

УДК 542.61 : 541.49

**ЭКСТРАКЦИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ
В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ***И. П. Алимарин, Ф. П. Судаков и В. И. Клитина***ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	1368
II. Краткие исторические сведения	1369
III. Общая характеристика экстракции гетерополисоединений	1370
IV. Механизм экстракции гетерополисоединений	1372
V. Основные факторы, влияющие на экстракцию гетерополисоединений	1374
VI. Аналитическое применение экстракции гетерополисоединений	1379

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время при аналитическом определении кремния, фосфора и мышьяка, малые количества которых наиболее надежно определяются фотометрированием их гетерополикислот, все чаще прибегают к экстракции этих гетерополикислот органическими растворителями.

Возрастающее внедрение экстракционного метода в область гетерополисоединений нельзя объяснить только общими и ныне широко известными достоинствами этого метода. В гетерополисоединениях больше, чем в каких-либо других соединениях, проявились некоторые частные преимущества экстракционного метода. Достаточно указать в связи с этим на два обстоятельства.

Серьезным недостатком всех аналитических методов, основанных на фотометрировании молибденовых гетерополисоединений (особенно их восстановленных, синих, форм) является наложение светопоглощения самого реагента — молибдата; применение экстракции позволяет легко и надежно устранить влияние молибдата, так как изополимолибдат, в отличие от гетерополимолибдатов, как правило, органическими растворителями не экстрагируется.

Другое, часто встречающееся препятствие при аналитическом применении гетерополисоединений заключается в неустойчивости светопоглощения фотометрируемых растворов, что обусловлено наличием сложных равновесий в водных растворах гетерополисоединений, весьма чувствительных к малейшему изменению условий; растворы, получаемые в результате экстракции гетерополисоединений органическими растворителями, значительно стабильнее, чем водные растворы.

Изучение экстракционного поведения гетерополисоединений, помимо его аналитического значения¹⁻⁴, представляет несомненный интерес еще и с других точек зрения.

Важнейшим методом получения гетерополикислот большинства элементов является эфирный метод, основанный на выделении гетерополикислот диэтиловым эфиром из подкисленных растворов их солей⁴.

Экстракция может оказаться ценным методом исследования физико-химических свойств гетерополисоединений, для которых все еще ощущается острая нужда в надежных экспериментальных методах⁵.

Сочетание самых разнообразных свойств в одном химическом индивидууме, что столь характерно для гетерополисоединений, является благоприятной предпосылкой для получения полезных и концентрированных сведений по теории экстракции в том случае, если в качестве объекта исследования (модели) выбраны именно эти соединения.

II. КРАТКИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Первые сведения, касающиеся отношения гетерополисоединений к органическим растворителям, появились в работах Мариньяка⁶, Парментье⁷ и Соболева⁸, изучавших наряду с другими физико-химическими свойствами кремневольфрамовой, фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот также и их растворимость в диэтиловом эфире.

Дрексель⁹ первый использовал свойство гетерополикислот растворяться в диэтиловом эфире для их выделения в свободном виде. Эфирный экстракционный метод получения гетерополикислот, ставший классическим, позднее подробно изучил Скроджи¹⁰, который показал возможность замены диэтилового эфира в этом методе другими кислородсодержащими органическими растворителями.

Первые представления о механизме экстракции гетерополикислот диэтиловым эфиром высказал Розенгейм¹¹, а состав экстрагируемого соединения (для случая фосфорномолибденовой кислоты) впервые изучил Копо¹². Подробное исследование четверной системы фосфорномолибденовая кислота — серная кислота — вода — диэтиловый эфир принадлежит Сушэ¹³. Обширные исследования равновесий в системах насыщенные гетерополикислоты — органические растворители проведены Никитиной с сотрудниками; результаты этих исследований описаны в недавно вышедшей монографии⁴.

Аналитическое применение экстракции гетерополикислот органическими растворителями началось с работы Дениже¹⁴, указавшего на возможность использования экстракции восстановленных форм фосфорно- и мышьяковомолибденовой кислот диэтиловым эфиром или амиловым спиртом для качественного открытия фосфора и мышьяка*. Для количественного анализа экстракцию гетерополикислот впервые применил Копо¹², который путем измерения объема эфирного экстракта фосфорномолибденовой кислоты находил содержание фосфора в природных фосфатах. Первую экстракционно-колориметрическую методику анализа с применением гетерополисоединений разработала Шнеерсон¹⁶ для случая определения фосфора в сталях: методика включает экстрагирование восстановленной фосфорномолибденовой кислоты диэтиловым эфиром и колориметрирование экстракта по стандартной серии. Количественное экстракционное разделение элементов в виде гетерополикислот впервые осуществил Алексеев¹⁷ при анализе смесей фосфат — арсенат — силикат. Для развития экстракционных методов разделения и определения элементов в виде их гетерополисоединений большое значение имели высказывания Кеггина¹⁸, а также работы Беренблума и Чайна¹⁹, Аллена²⁰, Проктора и Худа²¹, Уаделина и Меллона²².

Библиография по вопросам экстракции гетерополисоединений и ее применения в химическом анализе имеется в монографиях^{4, 23} и обзорах^{3, 24–29} по химии гетерополисоединений, в монографии² и обзоре^{1, 30–42} по экстракции неорганических соединений, в руководствах

* Ранее Якобс¹⁵ применил экстракцию фосфорновольфрамовой кислоты амиловым спиртом для удаления этой кислоты из маточного раствора после осаждения фосфоровольфрамов, однако эта работа носит скорее препаративный характер, чем аналитический.

по фотометрическому определению элементов⁴³⁻⁴⁶, в обзорах по аналитической химии фосфора⁴⁷⁻⁵¹ и кремния⁵²⁻⁵⁴, а также в ряде оригинальных статей^{22, 55-62}.

Попытки систематизировать литературный материал, подобно предпринятой нами, до настоящего времени, насколько нам известно, не было.

III. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАКЦИИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Гетерополиокислоты и их соли экстрагируются из подкисленных водных растворов кислородсодержащими органическими растворителями (спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, альдегиды)^{2-4, 10, 17, 18, 22-29, 49, 53, 62-73}. Они не экстрагируются бескислородными растворителями (углеводороды, галоидоуглеводороды, сероуглерод, петролейный эфир), но растворы азотсодержащих соединений (аминов) в неполярных растворителях (бензол, хлороформ) являются превосходными экстрагентами для гетерополиокислот^{57, 74, 75}. Таким образом, для эффективной экстракции гетерополиокислот необходимо наличие основного атома кислорода или азота в органической молекуле экстрагента.

Из двойных молибденовых гетерополиокислот лучше всего экстрагируется фосфорномолибденовая кислота; экстрагируемость изученных гетерополиокислот в общем уменьшается по ряду: фосфорномолибденовая > мышьякномолибденовая > кремнемолибденовая > германомолибденовая. Об экстракционном поведении других известных молибденовых гетерополиокислот пока трудно сказать что либо определенное, так как они в этом отношении изучены еще мало (имеются лишь некоторые сведения по экстракции цериймолибденовой^{76, 77}, титаномолибденовой⁷⁸ и циркониймолибденовой⁷⁸ кислот).

Двойные вольфрамовые гетерополиокислоты по отношению к органическим растворителям ведут себя в общем подобно их молибденовым аналогам. Об этом свидетельствуют скудные, но достаточно убедительные экспериментальные данные по экстракции фосфорновольфрамовой (диэтиловый эфир^{8, 15, 79, 80}, пентанол^{15, 79}), кремневольфрамовой (диэтиловый эфир^{6, 9, 10}, этилацетат и др.¹⁰), германовольфрамовой (диэтиловый эфир⁸¹, бутанол⁸², этилацетат⁸²) кислот.

Появление в структуре гетерополиокислот третьего элемента (помимо двух обязательных, не считая кислорода и водорода) также не изменяет принципиального отношения гетерополиокислот к органическим растворителям. Имеющиеся в литературе сведения относительно экстракции фосфорнованадиевомолибденовой⁸³⁻⁹³, фосфорнованадиевольфрамовой^{71, 94, 95}, фосфорномышьяквольфрамовой⁹⁶, германованадиевомолибденовой^{81, 82, 97}, германованадиевольфрамовой^{81, 82}, фосфортитаномолибденовой^{73, 98, 99} и фосфорниобиевомолибденовой^{100, 101} кислот говорят о том, что тройные гетерополиокислоты в общем хорошо экстрагируются кислородсодержащими растворителями, но не экстрагируются бескислородными растворителями. Однако тройные гетерополиокислоты, например: фосфорниобиевомолибденовая¹⁰⁰, фосфортитаномолибденовая⁷³ и фосфортеллуристомолибденовая¹⁰² не экстрагируются некоторыми кислородсодержащими растворителями, в частности бутилацетатом. Возможно, что экстракционное поведение тройных гетерополиокислот зависит от того, является ли третий компонент центральным атомом в структуре комплекса или же он входит в лигандную часть комплекса.

Экстракционное поведение восстановленных гетерополиокислот,

судя по немногим данным, имеющимся в этой области^{57, 69, 70, 72, 75}, в принципе не отличается от экстракционного поведения невосстановленных гетерополиисоединений. Это служит еще одним признаком идентичности структуры восстановленных (синих) и невосстановленных (желтых) форм гетерополиисоединений¹⁰³.

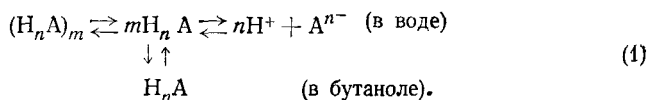
Экстракция гетерополиисоединений, как и всякий процесс, значительно зависит от условий и подвергается влиянию различных факторов, основными из которых являются: природа экстрагируемого соединения, природа растворителя, кислотность водной фазы, концентрация экстрагируемого соединения в водной фазе, присутствие нейтральных солей, температура. Эти факторы, имеющие большое значение при использовании экстракции гетерополиисоединений в химическом анализе, будут рассмотрены подробнее несколько ниже.

Физико-химические свойства экстрактов гетерополиисоединений изучены мало; имеются лишь сведения, относительно их оптических характеристик. Экстракты как невосстановленных, так и восстановленных гетерополиисоединений сохраняют окраску, присущую их водным растворам (желтую и синюю соответственно). Общий вид спектров поглощения экстрактов в обоих случаях сохраняется без изменения^{21, 22, 58, 59, 67, 72, 82, 104–116}, но максимумы светопоглощения гетерополиисоединений в органических растворителях, как правило, несколько смещены в коротковолновую область спектра по сравнению с максимумами этих же гетерополиисоединений в водных растворах. Например, невосстановленная фосфорномолибденовая кислота в водном растворе характеризуется максимумом светопоглощения при 345 $m\mu$ ⁴⁹, а восстановленная — при 630 и 735 $m\mu$ ⁴⁹; соответствующие максимумы для той же кислоты в органических растворителях лежат при 310 $m\mu$ ^{22, 59, 109, 110}, 625 и 725 $m\mu$ ^{21, 104, 109, 111}. Невосстановленная кремнемолибденовая кислота в водном растворе имеет максимум светопоглощения при 350–355 $m\mu$ ⁵³, а восстановленная — при 800–820 $m\mu$ ⁵³; соответствующие максимумы для той же кислоты в органических растворителях находятся при 330 $m\mu$ ^{22, 58}, 630 и 720 $m\mu$ ¹¹².

Состав соединений, в виде которых экстрагируются гетерополиикислоты (экстрагируемые формы), специально не изучен. Однако имеются достаточно убедительные экспериментальные данные о том, что при сравнительно низкой кислотности ($<2N$), когда исключается возможность экстракции изополимолибдата, стехиометрический состав фосфоромолибдата в этилацетатном¹¹⁷, бутилацетатном⁵⁹ и бутанольно-хлороформном¹¹⁸ экстрактах выражается постоянным отношением $P:Mo=1:12$; причем это отношение сохраняется неизменным также в случае экстракции фосфорномолибденовой кислоты при недостатке молибдата¹¹⁷. Все это свидетельствует о переходе фосфорномолибденового комплекса в органическую фазу в виде 12-кислоты или ее соли. Интересно, что натрий извлекается в этилацетат вместе с фосфором и молибденом в отношении $Na:P:Mo=2,1:1:11,9$ и $0,7:1:11,19$ в зависимости от кислотности¹⁷⁷; возможно в этом случае экстрагируется кислая натриевая соль фосфорномолибденовой кислоты.

Увеличение коэффициента распределения фосфорно- и кремнемолибденовой кислот между водным раствором и бутанолом при разбавлении водных растворов гетерополиикислот косвенно указывает на то, что в органический растворитель при экстракции переходит мономерная форма гетерополиикислот^{119, 120}, так как разбавление водных растворов гетерополиикислот способствует деполимеризации этих кислот до низкомолекулярных форм. Повышение экстрагируемости фосфорно- и кремнемолибденовой кислот при увеличении концентрации ионов во-

дорода в водной фазе может свидетельствовать о преимущественной экстракции этих кислот в недиссоциированном (молекулярном) виде согласно равновесию¹¹⁹



В связи со сказанным выше интересны результаты экспериментов по светорассеянию растворов фосфорновольфрамовой кислоты в различных органических растворителях¹²¹. Молекулярный вес фосфорновольфрамовой кислоты в этаноле и аллиловом спирте, определенный методом светорассеяния, оказался равным 2600 и 2900 соответственно, что хорошо согласуется с формульным весом $H_3PW_{12}O_{40}$ (равным 2880) и свидетельствует о мономерном состоянии фосфорновольфрамовой кислоты в указанных растворителях.

Вполне вероятно, что образование истинного (молекулярного) раствора в результате экстракции гетерополисоединений органическими растворителями является одной из причин большей устойчивости органических экстрактов гетерополисоединений (особенно восстановленных форм) по сравнению с их водными растворами, которые, по мнению некоторых авторов^{115, 122, 123}, представляют собой коллоидные растворы и поэтому склонны к постепенному разрушению при стоянии (особенно в высоких концентрациях).

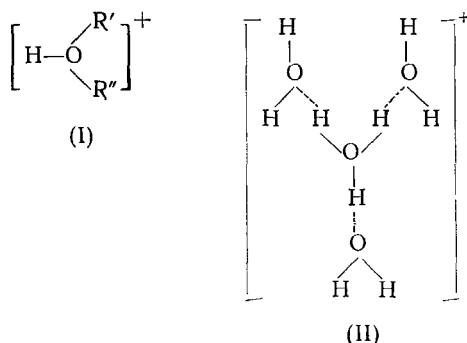
IV. МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Относительно механизма экстракции гетерополисоединений органическими растворителями существует несколько предположений, не подтвержденных, однако, специальными экспериментальными исследованиями.

Самым ранним из них является предположение о том, что кислородсодержащие органические растворители (в частности, диэтиловый эфир) извлекают гетерополисоединения из кислых растворов с образованием алкилзамещенных оксониевых солей (эфиратов)¹¹. Если кислотность не слишком высока или растворитель присутствует в большом избытке, то в оксониевую соль перейдет только часть кислородсодержащего растворителя, и образовавшая оксониевая соль, структурно сходная с растворителем, растворится в избытке растворителя. Этот механизм, известный под названием оксониевого механизма, хорошо учитывает главные необходимые условия экстракции гетерополисоединений — наличие кислотной среды и кислородсодержащего растворителя.

Гипотеза об оксониевом механизме, примененная ранее для объяснения многих других случаев экстракции³⁰, в последнее время в целом подверглась серьезной критике. Основное допущение этой гипотезы о присоединении протона кислоты непосредственно к атому кислорода органического растворителя с образованием оксониевого (сольвониевого) катиона (I) в ряде случаев не оправдывается. Накопленные в последнее время экспериментальные данные по экстракции сильных кислот позволяют считать, что основным взаимодействием здесь является присоединение протона кислоты к атому кислорода воды с образованием гидроксониевого катиона, гидратированного, в свою очередь, несколькими молекулами воды (II); органический растворитель присоединяется к поляризованным в поле гидроксония молекулам воды. Этот

механизм экстракции, получивший название гидратно-сольватного^{124, 125}, к сожалению, для гетерополисоединения еще не проверен.



Согласно другому предположению, экстракция гетерополисоединений кислородсодержащими растворителями сопровождается образованием координационного соединения между молекулой органического растворителя (как донором электронов) и анионом гетерополиокислоты (как акцептором электронов)⁶⁵; получающееся при этом соединение имеет ковалентный характер и лучше растворяется в органическом растворителе, чем в воде. В образовании координационных соединений подобного рода, по-видимому, непосредственное участие принимают электроотрицательный атом кислорода органического растворителя и атом молибдена гетерополианиона, проявляющий в этом случае координационное число 8. По этому механизму могут быть легко объяснены случаи экстракции гетерополисоединений неполярными растворителями (хлороформ, бензол) с применением аминов и других соединений сильновыраженного основного (электронодонорного) характера⁷⁴.

Оба рассмотренных предположения о механизме экстракции гетерополисоединений базируются на допущении донорно-акцепторных взаимодействий между экстрагируемым гетерополисоединением и экстрагентом; разница заключается только в том, какая часть (катионная или анионная) гетерополисоединения участвует во взаимодействии с экстрагентом.

В основу другого предположения положено допущение экстракции гетерополисоединений на основе физического распределения, при котором гетерополисоединения распределяются между водной фазой (в ионизованном виде) и органической фазой (в молекулярном виде) вследствие различия растворимости их в воде и органическом растворителе, не образуя с последним солеобразных соединений³⁰. С позиции этого механизма довольно просто можно объяснить некоторые закономерности, проявляющиеся при экстракции гетерополисоединений, например, высаливающее действие солей.

Наконец, не исключена возможность проявления при экстракции гетерополисоединений также коллоидно-химического механизма, предполагающего переход экстрагируемого вещества из водной фазы в органическую в виде высокодисперсных коллоидных частиц¹²⁶.

Имеющиеся в настоящее время данные по механизму экстракции гетерополисоединений не позволяют отдать предпочтение ни одному из рассмотренных механизмов. Большинство экспериментальных фактов по экстракции гетерополисоединений одинаково удовлетворительно можно объяснить на основе любого из этих механизмов; в то же время есть факты, необъяснимые ни одним из них. Например, экстрагируемость гетерополисоединений высокомолекулярными аминами, растворен-

ными в инертных растворителях, конечно, можно истолковать по любому из рассмотренных механизмов, но ее можно понять и без привлечения всего этого, основываясь только на общепринятом анионообменном механизме экстракции с аминами¹²⁷.

У. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭКСТРАКЦИЮ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

1. Природа экстрагируемого соединения

Экстрагируемость двойных гетерополисоединений (молибденовых и вольфрамовых) в значительной степени зависит от природы центрального атома (фосфор, мышьяк, кремний, германий и др.). Различия в экстракционном поведении гетерополисоединений проявляется в неодинаковом проценте экстракции при одном и том же растворителе и в различном количестве пригодных для экстракции растворителей.

Гетерополикислоты с пятивалентными элементами в качестве центральных атомов (фосфор, мышьяк) экстрагируются значительно лучше, чем гетерополикислоты с четырехвалентными элементами (кремний, германий, церий и др.). Например, фосфорномолибденовая кислота извлекается из водных растворов с рН 1 амилацетатом на 100%, дибутиловым эфиром на 70%, гексилбутиратом на 54%, диэтиловым эфиром на 50%, изоамилацетатом на 8%, этилацетатом, *n*- и изопропилацетатом, *n*-бутилацетатом и изобутилацетатом на 5%; кремнемолибденовая кислота в этих же условиях ни одним из указанных растворителей практически не извлекается⁶⁸.

Сравнение экстрагируемости фосфорно- и мышьяквомолибденовой кислот (табл. 1) убедительно показывает лучшую экстрагируемость фосфорномолибденовой кислоты.

При сопоставлении молибденовых гетерополикислот четырехвалентных элементов, например, по их отношению к диэтиловому эфиру, довольно четко выявляется ряд: кремний > германий > титан > цирконий > церий > торий⁷⁸; гетерополикислоты первых трех элементов получают эфирным методом, т. е. экстрагируются диэтиловым эфиром, а

ТАБЛИЦА 1

Экстракция фосфорно- и мышьяквомолибденовой кислот различными растворителями⁶²

Растворитель	Процент экстракции	
	P—Mo	As—Mo
Этилацетоацетат	100,00	96,67
Бутанол + хлороформ (1:4)	94,97	4,74
Этилацетат	79,92	29,46
Бутилацетат	73,58	8,49
Изобутанол + бензол (1:1)	72,63	36,76
Изобутанол	67,21	86,05
Бутанол	60,63	87,91
Октанол	29,86	14,39
Хлороформ	00,00	00,00
Бензол	00,00	00,00

гетерополикислоты последних трех элементов эфирным методом нельзя получить, так как они не экстрагируются диэтиловым эфиром. Плохая экстрагируемость цериймолибденовой кислоты (по сравнению с кремне- и германомолибденовой кислотами) была продемонстрирована также на примере других растворителей^{76, 77}.

На основании имеющихся в настоящее время данных трудно проследить разницу в экстракционном поведении между двойными

вольфрамовыми и молибденовыми гетерополикислотами. Но относительно тройных гетерополикислот можно сказать определенно, что введение третьего компонента в молекулу гетерополикислоты в общем приводит к снижению способности кислоты экстрагироваться органическими рас-

творителями. Уже для фосфорнованадиевомолибденовой и фосфорнованадиевовольфрамовой кислот несколько сужается круг растворителей (по сравнению с двойными кислотами фосфора), а такие кислоты, как фосфорнониобиевомолибденовая¹⁰⁰, фосфорнотитаномолибденовая⁷³ и фосфорнотеллуристомолибденовая¹⁰², вообще не экстрагируются, например, бутилацетатом или изобутилацетатом. Конечно, здесь не безразлично, какую функцию выполняет вновь введенный третий компонент — является ли он центральным атомом или входит в структуру лиганда.

Экспериментально выявленные закономерности влияния природы центрального атома соблюдаются и для восстановленных гетерополикислот⁶⁹. Сами восстановленные гетерополисоединения, по-видимому, экстрагируются несколько лучше, чем их невосстановленные аналоги^{69, 70, 72}. Бесспорно большую роль здесь играет природа восстановителя; полученные недавно данные¹²⁸ позволяют предполагать, что органические растворители весьма чувствительны к малейшим изменениям процесса восстановления гетерополисоединений и к образующимся при этом продуктам восстановления.

Экстрагируемость гетерополикислот (невосстановленных и восстановленных) резко повышается при введении в систему веществ основного характера (например, аминов)^{57, 74, 75}, т. е. при создании условий для образования и экстракции солей гетерополикислот с органическими основаниями (иногда называемых «продуктами присоединения»). Как уже отмечалось выше, в этом случае экстрагентами для гетерополисоединений могут быть и инертные растворители типа бензола и хлороформа.

2. Природа растворителя-экстрагента

Согласно Алексееву¹⁷, органические растворители по их отношению к гетерополисоединениям разбиваются на две группы: легкие (уд. вес < 1) кислородсодержащие (спирты, эфиры) и тяжелые (уд. вес > 1) бескислородные (хлороформ, четыреххлористый углерод). Гетерополисоединения в растворителях первой группы растворяются значительно больше, чем в воде и таким образом легко экстрагируются этими растворителями из водных растворов; в растворителях второй группы гетерополикислоты практически не растворяются. Экстракционная способность растворителей первой группы снижается при введении в них растворителей второй группы, причем это снижение пропорционально количеству прибавляемого инертного растворителя и неодинаково для каждой гетерополикислоты.

Результаты многочисленных исследований^{17, 22, 55, 60–73, 114} позволяют заключить, что для гетерополисоединений наиболее эффективными экстрагентами являются спирты, а наиболее избирательными — эфиры.

Из алифатических спиртов наилучшими экстракционными качествами обладают спирты с 4–8 атомами углерода; более низкие спирты экстрагируют гетерополисоединения из водных растворов незначительно, а более высокие образуют устойчивые, трудноустраняемые эмульсии на границе фаз.

Введение в основной растворитель (обычно кислородсодержащий) второго растворителя (обычно инертного) помимо изменения растворяющей способности основного растворителя иногда обеспечивает четкую границу раздела фаз, уменьшает взаимную растворимость растворителей в экстракционной системе, улучшает некоторые рабочие параметры экстрагента и т. д. Эти возможности смешанных растворителей

не являющиеся, конечно, специфическими только для гетерополисоединений, представляют, однако, большой интерес при использовании экстракции гетерополисоединений в химическом анализе и будут рассмотрены подробнее несколько ниже.

3. Кислотность водной фазы

Экстракция гетерополисоединений чувствительна к изменению кислотности водной фазы (табл. 2). При низких кислотностях гетерополисоединения экстрагируются плохо или не экстрагируются совсем; с повышением кислотности водной фазы растворимость их в органических растворителях, как правило, увеличивается. Верхний предел кислотности контролируется устойчивостью данного гетерополи-

ТАБЛИЦА 2

Влияние кислотности на экстракцию мышьяково-либденовой кислоты бутанолом¹²⁹

Количество вводимого 10М НСl, мл	Оптическая плотность экстракта (400 γ As) при 370 mμ		
	для испытуемого раствора (D_1)	для холостого раствора (D_0)	истинная ($D_1 - D_0$)
0,25	0,735	0,401	0,334
0,50	0,556	0,146	0,410
0,75	0,536	0,031	0,505
1,00	0,559	0,027	0,532
1,33	0,569	0,029	0,540
1,50	0,573	0,029	0,544
1,67	0,574	0,032	0,542
2,00	0,570	0,025	0,545
2,50	0,139	0,015	0,124
5,00	0,031	0,011	0,020

комплекса при высокой кислотности, хотя оптимальная область кислотности экстракции не всегда перекрывается с оптимальной кислотной областью устойчивости гетерополикомплексов, а является обычно более широкой.

Оптимальная кислотность экстракции гетерополикислот различными растворителями в различных изученных случаях очень варьирует: для фосфорномолибденовой кислоты в пределах 0,01—2,0 N сильной

кислоты в водной фазе^{16, 19, 58, 59, 66, 67, 108, 109, 117, 118, 130—133}, для мышьяково-молибденовой рН 1,0—1,3^{130, 134}, для кремнемолибденовой 0,25—6,0 N^{58, 67, 74, 108, 112, 114, 135}, для германомолибденовой 0,8—3,0 N¹⁰⁷, для фосфорнованадиево-молибденовой 0,4—1,6 N^{89, 90}, для фосфорнованадиево-вольфрамовой 0,3—0,8 N⁹⁵, для кремневанадиево-вольфрамовой 0,5—1,0 N¹³⁶, для германованадиево-молибденовой 3,6—5,4 N⁹⁷.

Если предположить, что органическим растворителем экстрагируется мономерная форма гетерополикислоты, а сама гетерополикислота диссоциирует на ионы только в водном растворе, то можно теоретически рассмотреть зависимость коэффициента распределения гетерополикислоты от концентрации ионов водорода в водной фазе⁶⁰.

Обозначив гетерополикислоту через H_nA , константу ее диссоциации через K_i , а константу распределения — через P , получаем:

$$K_i = \frac{[H^+][H_{n-i}A^{i-}]}{[H_{n-i+1}A^{-i+1}]} \quad \text{и} \quad P = \frac{[H_nA]_{\text{орг.}}}{[H_nA]_{\text{водн.}}} \quad (2)$$

$$\text{Коэффициент распределения } D = \frac{[H_nA]_{\text{орг.}}}{\sum_{i=0}^n [H_{n-i}A^{i-}]_{\text{водн.}}} \quad (3)$$

Полагая $i=p$ в (1) и используя (2), находим:

$$[H_{n-p}A^{-p}]_{\text{водн.}} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\prod_{i=1}^p K_i}{[H^+]_{\text{водн.}}^p} \cdot [H_nA]_{\text{орг.}} \quad (4)$$

После замены (4) в (3) окончательно получаем:

$$D = \frac{P}{1 + \sum_{p=1}^n \frac{\prod_{i=1}^p K_i}{[H^+]^p}} \quad (5)$$

При фиксированных значениях K_i и P (для данной гетерополикислоты) D является, таким образом, функцией $[H^+]$, т. е.

$$\lg D = f(\text{pH}) \quad (6)$$

Несмотря на то, что при выводе формулы (5) не учитывалось влияние ионной силы, взаимного растворения растворителей, температуры, полимеризации и других факторов, экспериментально наблюдаемое экстракционное поведение фосфорно- и кремнемолибденовой кислот укладывается в закономерности, предсказываемые на основании этой формулы⁶⁰.

Природа используемой кислоты не оказывает существенного влияния на экстракцию в случае фосфорномолибденовой¹¹⁷ и мышьяковолибденовой¹³⁷ кислот, но в случае кремнемолибденовой кислоты¹³⁵ оптимальная область кислотности экстракции различна для соляной, азотной или серной кислот. Еще более сильная зависимость экстракции от природы кислоты наблюдается для тройных гетерополикислот; например, фосфорнованадиевоольфрамная кислота экстрагируется метилэтилкетонem количественно из соляно- и сернокислой сред, неполностью — из азотнокислой среды и совершенно не экстрагируется из хлорнокислой среды⁹⁵.

4. Концентрация экстрагируемого соединения

При экстракции гетерополикислот органическими растворителями из относительно разбавленных водных растворов по мере повышения концентрации гетерополикислоты в водной фазе коэффициент распределения сначала увеличивается, а затем уменьшается^{119, 120}. Эти наблюдения можно объяснить, исходя из предположения, что органические растворители экстрагируют недиссоциированные мономерные формы гетерополикислот. Первоначальное увеличение коэффициента распределения, по-видимому, связано с постепенным подавлением диссоциации гетерополикислоты по мере повышения ее концентрации в водной фазе, а последующее его уменьшение — с усилением полимеризации этой же кислоты.

При сравнительно высокой концентрации гетерополикислоты (например фосфорномолибденовой кислоты) в водной фазе в результате экстракции (например, диэтиловым эфиром) образуется тяжелая маслянистая жидкость (насыщенный раствор гетерополикислоты в эфире), обычно находящаяся в равновесии в трехслойной системе с чистым

органическим растворителем (эфиром) и водой (или водным раствором минеральной кислоты) ^{6, 7, 14, 15}. Введение в эту трехслойную систему кристаллической гетерополиоксикислоты вызывает постепенное исчезновение жидкой эфирной фазы; дальнейшее прибавление твердой гетерополиоксикислоты приводит к смешению водной и эфиратной фазы и к образованию одной жидкой фазы в равновесии с твердой гетерополиоксикислотой, выделяющейся в виде гидрата с 14 молекулами воды ¹³.

5. Присутствие нейтральных солей (электролитов)

Нейтральные соли (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 и др.) в небольших концентрациях (1—3%) не оказывают на экстракцию гетерополиоксидов заметного влияния ¹³⁸. При умеренных концентрациях ($<1\text{ M}$) NaCl ⁶⁰, а также NaNO_3 ¹²⁰ уменьшают коэффициент распределения кремне- и фосфорномолибденовой кислот.

При больших концентрациях нейтральные соли повышают коэффициент распределения гетерополиоксидов, по-видимому, вследствие высаливающего эффекта ^{119, 120}. Солевой эффект зависит от pH водной фазы ^{60, 139}, но, по-видимому, не зависит от природы гетерополиоксикислоты. Последнее обстоятельство часто приводит к сглаживанию экстракции различных гетерополиоксидов в присутствии больших количеств солей; например, отношение коэффициентов распределения фосфорно- и кремнемолибденовых кислот (фактор разделения), вполне благоприятное для их разделения бутанолом в отсутствие солей ($10^2 : 10^{-2}$ при pH 2,5), значительно понижается при введении нейтральных солей ¹³⁹.

Механизм влияния нейтральных солей на экстракцию гетерополиоксидов в ряде случаев не совсем ясен. В этой связи можно вновь напомнить о том, что при экстракции фосфорномолибденовой кислоты этилацетатом в присутствии NaCl происходит частичное извлечение натрия вместе с гетерополиоксикислотой ¹¹⁷. Если учесть, что натрий в отсутствие фосфата с молибдатом (или в отсутствие молибдата с фосфатом) практически не экстрагируется ¹¹⁷, то здесь можно говорить об одном из случаев соэкстракции ¹⁴⁰.

Особое значение при рассмотрении экстракции молибденовых гетерополиоксидов имеет вопрос о влиянии избытка молибдата (натрия или аммония) на экстракцию. Результаты специальных исследований ^{60, 120} говорят о том, что уже при незначительной концентрации молибдата ($>0,1\text{ M}$) в водном растворе начинается уменьшение экстракции кремне- или фосфорномолибденовой кислот бутанолом. Этот факт нельзя объяснить только влиянием присутствия молибдата на кислотность водной фазы и через последнюю на экстракцию; очевидно, здесь накладывается влияние молибдата (натрия или аммония) как нейтральной соли.

6. Температура

Небольшие изменения температуры не оказывают на экстракцию гетерополиоксидов заметного влияния ^{21, 60, 70, 89, 141}. Однако при рассмотрении вопроса о влиянии температуры надо считаться с тем, что в водных растворах гетерополиоксидов могут существовать равновесия, сильно зависящие от температуры (наряду с pH). Так, например, для фосфорномолибденовой кислоты некоторые авторы ^{142–145} допускают существование в водном растворе равновесия между бесцветной и желтоокрашенной формами фосфорномолибденовой кислоты; это равновесие сильно зависит от температуры: при низкой темпера-

туре доминирует бесцветная, а при высокой температуре — желтая форма^{144, 145}. Недавние исследования показали, что органическими растворителями (изоамилацетатом) экстрагируется только желтая фосфорномолибденовая кислота¹⁴⁶; поэтому при низкой температуре ($<9^\circ$) — в области устойчивости бесцветной фосфорномолибденовой кислоты — экстракция идет крайне медленно, тогда как при высокой температуре ($>50^\circ$) вследствие быстрого образования желтой формы экстракция протекает почти мгновенно.

Аналогичные равновесия в водных растворах существуют и для других гетерополикислот. Очень интересное равновесие между α - и β -формами кремнемолибденовой кислоты, также зависящее от температуры^{147, 148}, с экстракционной точки зрения, к сожалению, не изучено; имеются лишь сведения о возможности стабилизации β -формы кремнемолибденовой кислоты посредством экстракции ее толуольным раствором тридециламина⁷⁴.

Несомненно существование равновесий для процессов восстановления гетерополикислот. На примере кремнемолибденовой кислоты можно заметить, что различные продукты восстановления одной и той же гетерополикислоты весьма чувствительны и специфичны к органическим растворителям¹²⁸. Так как равновесие с этими продуктами восстановления обычно сильно зависит от температуры, то уже небольшие колебания температуры в этом случае могут привести к резким изменениям экстракции.

VI. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

1. Экстракционное разделение элементов

Экстракция гетерополисоединений органическими растворителями служит ценным методом для разделения смесей, содержащих фосфор, мышьяк, кремний и германий. Принципиально такие разделения возможны для всех элементов, образующих гетерополисоединения.

Экстракционное разделение элементов в виде их гетерополисоединений основано на создании условий для избирательного отношения этих соединений к органическим растворителям. Последнее достигается посредством изменения кислотности водной фазы, подбора растворителей и их комбинаций, использования комплексообразующих веществ и т. д. Все эти случаи хорошо иллюстрируются тремя типичными примерами разделения смесей: схема 1 — $P + As + Si$ ¹⁷, схема 2 — $P + Si + As$ ¹³⁸ и схема 3 — $P + As + Si + Ge$ ¹⁰⁶ (в приводимых на стр. 1380 схемах разделения сплошными линиями обозначены водные фазы, а пунктирными — органические фазы).

Экстракция фосфорномолибденовой кислоты использована различными авторами для отделения фосфора от кремния (изобутанол^{67, 108}, диэтиловый эфир^{69, 138}, этилацетат^{68, 130, 149, 150}, бутилацетат¹⁵¹, изоамилацетат^{68, 105}, бутанол+хлороформ^{17, 58, 120}, бутанол+бензол^{80, 139}, изобутанол+хлороформ¹⁰⁶), фосфора от мышьяка (пентанол^{66, 152}, диэтиловый эфир¹³⁸, этилацетат¹⁵⁰, изоамилацетат¹⁰⁵, бутанол+хлороформ^{17, 62, 129, 137, 153, 154}, изобутанол+хлороформ¹⁰⁶, этилацетат+бутилацетат¹⁵⁵), фосфора от ванадия (этилацетат¹¹⁷, этилацетат+бутилацетат¹⁵⁵), фосфора от кальция и магния (бутанол+хлороформ¹⁵⁶), фосфоромолибдата от молибдата (изобутанол+диэтиловый эфир¹³²), фосфоромолибдата от фосфоротитаномолибдата (бутилацетат^{73, 98, 99}). Благодаря легкости экстракции фосфорномолибденовой кислоты, для нее нетрудно подо-

СХЕМА 1

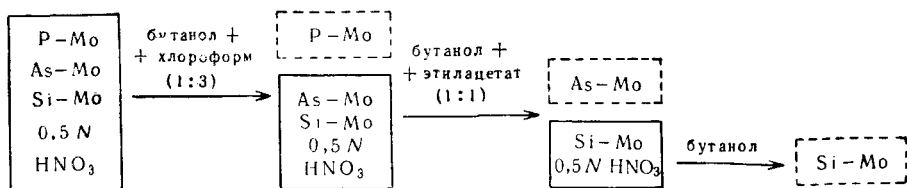


СХЕМА 2

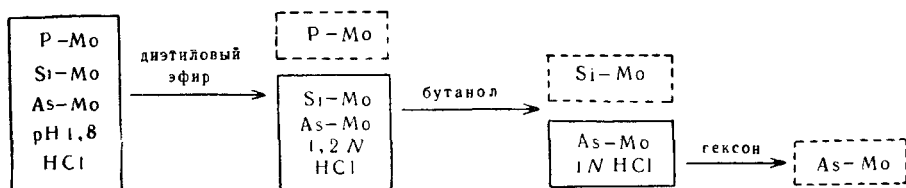
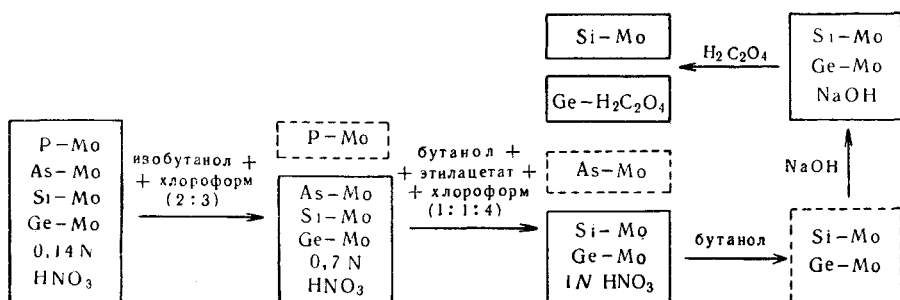


СХЕМА 3



брать эффективный и в то же время селективный растворитель; однако с практической точки зрения в этом случае удобнее пользоваться смесью бутанола с хлороформом или бензолом.

Экстракция мышьяковомолибденовой кислоты оказалась пригодной для отделения пятивалентного мышьяка от трехвалентного (изобутанол¹³⁴), мышьяка от кремния (изоамилацетат+этанол¹⁰⁵, бутанол+этилацетат¹⁷, бутанол+этилацетат+хлороформ¹⁰⁶), мышьяка от германия (бутанол+этилацетат+хлороформ¹⁰⁶); экстракция кремнемолибденовой кислоты для отделения кремния от мышьяка (бутанол¹³⁸, бутанол+хлороформ¹⁵³, бутанол+этилацетат¹⁵³), кремния от фосфора (изобутанол^{67, 108}), кремнемолибдата от молибдата (пентанол+диэтиловый эфир¹³⁶); экстракция германомолибденовой кислоты для отделения германия от мышьяка (изопентанол^{82, 107}, бутанол+этилацетат^{82, 107}); экстракция фосфорнониобиевомолибденовой кислоты для отделения ниобия от титана и тантала (бутанол¹⁰¹); экстракция фосфортитано-молибденовой кислоты для отделения титана от хрома, меди, никеля, кобальта, марганца, железа, алюминия, свинца, тантала и гафния (пентанол+циклогексанол⁷³).

2. Экстракционно-фотометрическое определение элементов

Экстракционно-фотометрическим методом в виде невосстановленных и восстановленных гетерополисоединений определяются фосфор, кремний, мышьяк, ванадий и германий; можно определить также молибден,

титан, церий, торий, цирконий, ниобий и др. Главными преимуществами экстракционного метода перед безэкстракционным в данном случае являются высокая чувствительность и избирательность, а также легкость освобождения от мешающих веществ.

Высокая чувствительность экстракционно-фотометрического определения элементов в виде гетерополисоединений достигается (помимо общеизвестных причин, связанных с экстракцией) также некоторыми своеобразными путями.

Одним из таких путей является использование для фотометрирования продуктов разложения гетерополисоединений, обладающих интенсивным светопоглощением в УФ области спектра; предварительное отделение гетерополисоединений от избытка аналитического реагента, тождественного с продуктами разложения, осуществляется экстракцией. Чувствительность определения, например, фосфора¹³² и кремния¹³⁶ таким приемом характеризуется молярными коэффициентами поглощения, равными 57 400 и 59 000 соответственно.

В другом оригинальном приеме также избегается непосредственное фотометрирование самого гетерополикомплекса; вместо этого после экстракционного отделения гетерополикомплекса от избытка реагента фотометрируется один из его компонентов, для которого имеются чувствительные аналитические реакции. Например, чувствительность определения фосфора посредством фотометрирования молибдена из фосфорномолибденовой кислоты по роданидной реакции выражается молярным коэффициентом поглощения, равным 185 000 (в пересчете на фосфат)¹¹⁸.

Исключительно высокая чувствительность достигается при определении элементов фотометрированием их в виде солей соответствующих гетерополиоксидов с органическими основаниями, экстрагируемых даже инертными растворителями (типа бензола и хлороформа). Кремний, например, определяется с чувствительностью до 1 μ /л (в пересчете на SiO_2) в виде синего полиоксиэтиленлауриламкремнемолибдата, экстрагированного хлороформом^{57, 75}; чувствительность экстракционно-фотометрического определения фосфора в виде сафранинфосфоромлибдата¹⁵⁷ характеризуется молярным коэффициентом поглощения 190 000.

Весьма важным обстоятельством при экстракционно-фотометрическом определении элементов в виде гетерополисоединений является легкость устранения мешающего влияния избытка реагента (например, молибдата при использовании молибденовых гетерополиоксидов). Неэкстрагируемость восстановленного изополимолибдата в условиях аналитического применения гетерополисоединений общеизвестна и убедительно доказана многочисленными экспериментами. Относительно экстрагируемости восстановленного изополимолибдата имеются противоречивые данные, но то, что путем изменения условий можно добиться полного подавления экстракции и этой формы молибдата, не вызывает сомнений. Избавление от избытка молибдата во многом предопределяет, по известным причинам, получение надежных, воспроизводимых результатов определения благодаря понижению величины холостой пробы и открывает новые возможности повышения чувствительности анализа.

Любопытные возможности экстракции при фотометрических определениях элементов в виде гетерополисоединений имеются относительно стабилизации нужных аналитических форм. Например, главные затруднения и ошибки при определении кремния в виде β -кремнемолибденовой кислоты связаны с неустойчивостью этой формы кремнемолибденовой кислоты в водном растворе и постепенным переходом ее в более устойчивую α -форму; экстракция β -кремнемолибденовой кислоты органиче-

скими растворителями в значительной степени облегчает эту проблему, так как β -форма стабилизируется в органическом растворителе⁷⁴.

При экстракционно-фотометрическом определении фосфора в качестве растворителя чаще всего используется *n*-бутанол или изобутанол. Бутанольная экстракция фосфора в виде фосфорномолибденовой кислоты с последующим восстановлением и фотометрированием последней в органической фазе с успехом применена для определения фосфора в биологических материалах^{19, 56, 132, 158–161}, природных водах^{21, 61, 162–167}, растительных материалах^{104, 141}, сталях^{109, 168}, алюминиевых сплавах^{169, 170}, ванадии¹⁷¹, технических продуктах¹⁰⁸, железных рудах¹⁶⁸, газолине¹⁷², искусственных смесях⁶⁷; фотометрирование бутанольного экстракта фосфорномолибденовой кислоты без ее предварительного восстановления пригодно для определения фосфора в биологических материалах¹⁷³.

Замена бутанола другими спиртами не дает принципиальных преимуществ, хотя некоторые авторы отмечают повышение чувствительности определения фосфора при экстракции изопентанолом^{174, 175} или *n*-гексанолом¹⁷⁶, лучшее разделение слоев при работе с пентанолом⁶⁶, меньшую экстракцию изополимолибдата *n*-октанолом⁶⁴ и изопентанолом¹¹⁵ и большую доступность изопентанола¹⁷⁷ по сравнению с бутанолом.

Значительно лучшими экстракционными свойствами по сравнению с бутанолом обладают смеси *n*-бутанола с хлороформом^{17, 22, 58, 110, 118, 120, 154, 178–180}, изобутанола с хлороформом^{106, 181} и особенно изобутанола с бензолом^{60, 63, 133, 139, 182–186}. Смесь изобутанола с бензолом всегда составляет с отношением компонентов 1:1; состав смесей бутанола с хлороформом, используемых в различных случаях, сильно варьирует (от 1:1 до 1:10), однако, по мнению большинства авторов, оптимальным следует считать отношение бутанол:хлороформ $\sim 1:3$.

Для экстракции фосфорномолибденовой кислоты при фотометрическом определении фосфора кроме указанных растворителей пригодны также диэтиловый эфир^{55, 138, 187–197}, этилацетат^{117, 130, 149}, бутилацетат^{59, 198}, изопропилацетат¹⁹⁹, изоамилацетат^{146, 200, 201}, метилизобутилкетон¹¹¹, смеси бутанола с диэтиловым эфиром (1:1)²⁰² и этилацетата с бутилацетатом (7:3)^{203, 204}.

Бутанол является наиболее обычным растворителем и для экстракции мышьяково- и кремнемолибденовой кислот при фотометрическом определении мышьяка^{129, 134, 137, 153} и кремния^{17, 58, 67, 106, 108, 117, 138, 179}. Однако лучшими экстрагентами (особенно в отношении избирательности) являются: для мышьяковомолибденовой кислоты метилизобутилкетон (гексон)^{113, 138}, смеси бутанола с этилацетатом (1:1)^{17, 107, 154, 171, 179}, изоамилацетата с этанолом (5:1)¹⁰⁵, бутанола с этилацетатом и хлороформом (1:1:4)¹⁰⁶; для кремнемолибденовой кислоты *n*-пентанол^{205, 206}, изопентанол^{135, 207} и метилизобутилкетон¹¹².

Для экстракционно-фотометрического определения германия в виде германомолибденовой кислоты пригодны бутанол¹⁰⁶, изопентанол^{82, 107} и смесь бутанола с этилацетатом (1:1)^{82, 107}.

Экстракция восстановленных форм гетерополиоксидов в фотометрическом анализе используется мало. Описаны лишь определение фосфора с экстракцией в виде восстановленной фосфорномолибденовой кислоты (*n*-бутанол^{56, 208}, изобутанол^{20, 209}; изопентанол¹¹⁵, диэтиловый эфир^{16, 69, 210}, метилизобутилкетон²¹¹, ацетофенон⁷⁰, смесь изопентанола с диэтиловым эфиром¹⁷⁵), определение мышьяка с экстракцией в виде восстановленной мышьяковомолибденовой кислоты (изопентанол^{212–214}, смесь изопентанола с диэтиловым эфиром²¹⁵), определение кремния

с экстракцией в виде восстановленной кремнемолибденовой кислоты (изопентанол^{207, 216}).

В последнее время при фотометрическом определении различных элементов с успехом применяют экстракцию тройных гетерополикислот. Так, например, экстрагируя фосфорнованадиево-молибденовую, фосфорнованадиево-вольфрамовую, фосфорнотитаномолибденовую, фосфорнониобиево-молибденовую и германованадиево-молибденовую кислоты определяют соответственно фосфор^{84, 86-93}, ванадий^{71, 94, 95}, титан^{73, 98, 99}, ниобий¹⁰¹ и германий⁹⁷.

3. Другие случаи применения экстракции гетерополисоединений

Кроме фотометрических методов экстракцию гетерополисоединений можно сочетать и с другими методами: гравиметрическим¹⁵⁰, титриметрическим¹⁵⁵, спектральным²¹⁷, радиометрическим^{62, 218, 219}.

Для определения сравнительно больших количеств фосфора^{12, 65, 220, 221} и мышьяка²²² некоторые авторы применяли метод, основанный на измерении объема маслянистого слоя, получаемого в результате экстракции гетерополикислот диэтиловым эфиром.

Экстракция гетерополикислот лежит также в основе высокочувствительного и избирательного открытия фосфата^{14, 223}, арсената^{14, 223, 224}, германата²²⁴, ванадия²²⁵ и молибдена²²⁵.

В заключение следует кратко упомянуть о других (кроме аналитического) применениях экстракции гетерополикислот. Общеизвестно препаративное значение экстракции гетерополисоединений; вопросы применения экстракции для получения гетерополикислот изложены в монографии по гетерополисоединениям⁴.

Экстракционный метод с успехом применяется для изучения процессов образования и восстановления гетерополикомплексов^{110, 128, 142, 146}, для изучения их состава^{72, 96}, окислительно-восстановительных свойств²²⁶ и др.^{177, 183, 212, 227}.

Дальнейшее изучение экстракционного поведения гетерополисоединений несомненно будет способствовать исследованию строения и характера связи в молекулах гетерополикомплексов, а также расширит области их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Даймонд, Д. Г. Так, Экстракция неорганических соединений. Перев. с англ., М., Госатомиздат, 1960, стр. 80.
2. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер, Экстракция в аналитической химии. Перев. с англ., Л., Госхимиздат, 1960, стр. 148.
3. M. G. Mellon, Proc. Sympos. Heteropoly Anions (New York, 1956), New York, 1956, стр. 35.
4. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения, М., Госхимиздат, 1962.
5. I. Lindqvist, см.³, стр. 20.
6. C. Marignac, Ann. chim. phys., 3, 5 (1864).
7. F. Parmentier, C. r., 104, 686 (1887).
8. М. Н. Соболев, ЖРФХО, 28, 186 (1896); Ztschr. anorg. Chem., 12, 16 (1896).
9. E. Drechsel, Chem. Ber., 20, 1452 (1887).
10. A. G. Scroggie, J. Am. Chem. Soc., 51, 1057 (1929).
11. A. Rosenheim, J. Jaenicke, Ztschr. anorg. Chem., 100, 304 (1917).
12. Н. Сораух, C. r., 173, 656 (1921).
13. P. Souchay, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 42, 61 (1945).
14. G. Denigès, C. r., 171, 802 (1920).
15. W. A. Jacobs, J. Biol. Chem., 12, 429 (1912).
16. С. Б. Шнеерсон, Зав. лаб., 3, 21 (1934).
17. Р. И. Алексеев, Там же, 11, 122 (1945).

18. J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. London*, **144**, 75 (1934).
19. I. Berenblum, E. Chain, *Biochem. J.*, **32**, 295 (1938).
20. R. J. L. Allen, Там же, **34**, 858 (1940).
21. C. M. Proctor, D. W. Hood, *Analyt. Chem.*, **24**, 2016 (1952); *J. Marine Res.*, **13**, 122 (1954).
22. C. Wadelin, M. G. Mellon, *Analyt. Chem.*, **25**, 1668 (1953).
23. P. Souchay, *Polyanions et polycations*, P. Gauthier—Villars, 1963.
24. M. Jean, *Chim. analyt.*, **37**, 125, 163 (1955).
25. L. C. W. Baker, *Climax Molybdenum Company, Bulletin Cdb—12*, N. Y., 1956.
26. L. Malaprade, В кн.: P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome 14, P. Masson et C^{ie}, 1959, стр. 903.
27. Г. Джонассен, С. Киршнер, В кн. *Химия координационных соединений*, М., ИЛ, 1960, стр. 399.
28. Ван Везер, *Фосфор и его соединения*, Часть 1, М., ИЛ, 1962, стр. 427.
29. M. Jean, *Chim. analyt.*, **44**, 195, 243 (1962).
30. В. И. Кузнецов, *Усп. химии*, **23**, 654 (1954).
31. Ф. Г. Жаровский, *Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии*, **4**, 138 (1956).
32. T. S. West, *Metallurgia*, **53**, 103 (1956).
33. И. П. Алимарин, В. Н. Полянский, Сб. тр. Моск. вец. металлург. ин-та, 1957, № 2, 187; *Научн. тр. Моск. пед. ин-та*, 1957, № 5—6, 229.
34. G. H. Morrison, H. Freiser, *Analyt. Chem.*, **30**, 632 (1958).
35. А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, *Зав. лаб.*, **25**, 42 (1959).
36. W. E. Clarke, *J. Res. and Developm. B. C. I. R. A.*, **7**, 813 (1959).
37. G. H. Morrison, H. Freiser, *Analyt. Chem.*, **32**, 37 (1960).
38. G. H. Morrison, H. Freiser, Там же, **34**, 64 (1962).
39. А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, *Зав. лаб.*, **28**, 1287 (1962).
40. T. Ishimori, K. Kimura, *Japan Analyst*, **11**, 85 (1962).
41. А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, *Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР*, **14**, 218 (1963).
42. В. А. Назаренко, Там же, **14**, 3 (1963).
43. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, *Колориметрический анализ*, М.—Л., Госхимиздат, 1951, стр. 247.
44. B. Lange, *Kolorimetrische Analyse*, Weinheim, Chemie, 1956, стр. 302, 308.
45. F. D. Snell, C. T. Snell, C. A. Snell, *Colorimetric methods of analysis*, Vol. IIA, N. Y., Van Nostrand, 1959, стр. 548, 570.
46. G. Charlot, *Dosagés colorimétriques des éléments, minéraux*, Paris, Masson et C^{ie}, 1961, стр. 289, 317.
47. R. Klement, В кн. *Handbuch der analytischen Chemie*, Teil 3, Band 5, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer, 1953, стр. 1.
48. A. M. G. Macdonald, *Industr. Chemist.*, **36**, 88, 134 (1960).
49. W. Rieman III, J. Beukenkamp, В кн.: *Treatise on analytical chemistry*, Part 2, Vol. 5, New York—London, Interscience, 1962, стр. 315.
50. P. Maggi, *Corriere farmac.*, **17**, 584 (1962).
51. Д. Ф. Болц, Ч. Г. Льюк, В кн. *Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов*, М., ИЛ, 1963, стр. 9.
52. I. Iwasaki, *Japan Analyst*, **9**, 184 (1960).
53. H. R. Shell, В кн. *Treatise on analytical chemistry*, Part 2, Vol. 2; New York—London, Interscience, 1962, стр. 107.
54. Г. В. Поттер, В кн. *Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов*, М., ИЛ, 1963, стр. 34.
55. Б. А. Генерозов, М. А. Грамолина, *Зав. лаб.*, **17**, 1043 (1951).
56. J. L. Delsal, H. Manhour, *Bull. Soc. chim. biol.*, **37**, 1041 (1955).
57. W. Sonnenschein, *Ztschr. analyt. Chem.*, **168**, 18 (1959).
58. M. Lheareux, J. Cornil, *Ind. chim. belge*, **24**, 634 (1959).
59. M. Ishibashi, M. Tabushi, *Japan Analyst*, **8**, 588 (1959).
60. L. H. Andersson, *Acta chem. scand.*, **13**, 1743 (1959).
61. В. Г. Давко, А. Д. Семенов, *Гидрохим. материалы*, **29**, 219 (1959).
62. H. H. Ross, R. B. Hahn, *Talanta*, **7**, 276 (1961).
63. J. B. Martin, D. M. Doty, *Analyt. Chem.*, **21**, 965 (1949).
64. F. L. Schaffer, J. Fong, P. L. Kirk, Там же, **25**, 343 (1953).
65. H. Saint-Chamant, R. Vigier, *Bull. Soc. chim. France*, **20**, 344 (1953).
66. H. Goto, Y. Kakita, *Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ.*, **A7**, 294 (1955).
67. E. Ruf, *Ztschr. analyt. Chem.*, **151**, 169 (1956).
68. J. Paul, W. F. R. Pover, *Analyt. chim. acta*, **22**, 185 (1960).
69. J. Paul, Там же, **23**, 178 (1960).
70. M. Miyamoto, *Japan Analyst*, **12**, 32 (1963).
71. D. G. Biechler, D. E. Jordan, W. D. Leslie, *Analyt. Chem.*, **35**, 1685 (1963).
72. N. Yoza, S. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 33 (1964).
73. Ю. Ф. Шкаравский, *Ж. аналит. химии*, **19**, 320 (1964).

74. H. N. Wilson, J. M. Skinner, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **79**, 574 (1960).
75. K. Sono, H. Watanabe, Y. Mitsukami, *Japan Analyst*, **12**, 352 (1963).
76. С. А. Гаврилова, Кандидатская диссертация, МГУ, М., 1958.
77. Ю. Ф. Шкаревский, *Укр. хим. ж.*, **29**, 356 (1963).
78. Е. Н. Семеновская, Кандидатская диссертация, МГУ, М., 1963.
79. H. Wu, *J. Biol. Chem.*, **43**, 189 (1920).
80. W. Fischer, W. Dietz, K. Brünner, H. Grieneisen, *Angew. Chem.*, **49**, 719 (1936).
81. Р. К. Моторкина, Кандидатская диссертация, МГУ, М., 1955.
82. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, *Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР*, **8**, 100 (1958).
83. Н. В. Максимова, М. Т. Козловский, *Ж. аналит. химии*, **2**, 353 (1947).
84. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, *Chemist-Analyst*, **40**, 33 (1951).
85. Ф. Г. Жаровский, *Укр. хим. ж.*, **18**, 553 (1952).
86. U. T. Hill, *Analyt. Chem.*, **26**, 425 (1954).
87. L. Berak, *Hutnické listy*, **9**, 672 (1954).
88. W. T. Elwell, H. N. Wilson, *Mikrochim. acta*, 1955, № 5—6, 1097; *Analyt. Chem.*, **28**, 140 (1956); *Analyst*, **81**, 136 (1956).
89. H. Kitagawa, N. Shibata, *J. Japan Inst. Metals*, **23**, 215 (1959).
90. H. Kitagawa, N. Shibata, *Japan Analyst*, **8**, 302 (1959).
91. E. Booth, *Rept. Atomic Energy Res. Establ.*, 1959, № AM7.
92. E. Booth, A. Parker, Там же, 1959, № AM4.
93. T. Fujunuki, *Japan Analyst*, **11**, 124 (1962).
94. В. Г. Щербakov, Р. М. Вейцман, *Зав. лаб.*, **20**, 663 (1954).
95. H. Kitagawa, N. Shibata, *Japan Analyst*, **7**, 624 (1958).
96. E. Vandalen, M. G. Mellon, *Analyt. Chem.*, **36**, 1068 (1964).
97. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, *Ж. аналит. химии*, **11**, 698 (1956).
98. Ю. Ф. Шкаравский, *Зав. лаб.*, **28**, 265 (1962).
99. Ю. Ф. Шкаравский, *Ж. аналит. химии*, **19**, 514 (1964).
100. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, *Ж. неорг. химии*, **7**, 1565 (1962).
101. Ю. Ф. Шкаравский, *Ж. аналит. химии*, **18**, 196 (1963).
102. Ку Тхань Лонг, Ф. П. Судаков, З. Ф. Шахова, *Ж. аналит. химии*, **19**, 968 (1964).
103. И. П. Алимарин, З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, *ДАН*, **106**, 61 (1956).
104. W. A. Pons, J. D. Guthrie, *Industr. and Engng Chem. Analyt. Ed.*, **18**, 184 (1946).
105. M. A. DeSesa, L. B. Rogers, *Analyt. Chem.*, **26**, 1381 (1954).
106. T. Kiba, M. Ura, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, **76**, 520 (1955).
107. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, В сб. *Методы анализа редких и цветных металлов*, М., МГУ, 1956, стр. 47.
108. E. Ruf, *Ztschr. analyt. Chem.*, **161**, 1 (1958).
109. C. H. Lueck, D. F. Boltz, *Analyt. Chem.*, **28**, 1168 (1956).
110. R. P. A. Sims, *Analyst*, **86**, 584 (1961).
111. D. Ishii, T. Takeuchi, *Japan Analyst*, **10**, 1391 (1961).
112. D. Ishii, T. Takeuchi, Там же, **10**, 1394 (1961).
113. D. Ishii, T. Takeuchi, Там же, **11**, 118 (1962).
114. F. H. Harrison, *Metallurgia*, **66**, 300 (1962).
115. J. T. McAloren, G. F. Reynolds, *Talanta*, **10**, 145 (1963).
116. Tables of spectrophotometric absorption data of compounds used for the colorimetric determination of elements, London, Butterworth, 1963.
117. W. Fischer, R. Paul, H. J. Abendroth, *Analyt. chim. acta*, **13**, 38 (1955).
118. K. Sugawara, S. Kanamori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 258 (1961).
119. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, *Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.*, **2**, 157 (1959).
120. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаревский, Там же, **3**, 370 (1961).
121. M. Kerker, D. Lee, A. Chou, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1539 (1958).
122. J. B. Mullin, J. P. Riley, *Analyt. chim. acta*, **12**, 162 (1955).
123. N. V. Sidgwick, *Chemical elements and their compounds*. Vol. 2, Oxford, Univ. Press, 1950, стр. 1046.
124. Ю. А. Золотов, И. П. Алимарин, *ДАН*, **136**, 603 (1960).
125. Ю. А. Золотов, *Усп. химии*, **32**, 220 (1963).
126. К. В. Троицкий, Там же, **32**, 239 (1963).
127. F. L. Moore, *Liquid-liquid extraction with high-molecularweight amines*, NAS-NS 3101, Washington, Office of Technical Services, 1960.
128. P. Souchay, R. Massart, *C. r.*, **253**, 1699 (1961).
129. C. Wadelin, M. G. Mellon, *Analyst*, **46**, 708 (1952).
130. J. Huré, Th. Ortis, *Bull. Soc. chim. France*, **16**, 834 (1949).
131. N. S. Ging, *Analyt. Chem.*, **28**, 1330 (1956).

132. C. H. Lueck, D. F. Boltz, *Analyt. chem.*, **30**, 183 (1958).
133. E. Q. Laws, D. J. Webley, *Analyst*, **86**, 249 (1961).
134. M. Daniels, Там же, **82**, 133 (1957).
135. M. Miyamoto, *Japan Analyst*, **10**, 433 (1961).
136. L. Trudell, D. F. Boltz, *Analyt. Chem.*, **35**, 2122 (1963).
137. J. Kinnunen, B. Merikanto, *Chemist-Analyst*, **42**, 88 (1953).
138. W. S. Clabaugh, A. Jackson, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **62**, 201 (1959); *Chem. Rundschau*, **12**, 479 (1959).
139. L. H. Andersson, *Arkiv kemi*, **19**, 257 (1962).
140. И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, Н. В. Шахова, Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, **14**, 24 (1963).
141. C. P. Sideris, *Industr. and Engng Chem. Analyt. Ed.*, **14**, 762 (1942).
142. J. Berenblum, E. Chain, *Biochem. J.*, **32**, 286 (1938).
143. И. П. Алимарин, В. С. Зверев, Тр. Ин-та прикл. минер., 1934, № 63; *Mikrochemie*, **22**, 89 (1937).
144. C. Ferrari, *Gazz. chim. ital.*, **81**, 795 (1951).
145. C. Ferrari, *Mikrochim. acta*, **1956**, № 1—3, 551.
146. W. J. Kirsten, M. E. Carlson, *Microchem. J.*, **4**, 3 (1960).
147. J. D. H. Strickland, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 862 (1952).
148. I. R. Morrison, A. L. Wilson, *Analyst*, **88**, 88 (1963).
149. K. Stoll, *Ztschr. analyt. Chem.*, **112**, 81 (1938).
150. B. Wurzschnitt, W. Schuhknecht, *Angew. Chem.*, **52**, 711 (1939).
151. T. Kato, Y. Okinaka, K. Oizumi, *Technol. Repts. Univ. Tōhoku*, **15**, 70 (1950).
152. A. Tominaga, S. Watanabe, *Japan Analyst*, **5**, 495 (1956).
153. D. J. Lisk, *Agric. and Food Chem.*, **8**, 121 (1960).
154. S. Yokosuka, *Japan Analyst*, **5**, 395 (1956).
155. K. Aiba, Там же, **8**, 436 (1959).
156. R. E. Collier, *Chemist-Analyst*, **43**, 41 (1954).
157. L. Ducret, M. Drouillas, *Analyt. Chem. acta*, **21**, 86 (1959).
158. P. L. Kirk, M. Danielson, Там же, **20**, 1122 (1948).
159. A. H. Ennor, L. A. Stocken, *Austral. J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, **28**, 647 (1950).
160. J. L. Peel, B. C. Loughman, *Biochem. J.*, **65**, 709 (1957).
161. L. T. Pietra, M. T. Cuzzoni, *Farmaco. Ed. prat.*, **17**, 338 (1962).
162. В. Г. Дацко, А. Д. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 357.
163. J. Heron, *Limnol. and Oceanogr.*, **6**, 338 (1961).
164. А. Д. Семенов, И. М. Семенова, В. Г. Дацко, В сб. Современные методы анализа природных вод, М., АН СССР, 1962, стр. 110.
165. В. Г. Дацко, А. Д. Семенов, Там же, стр. 112.
166. P. G. W. Jones, C. P. Spencer, *J. Marine Biol. Assoc. U. K.*, **43**, 251 (1963).
167. A. Henriksen, *Analyst*, **88**, 898 (1963).
168. G. Picasso, *Metallurgia ital.*, **52**, 358 (1960).
169. Z. Večeřa, B. Bieber, *Hutnické listy*, **14**, 56 (1959).
170. M. L. Davey, *Metallurgia*, **65**, 151 (1962).
171. В. В. Степин, А. М. Плисс, Е. В. Силаева, Бюлл. научно-техн. информ. Уральск. н.-н. ин-та черн. мет., **1958**, № 4, 103.
172. E. R. Fett, G. Matsuyama, *Chemist-Analyst*, **47**, 32 (1958).
173. J. L. Delsal, H. Manhouri, *Bull. Soc. chim. biol.*, **40**, 1169 (1958).
174. Н. Я. Тарасов, Т. Г. Богданов, Ф. Г. Слюсарева, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии, **4**, 104 (1956).
175. S. Komatsu, Y. Iwakuma, *J. Soc. Chem. Japan. Pure Chem. Sect.*, **80**, 881 (1959).
176. I. Heron, *Limnol. and Oceanogr.*, **7**, 316 (1962).
177. C. Rainbow, *Nature*, **157**, 268 (1946).
178. P. В. Мервель, *Зав. лаб.*, **11**, 135 (1945).
179. Н. А. Филиппова, Л. И. Кузнецова, Там же, **16**, 536 (1950).
180. Ф. Г. Жаровский, А. П. Костышина, *Укр. хим. ж.*, **19**, 201 (1953).
181. M. Uga, *Japan Analyst*, **7**, 420 (1958).
182. H. Weil-Malherbe, *Biochem. J.*, **55**, 741 (1953).
183. K. Field, E. Q. Laws, *Analyst*, **82**, 667 (1957).
184. E. Q. Laws, D. J. Webley, Там же, **84**, 28 (1959).
185. D. Caverly, P. S. Hall, Там же, **86**, 478 (1961).
186. K. K. Tewari, P. S. Krishnan, *Analyt. chim. acta*, **27**, 111 (1960).
187. И. Ф. Дрозд, *Новости техники*, **1936**, № 44, 28.
188. Л. Д. Раскин, *Зав. лаб.*, **5**, 267 (1936).
189. Л. Д. Раскин, Д. Т. Мирошниченко, М. М. Бондаренко, Там же, **7**, 860 (1938).
190. Н. Д. Иванова, С. И. Малов, Там же, **12**, 246 (1946).

191. К. А. Матвеева, Там же, **13**, 1136 (1947).
192. Е. Ф. Пенькова, А. М. Дмитриева, П. Я. Яковлев, Там же, **16**, 744 (1950).
193. Н. Я. Тарасов, П. В. Мошковский, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии, **4**, 98 (1956).
194. В. Г. Горюшина, Е. Я. Бирюкова-Гайлис, Зав. лаб., **24**, 402 (1958).
195. А. А. Федоров, Сб. Центр. н.-и. ин-та черной металлургии, **1960**, № 19, 22.
196. А. А. Федоров, Ф. В. Линкова, Зав. лаб., **26**, 535 (1960).
197. Л. А. Солдатова, Л. Б. Кристалева, Тр. Томского ун-та, **157**, 279 (1963).
198. A. Yoda, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect., **80**, 488 (1959).
199. B. E. Wahler, A. Wollenberger, Biochem. Ztschr., **329**, 508 (1958).
200. W. J. Kirsten, Ztschr. analyt. Chem., **181**, 1 (1961).
201. E. Debal, Chim. analyt., **45**, 66 (1963).
202. Б. М. Добкина, А. Л. Херсонская, Зав. лаб., **20**, 914 (1954).
203. S. Yasutomi, M. Ihida, Y. Takano, J. Iron and Steel Inst., Japan, **46**, 1071 (1960).
204. S. Gregorczyk, Hutnik, **29**, 369 (1962).
205. S. Yokosuka, Japan Analyst, **5**, 285 (1956).
206. J. Minczewski, J. Chwastowska, Chem. analit., **6**, 715 (1961).
207. В. А. Назаренко, Г. В. Флянтикова, Зав. лаб., **24**, 663 (1958).
208. H. Namiki, Japan Analyst, **10**, 945 (1961).
209. K. Stephens, Limnol. and Oceanogr., **8**, 361 (1963).
210. Ф. К. Герке, З. И. Кардакова, Зав. лаб., **4**, 1343 (1935).
211. D. N. Rhodes, Nature, **176**, 215 (1955).
212. В. А. Назаренко, Г. И. Бык, Укр. хим. ж., **22**, 234 (1956).
213. В. А. Назаренко, Г. В. Флянтикова, Н. В. Лебедева, Зав. лаб., **23**, 891 (1957).
214. Л. И. Максая, А. А. Силаева, Сб. тр. Всес. н.-и. горнометаллург. ин-та цветн. металлов, **1962**, № 7, 345.
215. Л. Б. Кристалева, П. В. Кристалев, Тр. Комис. по аналит. химии, АН СССР, **14**, 279 (1963).
216. L. Sassi, Arch. Inst. Pasteur Tunis, **32**, 283 (1955).
217. I. Orsag, Pichery, 19 Congr. G. A. M. S. (Paris, 1956). Méru (Oise), 1958, 85.
218. В. Г. Щербakov, Ю. Н. Юркевич, Г. Г. Беспроскурнов, Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та твердых сплавов, **1960**, № 3, 44.
219. W. B. Silker, Analyt. Chem., **28**, 1782 (1956).
220. J. Daric, Bull. Soc. chim. France, **35**, 409 (1924).
221. Ch. Bănăteanu, A. Serbănescu, E. Vrăbiescu, Lucrarile Inst. petrol. si gaze Bucuresti, **3**, 345 (1957).
222. M. Poussiques, Ann. chim. analyt., **5**, 263 (1923).
223. A. Dyfverman, R. Bonnichsen, Analyt. chem. acta, **23**, 491 (1960).
224. G. Tölg, Ztschr. analyt. chem., **190**, 161 (1962).
225. Ф. Г. Жаровский, Укр. хим. ж., **18**, 553 (1952).
226. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, ЖОХ, **26**, 2663 (1956).
227. В. И. Кузнецов, П. Д. Титов, ДАН, **131**, 840 (1960).