементов в определенных сочетаниях, использовать наиболее подходящий реагент — более избирательный, легко экстрагирующийся, полнее осаждающий или образующий комплексы с заданной прочностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кузнецов, ДАН, **31**, 895 (1941).
2. В. И. Кузнецов, ЖХХ, **14**, 914 (1944).
3. M. B. Johnston, A. J. Vagnard, мл., W. C. Broad, (J. T. Baker Chem. Co., Phillipsburg, N. J. U. S. A.) Rev. Univ. Ind., Santander, Colombia, **2**, 137 (1960).
4. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввич, В. А. Михайлов, Усп. химии, **29**, 525 (1960).
5. В. И. Кузнецов, Ж. анал. химии, **14**, 7 (1959).
6. С. Б. Саввич, Talanta, **8**, 673 (1961).
7. Ф. Файгль, Капельный анализ, Госхимтехиздат, М.—Л., 1933.
8. В. И. Кузнецов, ДАН, **50**, 227 (1945).
9. В. И. Кузнецов, Ж. анал. химии, **13**, 220 (1958).
10. В. И. Кузнецов, И. В. Никольская, Зав. лаб., **26**, 266 (1960).
11. H. P. Holcomb, J. H. Joe, Anal. Chem., **32**, 612 (1960).
12. J. S. Fritz, M. Johnson-Richard, Anal. chim. acta, **20**, 164 (1959).
13. S. Shibata, T. Matsumal, Bull. chem. Soc. Japan, **31**, 377 (1958).
14. C. E. Bricker, R. B. Sweetser, Anal. chem., **25**, 764 (1953).
15. S. Ahlgard, R. Larsson, Acta Chem. Scand., **8**, 137 (1954).
16. Eiji Toki, Furunawa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **79**, 681 (1958).
17. В. И. Кузнецов, ДАН, **52**, 39 (1946).
18. А. Ф. Кутейников, Г. А. Ланская, Методические материалы ВИМС, М., 1957, Бюл. № 5, 169.
19. М. В. Соболев, Й. А. Пудовкина, Минералы урана. Справочник, Госгеотехиздат, М., 1957, стр. 16.
20. J. S. Fritz, E. C. Bradford, Anal. Chem., **30**, 1021 (1958).
21. В. И. Кузнецов, И. В. Никольская, Ж. анал. химии, **15**, 299 (1960).
22. Ф. В. Зайковский, Л. И. Герхард, Там же, **13**, 274 (1958).
23. Ф. В. Зайковский, Л. И. Герхард, Там же, **13**, 513 (1958).

24. А. Ф. Кутейников, Г. А. Ланской, Бюл. н.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр СССР, **1957**, № 4 (9), 76.
25. А. Е. Клыгин, В. Н. Павлова, Ж. неорг. химии, **5**, 1516 (1960).
26. Е. С. Пржевальский, А. П. Головина, А. Ф. Кутейников, Вестн. МГУ, Сер. матем., механ., астроном., физ., химии, **1958**, № 6, 99.
27. Л. И. Герхардт, Ж. анал. химии, **14**, 434 (1959).
28. Ф. В. Зайковский, Там же, **14**, 440 (1959).
29. M. Ischibashi, S. Higashi, Japan Analyst, **4**, 14 (1955).
30. M. Ischibashi, S. Higashi, Там же, **5**, 135 (1956).
31. Takahashi Takeo, Miyake Shingo, Talanta, **3**, 155 (1959).
32. R. Eiji, T. Naumai, J. Chem. Soc. Japan. Pur. Chem. Sect., **76**, 1291 (1955).
33. В. И. Кузнецов, Л. М. Буданова, Т. В. Матросова, Зав. лаб., **22**, 406 (1950).
34. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Анализ минерального сырья. Госгеолиздат, 1956, стр. 775.
35. Л. И. Кононенко, Н. С. Полуэктов, Труды Комис. по анализ. химии АН СССР, **12**, 132 (1960).
36. Л. И. Кононенко, Н. С. Полуэктов, Зав. лаб., **25**, 1050 (1959).
37. В. Ф. Лукьянин, Е. М. Князева, Ж. анал. химии, **15**, 69 (1960).
38. В. Г. Горюшина, В. М. Владимирова, Зав. лаб., **22**, 1177 (1956).
39. В. И. Титов, И. Е. Покровская, Методические материалы ВИМС, М., 1958, Бюл. № 8, (184), стр. 15.
40. S. Shibata, F. Takeuchi, T. Matsumae, Anal. chim. acta, **21**, 177 (1959).
41. S. Shibata, T. Matsumae, Repts Govt. Industr. Res. Inst., Nagoya, **8**, 408 (1959); РЖХим., **1960**, 30464.
42. В. И. Кузнецов, Ж. анал. химии, **7**, 226 (1952).
43. А. Ф. Кутейников, Г. А. Ланской, Методические материалы ВИМС, М., 1957, Бюл. № 5 (169).
44. А. Ф. Кутейников, Зав. лаб., **24**, 1050 (1958).
45. J. S. Fritz, M. J. Richard, W. Y. Lane, Anal. Chem., **30**, 1776 (1958).
46. C. V. Banks, J. A. Thompson, J. O'Langhlin, Там же, **30**, 1792 (1958).
47. В. И. Кузнецов, Р. Б. Голубцова, Зав. лаб., **21**, 1421 (1955).
48. В. И. Кузнецов, Г. Г. Карапович, Д. А. Драпкина, Там же, **26**, 787 (1950).
49. В. И. Кузнецов, Ж. анал. химии, **10**, 276 (1955).
50. А. П. Адамович, Б. В. Юус, Укр. хим. ж., **22**, 523 (1956).
51. S. Shibata, F. Takeuchi, T. Matsumae, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 888 (1958); РЖХим., **1959**, 56836.
52. Е. И. Никитина, Ж. анал. химии, **14**, 431 (1959).
53. Е. И. Никитина, Зав. лаб., **27**, 663 (1961).
54. Е. И. Никитина, Ж. анал. химии, **13**, 72 (1958).
55. В. И. Кузнецов, И. С. Левин, Изв. Сибирск. отд. АН СССР, **1958**, 131.
56. П. И. Палей, Чжан Вень-цинь, Ж. анал. химии, **15**, 598 (1960).
57. Ю. А. Чернихов, Р. С. Трамм, Н. С. Певзнер, Зав. лаб., **26**, 921 (1960).
58. Ю. А. Чернихов, В. И. Лукьянин, А. Б. Козлова, Ж. анал. химии, **14**, 567 (1959).
59. Р. С. Володарская, Зав. лаб., **26**, 925 (1960).
60. В. И. Кузнецов, Л. А. Оханова, Там же, **25**, 1162 (1959).
61. А. Ф. Кутейников, Методические материалы ВИМС, М., 1959, Бюл. № 8, стр. 1.
62. J. S. Fritz, R. V. Oliver, B. L. Pitryk, Anal. chem., **30**, 1111 (1958).
63. А. Ф. Кутейников, Ж. анал. химии, **16**, 327 (1961).
64. E. Koichi, H. Tadashi, T. Hiroshi, J. Chem. Soc., Japan. Pure chem. sec., **80**, 731 (1959).
65. E. Koichi, H. Tadashi, Там же, **80**, 735 (1959).
66. P. F. Thomason, M. A. Perrigo, W. M. Byerly, Anal. chem., **21**, 1239 (1949).
67. J. C. Ingles, Canad. Chem. a Process, Ind., **35**, 397 (1951).
68. R. J. Geest, Canad. Dept. Mines a. Tech. Surveys, **1953**, стр. 24.
69. C. V. Banks, D. W. Klingman, C. H. Byrd, Anal. chem., **25**, 992 (1953).
70. D. W. Margerum, C. H. Byrd, S. A. Reed, C. V. Banks, Anal. Chem., **25**, 1219 (1953).
71. F. S. Grimaldi, M. H. Fletcher, Там же, **28**, 812 (1956).
72. C. V. Banks, C. H. Byrd, Там же, **25**, 416 (1953).
73. J. Clinch, Anal. Chim. Acta, **14**, 162 (1956).
74. D. A. Everest, J. V. Martin, Analyst, **84**, 312 (1959).
75. M. H. Fletcher, F. S. Grimaldi, L. B. Jenkins, Anal. Chem., **29**, 963 (1957).
76. H. Levine, F. S. Grimaldi, Geochim. et cosochim. acta, **14**, 93 (1958).
77. L. Kosta, Repts. «J. Stefan» Inst., **3**, 163 (1956).

78. J. Korkisch, P. Antal, Ztschr. chem., **173**, 126 (1960).
79. E. Cerrai, F. Gazzarrini, Energia nucl., **7**, 358 (1960).
80. D. A. Everest, J. V. Martin, Analyst, **82**, 807 (1957).
81. Kwank Shean-wei, Acta chim. sinica, **26**, 103 (1960).
82. M. G. Mellon, D. F. Bolts, Anal. Chem., **28**, 559 (1956).
83. M. Ishibashi, S. Higashi, Japan Analyst, **3**, 213 (1954).
84. A. Mayer, G. Bradshaw, Analyst, **77**, 154 (1952).
85. G. W. C. Milner, J. H. Nunn, Anal. chim. acta, **17**, 494 (1957).
86. A. E. Taylor, R. T. Dillon, Anal. Chem., **24**, 1624 (1952).
87. O. A. Nietzel, B. W. Wessling, M. A. DeSasa, Там же, **30**, 1182 (1958).
88. A. L. Agnfelt, J. Edmundsson, Talanta, **8**, 473 (1961).
89. И. Е. Стариц, Д. Е. Стариц, К. Ф. Лазарев, Ж. анал. химии, **14**, 305 (1959).
90. T. V. Healy, P. E. Brown, Rept. At. En. Res. Est., 1958, N C/R 1287; РЖХим., **1959**, 38306.
91. R. D. Britt, Anal. Chem., **33**, 969 (1961).
92. J. K. Foreman, C. J. Riley, T. D. Smith, Analyst, **82**, 89 (1957).
93. H. M. Ockenden, J. K. Foreman, Там же, **82**, 592 (1957).
94. A. D. Norton, Anal. Chem., **25**, 1331 (1953).
95. Л. П. Адамович, Р. С. Диценко, Уч. зап. Харьковск. ун-та, **54**; Труды хим. фак. и н.-и. ин-та химии ХГУ, **12**, 195 (1954).
96. Л. П. Адамович, А. П. Мирная, Современ. методы анализа в металлургии, М., Металлургиздат, 1955, стр. 172.
97. В. И. Кузнецов, Ж. анал. химии, **3**, 295 (1948).
98. Л. П. Адамович, Т. Т. Алексеева, Уч. зап. Харьковск. ун-та, **54**; Труды хим. фак. и н.-и. ин-та химии ХГУ, **12**, 209 (1954).
99. T. J. Hayes, U. K. At. Energy Authority, Prod. Prod., P. G. Repts, **41** (S), 10 (1961).
100. P. F. Thomason, Anal. Chem., **28**, 1527 (1956).
101. Ф. В. Зайковский, Ж. анал. химии, **14**, 440 (1959).
102. П. Н. Палей, Сюйли-юань, Там же, **16**, 51 (1961).
103. К. Н. Богдасаров, П. Н. Коваленко, А. А. Рабцун, Физ.-хим. методы анализа и контроля производства, Ростов-на-Дону, Ростовск. ун-т, 1961, 115.
104. G. Rady, L. Erdey, Ztschr. anal. chem., **152**, 253 (1956).
105. A. D. Norton, Anal. Chem., **25**, 1331 (1953).
106. A. D. Norton, P. F. Thomason, F. J. Miller, Ztschr. anal. chem., **138**, 202 (1953).
107. F. S. Grimaldi, B. Ingram, F. Cuttita, Anal. Chem., **27**, 918 (1955).
108. J. S. Fritz, S. S. Yamamura, Там же, **27**, 1461 (1955).
109. J. S. Fritz, M. O. Freeland, Там же, **26**, 1953 (1954).
110. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, Ж. прикл. химии, **32**, 2329 (1959).
111. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, Ж. анал. химии, **15**, 175 (1960).
112. С. Б. Саввин, М. П. Волынец, Ю. А. Балашов, В. В. Багреев, Там же, **15**, 446, (1960).
113. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, Радиохимия, **1**, 589 (1959).
114. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, Там же, **1**, 583 (1959).
115. С. Б. Саввин, ДАН, **127**, 1231 (1959).
116. V. I. Kuznetsov, S. B. Savvin, Mitteilungsblatt Chem. Gesellschaft in DDR, Anal. Chem. Sond., **1960**, 161.
117. В. Ф. Лукьянов, С. Б. Саввин, И. В. Никольская, Зав. лаб., **25**, 1155 (1959).
118. С. Б. Саввин, В. В. Багреев, Там же, **26**, 412 (1960).
119. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, Радиохимия, **3**, 79 (1961).
120. В. И. Кузнецов, Т. Г. Акимова, О. П. Елисеева, Там же, **4**, 188 (1962).
121. В. М. Владимирова, Н. К. Давидович, Зав. лаб., **26**, 1210 (1960).
122. В. Ф. Лукьянов, И. В. Никольская, Е. С. Козлова, Радиохимия, **3**, 239 (1961).
123. В. М. Владимирова, Н. К. Давидович. Научные труды ГИРЕДМЕТ, т. 3, Гос. н.-техн. изд. лит-ры по черной и цветной металлургии, М., 1961, стр. 24.
124. Л. И. Ильина, Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 566.
125. М. П. Волынец, Там же, стр. 392.
126. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, Радиохимия, **2**, 682 (1960).
127. В. Ф. Лукьянов, С. Б. Саввин, И. В. Никольская, Ж. анал. химии, **15**, 311 (1960).
128. П. Н. Палей, А. А. Немодрук, А. В. Давыдов, Радиохимия, **3**, 181 (1961).
129. В. Г. Горюшина, Е. В. Романова, Т. А. Арчакова, Зав. лаб., **27**, 795 (1961).
130. В. Г. Горюшина, Е. В. Романова, Там же, **26**, 415 (1960).

131. С. В. Елинсон, Н. А. Мирзоян, Там же, **27**, 798 (1961).
132. В. Г. Горюшина, Е. В. Романова, Научные труды ГИРЕДМЕТ, т. 3, Гос. н.-техн. изд. лит-ры по черной и цветной металлургии, М., 1961, стр. 5.
133. В. Г. Горюшина, Е. В. Романова, Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 329.
134. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961.
135. С. В. Елинсон, К. И. Петров, Цирконий. Химические и физические методы анализа, Атомиздат, М., 1960.
136. С. Б. Саввин, А. А. Мук, Bull. Inst. Nucl. Sci., **12**, № 259, 97 (1961).
137. Е. С. Пальшин, Б. Ф. Мясоедов, П. Н. Палей, Ж. анал. химии, **17**, 471 (1962).
138. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, ДАН, **140**, 125 (1961).
139. С. Б. Саввин, Ж. анал. химии, **17**, 785 (1962).
140. S. K. Datta, Naturwiss., **43**, 250 (1956).
141. S. K. Datta, Ztschr. anal. chem., **149**, 328 (1959).
142. С. Б. Саввин, Ю. М. Дедков, В. П. Макарова, Там же, **17**, 43 (1962).
143. К. Ф. Новикова, Н. И. Басаргин, М. Ф. Циганова, Там же, **16**, 348 (1961).
144. А. А. Немодрук, Ю. П. Новикова, А. М. Лукин, И. Д. Калинина, Там же, **16**, 292 (1961).
145. А. А. Немодрук, Ю. П. Новикова, А. М. Лукин, И. Д. Калинина, Там же, **76**, 180 (1961).
146. А. М. Лукин, Л. С. Черная, Г. С. Петрова, А. И. Соснина, Зав. лаб., **28**, 398 (1962).
147. В. И. Кузнецов, ДАН, **33**, 45 (1941).
148. W. A. Jacobs, M. Heidelberger, I. P. Rolf, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1583 (1918).
149. S. Shibata, T. Matsumae, Repts Govt. Indust. Res. Inst., Nagoya, **8**, 725 (1959).
150. S. K. Datta, Ztschr. anal. Chem., **149**, 270 (1956).
151. И. П. Алимарин, О. А. Медведева, Зав. лаб., **11**, 254 (1945).
152. A. Riese, H. Fogga, C. James, J. Am. Chem. Soc., **48**, 895 (1926).
153. O. Hackl, Ztschr. anal. Chem., **122**, I (1941).
154. I. P. Alimarin, B. I. Frid, Mikrochem., **37**, 17 (1937).
155. И. П. Алимарин, Б. И. Фрид, Зав. лаб., **6**, 823 (1937).
156. В. И. Кузнецов, Ж. прикл. химии, **13**, 1512 (1940).
157. R. H. Bullard, J. Chem. Ed., **14**, 312 (1937).
158. J. E. Кауфман, Ж. прикл. химии, **10**, 1648 (1937).
159. В. И. Кузнецов, Зав. лаб., **11**, 263 (1945).
160. C. T. Simpson, G. C. Chandles, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 642 (1938).
161. C. Simpson, G. Chandlee, Там же, **10**, 642 (1938).
162. I. M. Kogenman, Ztschr. anal. Chem., **90**, 115 (1932).
163. R. Chandelle, Bull. Soc. Chim. Belg., **48**, 12 (1939); **50**, 185 (1941).
164. F. Arnold, G. Chandlee, J. Am. Chem. Soc., **57**, 8 (1935).
165. H. Geist, G. Chandlee, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 169 (1937).
166. Л. М. Кульберг, Органические реагенты в аналитической химии, Госхимиздат, 1950.
167. М. А. Чепелевский, Труды Всесоюз. конф. по анал. хим., **1**, 22 (1939).
168. В. И. Кузнецов, Зав. лаб., **11**, 263 (1945).
169. F. Feigl, R. Krumholz, E. Rajman, Mikrochemie, **9**, 395 (1931).
170. F. Grimaldi, Ch. White, Anal. Chem., **25**, 1886 (1953).
171. В. А. Назаренко, Н. С. Полуэктов, Полумикрохимический анализ минералов и руд, Госхимиздат, 1950.
172. В. А. Назаренко, Ж. прикл. химии, **10**, 1096 (1937).
173. В. И. Кузнецов, Ж. анал. химии, **2**, 67 (1947).
174. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, Авт. свид. 133257, 10.11.1960.
175. В. И. Кузнецов, Труды по химии и химич. технологии, вып. 3, 1960, стр. 559.
176. Л. П. Адамович, В. М. Рутман, Уч. зап. Харьковск. ун-та, **54**; Тр. Хим. фак. и и.-и. ин-та химии ХГУ, **12**, 203 (1954).
177. И. М. Коган, Химия красителей, Госхимиздат, М., 1956.
178. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, Изд. АН СССР, М., 1947.
179. В. И. Кузнецов, ЖОХ, **20**, 807, 816 (1950).
180. В. И. Кузнецов, Усп. химии, **21**, 175 (1952).
181. В. И. Кузнецов, Труды комисс. по аналитич. химии АН СССР, **7** (10), 174 (1956).
182. В. А. Михайлов, Ж. анал. химии, **16**, 141 (1961).

183. А. Ф. Кутейников, Методические материалы ВИМС, М., 1956, № 7, стр. 19.
184. А. Е. Клыгин, В. П. Павлова, Ж. анал. химии, 14, 167 (1959).
185. А. R. Palmer, Anal. chim. acta, 19, 458 (1958).
186. В. И. Левченко, Н. А. Макарова, Киргизск. филиал АН СССР, Труды химич. инст., 1946, вып. 1, 19.
187. В. И. Кузнецов, Труды комисс. по аналит. химии, 8 (11), 52 (1958).
188. В. И. Кузнецов, Т. Т. Акимова, Атомная энергия, 8, 148 (1960).
189. В. И. Кузнецов, Т. Т. Акимова, Радиохимия, 2, 357 (1960).
190. В. И. Кузнецов, Т. Т. Акимова, Там же, 3, 737 (1962).
191. В. И. Кузнецов, Г. В. Мясоедова, Труды комисс. по аналитич. химии АН СССР, 9 (12), 76 (1958).
192. В. И. Кузнецов, Ж. анал. химии, 9, 199 (1954).
193. Ю. А. Золотов, И. П. Алимарин, ДАН, 136, 603 (1961).
194. В. И. Кузнецов, Ж. неорг. химии, 6, 1042 (1961).
195. J. C. Dalton, S. J. Thompson, Geochim. et cosmochim. acta, 5, 74 (1954).
196. Ф. В. Зайковский, В. С. Башмакова, Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 156.
197. В. И. Кузнецов, В. Блехта, Reprinted from. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 26, 1092 (1961).
198. А. Е. Клыгин, Н. А. Никольская, Д. М. Завранская, Н. С. Коляда, Ж. анал. химии, 16, 110 (1961).
199. В. Ф. Лукьянов, Л. М. Моисеева, Н. М. Кузнецов, Там же, 16, 448 (1961).
200. В. И. Кузнецов, Т. Н. Кукишева, Зав. лаб., 26, 1344 (1960).
201. Л. И. Кононенко, Р. С. Лаур, П. С. Полуэктов, Укр. хим. ж., 25, 633 (1959).
202. В. И. Кузнецов, Т. В. Петрова, Ж. анал. химии, 14, 404 (1959).
203. Е. М. Гельман, Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, 1961, стр. 154.
204. Ю. А. Черных, Р. С. Трамм, К. С. Певзнер, Зав. лаб., 26, 921 (1960).
205. В. М. Пешкова, М. И. Громова, И. П. Ефимов, А. В. Исаченко, Вестн. МГУ, Химия, 1961, № 4, 59.
206. В. И. Кузнецов, Ни Чже-Мин, Г. Б. Мясоедова, Л. А. Оханова, Acta Chimica Sinica, 27, 74 (1961).
207. Е. Н. Никитина, Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 523.
208. В. М. Бродская, А. Ф. Кутейников, Г. А. Ланская, Бюл. научно-техн. форм. М-во геол. и охр. недр СССР, 1961, № 1 (29), 104.
209. А. Ф. Кутейников, Ж. анал. химии, 16, 327 (1961).
210. Э. Г. Чудинов, Г. Н. Яковлев, Радиохимия, 4, 506 (1962).
211. Э. Г. Чудинов, Г. Н. Яковлев, Там же, 4, 505 (1962).
212. Э. Г. Чудинов, Г. Н. Яковлев, Там же, 4, 601 (1962).
213. Э. Г. Чудинов, Г. Н. Яковлев, Там же, 4, 605 (1962).
214. И. П. Алимарин, В. И. Фадеева, Acta Chimica, 32, 171 (1962).
215. В. И. Фадеева, И. П. Алимарин, Ж. анал. химии, 17, 1020 (1962).
216. В. И. Кузнецов, Н. Н. Басаргин, Там же, 16, 573 (1961).
217. Н. Н. Басаргин, А. Н. Ткаченко, Л. Р. Ступа, Л. Н. Бородаевская, Зав. лаб., 28, 1311 (1962).

Институт геохимии и аналитической химии  
АН СССР им. В. И. Вернадского