

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

Zr Hf

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЦИРКОНИЯ и ГАФНИЯ

С. В. Елинсон, К. И. Петров

78598  
10235



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Москва 1965



Серия: «Аналитическая химия элементов»

Главный редактор  
академик А. П. Виноградов

Редакционная коллегия:

*И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. И. Бусев, А. П. Виноградов,  
А. Н. Ермаков, В. И. Кузнецов, П. Н. Палей, Д. И. Рябчиков,  
И. В. Тананав, Ю. А. Черников*

Редактор тома «Аналитическая химия циркония и гафния»  
*А. И. Бусев*

Адрес редколлегии:

Москва, В-334, Воробьевское шоссе, 47а  
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

## ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР осуществляет издание серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобного рода издании давно назрела. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом, возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», — которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элементов и их соединений. Затем рассматриваются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических методов. Методы, как физические, так и физико-химические и химические, излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализов сырья, далее — типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов определения так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей. Монографии содержат обширную библиографию, доведенную до последних лет; они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и

студентов химических высших учебных заведений. К составлению монографии привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии аналитической химии элементов будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию и гафнию; готовятся к печати монографии по аналитической химии кобальта, никеля и бериллия.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Для современной техники характерно применение многих редких металлов, в том числе циркония и гафния. Цирконий обладает малым поперечником захвата тепловых нейтронов и, кроме того, замечательными антикоррозионными и механическими свойствами. Такое благоприятное сочетание физических и химических свойств открывает пути к широкому применению циркония в атомной энергетике, металлургии и т. д.

Контроль многочисленных процессов переработки цирконийсодержащего сырья, разделения циркония и гафния, получения циркония высокой чистоты и сплавов на основе циркония и гафния вызвал интенсивное развитие аналитической химии этих элементов.

Накопленный, в особенности в последние годы, обширный фактический материал по аналитической химии циркония и гафния не был систематизирован. В настоящей монографии сделана попытка восполнить существующий пробел. При написании монографии были не только систематизированы накопленные сведения, но и обобщен многолетний опыт авторов.

Из большого числа аналитических химических и физических методов подробно и детально описаны наиболее надежные и проверенные методы для циркония и гафния. Введение и первая глава посвящены физико-химическим свойствам и состоянию циркония и гафния в растворах.

При составлении монографии использована отечественная и зарубежная литература до начала 1963 г.

Главы I—V написаны С. В. Елинсоном; глава VII — К. И. Петровым, введение и главы VI и VIII — обоими авторами.

Авторы выражают благодарность профессору А. И. Бусеву и профессору Л. В. Липису за ценные замечания при обсуждении рукописи, а также рецензентам профессору В. И. Кузнецову и А. Н. Ермакову.

*С. Елинсон, К. Петров*

## ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и гафний — химические элементы подгруппы титана IV группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер циркония 40, а гафния 72.

Цирконий был открыт в 1789 г. Клапротом, который выделил двуокись циркония из минерала циркона. В свободном виде цирконий получен впервые в 1824 г. Берцелиусом при восстановлении фторцирконата калия натрием. Только в 1925 г. Ван Аркелю и Де Буру методом термической диссоциации удалось получить компактный высокочистый цирконий. Чистый цирконий обладает рядом ценных физических и химических свойств. Цирконий имеет малое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, характеризуется замечательными антикоррозионными и механическими свойствами, а поэтому широко применяется в атомной технике, химическом машиностроении, металлургии. Производство циркония в последние годы бурно развивается. К концу 50-х годов производство металлического циркония только в США составило около 1500 *t* ежегодно [177].

Вплоть до 1922 г. не было известно, что цирконий и его соединения всегда содержат небольшие количества химического элемента с атомным номером 72. Существование этого элемента было предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1870 г. На основании электронной теории строения атомов Н. Бор предсказал важнейшие свойства гафния. В 1922 г. Г. Хевеши и Д. Костер при рентгеноспектральном обследовании норвежских и гренландских цирконов обнаружили новые рентгеновские линии, которые совпали с характерными линиями, вычисленными для элемента с порядковым номером 72.

Г. Хевеши и Д. Костер в 1923 г. объявили об открытии элемента 72 и назвали его гафнием (*Hafnia* — латинское название Копенгагена).

Цирконий и гафний обладают чрезвычайно большим сходством химических и физико-химических свойств. Соединения гафния были выделены Г. Хевеши путем дробной кристаллизации фторцирконата — фторгафната калия. Несколько позднее, в 1926 г., им же был получен черновой гафний путем восстановления гафната калия металлическим натрием. Компактный ковкий гафний

получили Де Бур и Фаст иодидным методом. В послевоенные годы наметились пути промышленного применения металлического гафния, в связи с чем производство гафния резко увеличилось, например в США оно возросло от 1,5 т в 1955 г. до 10 т в 1958 г. [780]. Вследствие большого поперечника захвата тепловых нейтронов, высокой коррозионной устойчивости в горячей воде и хороших механических свойств гафний представляет превосходный материал для изготовления управляющих стержней тепловых ядерных реакторов [780].

Цирконий в виде химических соединений широко распространен в природе. Содержание циркония в земной коре настолько велико, что его нельзя причислить к редким элементам: оно достигает  $2,8 \cdot 10^{-2}\%$  [64], т. е. выше содержания никеля, цинка, свинца и некоторых других обычных металлов. По распространенности цирконий занимает одиннадцатое место среди химических элементов. Однако скопления минералов циркония встречаются довольно редко. Наиболее известны следующие минералы циркония: бадделит — двуокись циркония ( $94,0\% \text{ ZrO}_2$ ;  $1,2\% \text{ HfO}_2$ ) различных модификаций; циркон —  $\text{ZrSiO}_4$  ( $64,2\% \text{ ZrO}_2$ ;  $2\% \text{ HfO}_2$ ); сложные цирконосиликаты — эвдиалит  $(\text{Na, Ca, Fe}) \cdot \text{Zr}(\text{OH, Cl}) (\text{SiO}_3)_6$ , ловскит, эвколит и минералы, содержащие титан, ниобий, тантал и другие элементы.

Кроме того, цирконий как примесь содержится в очень многих минералах: титанатах, ниобатах, танталониобатах, редкоземельных силикатах и др. Известно более 30 цирконийсодержащих минералов [598]. Из большого числа циркониевых минералов промышленное значение в настоящее время имеют только бадделит и главным образом циркон. Мировая добыча циркониевых руд достигла 40 000 т в 1950 г. [177].

Содержание гафния в земной коре составляет  $4 \cdot 10^{-4}\%$  [64], т. е. больше содержания висмута, ниобия и ряда других элементов. Гафний принадлежит к типичным рассеянным элементам. Он всегда сопутствует цирконию и не образует собственных минералов. Как правило, гафний внедряется в кристаллическую решетку циркониевых минералов. В большинстве минералов отношение содержания гафния и циркония изменяется в сравнительно узких пределах [454] и составляет примерно 0,01—0,02, что близко к отношению кларков гафния и циркония. Исключение из этого составляют лишь вторичные метаморфизованные минералы, такие как альвит, малокон, циртолит и другие, содержащие относительно много гафния.

Некоторые физические константы циркония и гафния приведены в табл. 1.

Атомный вес циркония по углеродной шкале атомных весов составляет 91,22 [106]. Природный цирконий представляет смесь пяти устойчивых изотопов [217, 768]:  $\text{Zr}^{90}$  (51,46%),  $\text{Zr}^{91}$  (11,23%),  $\text{Zr}^{92}$  (17,11%),  $\text{Zr}^{94}$  (17,40%) и  $\text{Zr}^{96}$  (2,80%). Искусственно получены

## Некоторые физические константы циркония и гафния [138, 764, 780]

Характеристика	Цирконий	Гафний
Атомный номер . . . . .	40	72
Атомный вес . . . . .	91,22	178,49
Точка плавления, °С . . . . .	1830±40	2222±30
Точка кипения, °С . . . . .	2900	3100
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	6,49	13,01—13,09
Поперечник захвата тепловых нейтронов, <i>барны</i> . . . . .	0,18±0,02	115±5
Кристаллическая структура: α-фаза, гексагональная		
<i>a</i> <sub>0</sub> , А . . . . .	3,232	3,188
<i>c</i> <sub>0</sub> , А . . . . .	5,447	5,042
<i>c</i> <sub>0</sub> / <i>a</i> <sub>0</sub> . . . . .	1,593	1,5815
β-фаза, объемноцентрированная кубическая		
<i>a</i> <sub>0</sub> , А . . . . .	3,61	3,50
Температура превращения, °С . . . . .	862±5	1760±35
Удельное электросопротивление при 25° С, 10 <sup>-6</sup> ом·см . . . . .	40	35

нестабильные изотопы циркония с массовыми числами 86, 87, 88, 89, 93, 95, 97. Из радиоактивных изотопов циркония наибольшего внимания заслуживают Zr<sup>89</sup> и Zr<sup>95</sup> (периоды полураспада соответственно 3,34 дня и 65 дней), которые удобно использовать в качестве радиоактивных индикаторов.

Атомный вес гафния по углеродной шкале 178,49. Природный гафний состоит из смеси шести устойчивых изотопов [217, 768]: Hf<sup>174</sup> (0,18%), Hf<sup>176</sup> (5,15%), Hf<sup>177</sup> (18,39%), Hf<sup>178</sup> (27,08%), Hf<sup>179</sup> (13,78%) и Hf<sup>180</sup> (35,42%). В последнее время получено большое число радиоактивных изотопов гафния с массовыми числами 170, 171, 172, 173, 175, 181, 183. Из трех пригодных для индикаторных целей изотопов гафния (Hf<sup>172</sup>, Hf<sup>175</sup> и Hf<sup>181</sup>) наиболее доступен Hf<sup>181</sup> (период полураспада 46 дней), который сравнительно легко получить в ядерном реакторе по реакции Ta<sup>181</sup>(*n*, *p*)Hf<sup>181</sup>. Малое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ядер циркония ( $\sigma = 0,18$  барна)\* намного меньше, чем у других металлов, таких как железо ( $\sigma = 2,53$  барна), никель ( $\sigma = 4,60$  барна) или медь ( $\sigma = 3,69$  барна). Гафний в отличие от циркония обладает довольно значительным поперечником захвата тепловых нейтронов, составляющим 115 барн. Цирконий и гафний — металлы серебристо-серого цвета, в компактном состоянии похожи на сталь.

\* Приведенные здесь и ниже значения поперечного сечения захвата тепловых нейтронов взяты из справочного издания [524].

Высококачистые цирконий и гафний обладают высокой пластичностью, сохраняющейся даже при температуре жидкого азота.

На физические свойства циркония и гафния существенно влияют содержащиеся в них примеси [200, 253, 626]. Значения таких физических характеристик, как точка плавления, плотность, удельное электросопротивление и других, в значительной степени зависят от чистоты исследуемых образцов. Имеющая большое значение при использовании циркония в ядерном реакторостроении величина поперечника захвата тепловых нейтронов сильно зависит от содержания в цирконии примесей, обладающих большим поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, таких, как, например, кадмий ( $\sigma = 2550$  барн), бор ( $\sigma = 755$  барн), литий ( $\sigma = 71$  барн), некоторые редкоземельные элементы и т. д. Решающее значение имеет содержание в цирконии гафния. Известно, что содержание гафния в цирконии, не подвергнутом специальной очистке, составляет приблизительно 1—2%. Присутствие в цирконии такого количества гафния, имеющего, как указывалось выше, значительный поперечник захвата тепловых нейтронов ( $\sigma = 115$  барн), повышает значение этой величины с 0,18 примерно до 1 барна.

Близость химических свойств циркония и гафния объясняется, наряду с другими причинами, сходством строения внешних электронных оболочек и близостью размеров атомов циркония и гафния. Атомные и ионные (для  $Me^{4+}$ ) радиусы и атомный объем этих элементов (в А) следующие [737]:

	Zr	Hf
Атомный радиус . . . . .	1,452	1,442
Ионный радиус . . . . .	0,74	0,75
Атомный объем . . . . .	13,97	13,42

Валентность циркония и гафния может быть равна 2, 3 либо 4, причем устойчивость состояний увеличивается с повышением валентности. Соединения двух- и трехвалентных циркония и гафния известны, но они малоустойчивы и обладают сильными восстановительными свойствами. Характерная валентность циркония и гафния + 4.

Химическая активность циркония несколько выше активности гафния. Стандартный потенциал для реакции  $Zr + 2H_2O \rightleftharpoons ZrO_2 + 4H^+ + 4e$  составляет 1,43 в (потенциал для гафния 1,57 в [178]).

Цирконий и гафний обладают высокой коррозионной стойкостью. Вода, соляная, азотная и разбавленная серная кислоты, растворы щелочей практически не действуют на цирконий даже при нагревании. Но цирконий и гафний легко растворяются в  $H_2F_2$  и смеси  $HCl$  и  $HNO_3$ , при высоких температурах энергично соединяются с кислородом, азотом, водородом, галоидами, серой, углеродом, кремнием и бором, образуя с последними тугоплавкие соединения. Основные свойства увеличиваются в ряду  $Ti < Zr < Hf < Th$ ; гафний обладает несколько более основными свойствами,

чем цирконий. Оба элемента в водных растворах характеризуются высокой степенью гидролиза, склонностью к образованию полимеров и к комплексообразованию (см. стр. 25 — 43).

Цирконий и гафний поглощают водород с образованием твердых растворов и гидридов [276, 449, 738]. Систему цирконий — водород исследовали неоднократно [449, 493, 494, 750]. Обнаружено, что при содержании менее 5 ат. % водорода образуется твердый раствор с цирконием, а при более высоких концентрациях образуются  $Zr_4H$ ,  $Zr_2H$ ,  $ZrH$  и  $ZrH_2$ . Водород практически можно полностью удалить из циркония при 800—900°С. Однако при этих температурах отжига для снижения содержания водорода до малых концентраций ( $\sim 10^{-3}$  вес. %) необходимо, чтобы парциальное давление водорода над металлом не превышало  $4 \cdot 10^{-4}$  —  $2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. [253]. Рентгеноструктурное изучение системы гафний — водород [738] показало наличие в ней трех гидридных фаз.

Цирконий и гафний энергично взаимодействуют с кислородом [252, 430], а также с азотом при нагревании [200, 483, 484].

Методы получения циркония и гафния и их применение описаны в многочисленных работах [124, 177, 367, 380, 381, 416, 579—581, 624, 779, 788, 794].

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯСОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ,  
ИМЕЮЩИЕ ЗНАЧЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

**Двуокись циркония.** Важное значение в аналитической химии циркония имеет его высший окисел  $ZrO_2$ . Стабильная двуокись циркония существует в трех кристаллических модификациях: кубической, тетрагональной и моноклинной [386]. Чистая двуокись циркония представляет белое кристаллическое, весьма тугоплавкое вещество; т. пл.  $2700^\circ C$  [390]. Упругость паров при  $1800^\circ C$  равна  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$  (по другим данным, она несколько выше:  $10^{-6} \text{ атм}$  [515]).

В природе двуокись циркония распространена в виде минерала бадделейта. Типичный бадделейт представляет черные призматические кристаллы. Его темная окраска зависит от содержания примесей железа и марганца. Плотность при  $25^\circ C$  составляет 5,38. Средний химический анализ следующий [351]:  $(ZrHf)O_2$  — 95,20%;  $SiO_2$  — 0,06%;  $Fe_2O_3$  — 2,10%;  $MgO$  — 0,64%;  $CaO$  — 0,80%;  $MnO$  — 0,23%;  $TiO_2$  — 0,65%; потери при прокаливании 0,00%.

Для получения чистой двуокиси циркония применяют различные методы в зависимости от требуемой степени чистоты. Кислотно-растворимые примеси, обычно окислы железа, удаляют из встречающихся в природе двуокисей, после предварительного дробления и истирания породы, обработкой серной или соляной кислотой. Кроме того, Fe, Ti и некоторые другие металлы могут быть удалены хлорированием руды хлором, хлористым сульфурилом и другими хлорирующими веществами [705]. Если порода полностью растворяется в кислотах, ее переводят в раствор, а цирконий осаждают каким-либо органическим осадителем (молочной, фталевой, миндальной кислотами и др.), а затем прокалывают до  $ZrO_2$ .

В промышленности двуокись циркония может быть получена разложением циркона нагреванием с углем при  $1400^\circ C$  в электрической печи или прокаливанием сульфата циркония  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

В лабораторных условиях двуокись циркония получают прокаливанием гидроокиси циркония или его солей (оксихлорида, сульфата или нитрата) в виде белого рыхлого порошка. Плотность чистой двуокиси циркония 5,7. При комнатной температуре она представляет кристаллы моноклинной системы, которые при прокаливании до 1000°C обратимо переходят в тетрагональную модификацию.

Химическая активность двуокиси циркония зависит от степени прокаливания. Прокаленная при не очень высокой температуре двуокись не растворима в разбавленных кислотах, но растворяется при длительном кипячении в конц.  $H_2SO_4$  (лучше при добавлении сульфата аммония). Двуокись циркония, прокаленная при температуре выше 1000°C, практически не растворяется даже в кипящей серной кислоте, но медленно растворяется в конц.  $H_2F_2$ , легко переходит в раствор при сплавлении с пиросульфатом, щелочами, перекисью натрия или бифторидом калия.

Соли циркония или гидроокись переводятся в двуокись при прокаливании до 1000—1200°C. Двуокись не гигроскопична и удовлетворяет требованиям к весовым формам. Концентрацию циркония в растворах, не содержащих примесей, можно определить выпариванием и прокаливанием остатка до  $ZrO_2$ . Однако в большинстве случаев цирконий сначала осаждают в виде гидроокиси.

При получении  $ZrO_2$  из сульфата циркония или при выпаривании сернокислых растворов прокаливанию следует производить при температуре не ниже 1000°C, так как последние следы  $SO_3$  при низких температурах отделяются с большим трудом и незначительно. Вследствие летучести фторида циркония выпаривание и прокаливание фторидных растворов следует вести в присутствии избытка серной кислоты.

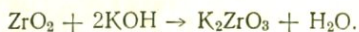
При получении  $ZrO_2$  прокаливанием 8-оксихинолината циркония прибавляют щавелевую кислоту, чтобы избежать потерь.

Двуокись циркония характеризуется большой адсорбционной способностью по отношению к щелочным металлам и часто бывает загрязнена ими. Кроме того, в двуокись могут попасть из посуды и реагентов кремневая кислота и другие примеси.

Для удаления кремневой кислоты перед прокаливанием к гидроокиси, помещенной в платиновую чашку, прибавляют немного  $H_2F_2$  и избыток  $H_2SO_4$ ; затем удаляют серную кислоту, прокалывают сульфаты при 1000—1200°C. Для удаления щелочных металлов прокаленную двуокись кипятят 30 мин. на водяной бане с 1 N раствором соляной кислоты. Раствор нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции, прибавляют немного бумажной массы и фильтруют через плотный фильтр. Осадок промывают 2%-ным раствором нитрата аммония и в том же тигле вновь прокалывают. Вместе со щелочными металлами будут таким образом удалены и следы  $SO_4^{2-}$ .

Двуокись циркония имеет слабоосновной характер. Ее амфотерные свойства выражены слабо, поэтому она заметно не растворяется в водных растворах щелочей. При сплавлении со щелочами

двуокись циркония образует цирконат:



Цирконат можно рассматривать как соль слабой циркониевой кислоты с константой диссоциации около  $1 \cdot 10^{-18}$  [388]. Цирконат подвергается гидролизу с образованием гидроокиси циркония:



**Двуокись гафния.** Высший окисел гафния — двуокись  $\text{HfO}_2$  представляет очень прочное тугоплавкое вещество белого цвета с т. пл.  $2900 \pm 25^\circ\text{C}$ . Известны аморфная и три кристаллические формы этой двуокиси. Получают  $\text{HfO}_2$  прокаливанием гидроокиси или некоторых солей гафния (хлорокиси, нитрата, сульфата), причем ниже  $400^\circ\text{C}$  образуется аморфная двуокись, которая при дальнейшем повышении температуры до  $480^\circ\text{C}$  кристаллизуется в моноклинной модификации, изоморфной  $\text{ZrO}_2$ . Плотность чистой двуокиси гафния 9,68. Молярный объем составляет  $21,76 \text{ см}^3$ . Теплота образования ( $\text{Hf}_{\text{ТВ}} + \text{O}_2$ ) при  $298,16^\circ\text{C}$  составляет  $266,06 \pm \pm 0,28 \text{ ккал/моль}$  [550].

Сильно прокаленная двуокись гафния растворяется только в конц.  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а после сплавления с щелочами и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — в разбавленных кислотах. Не растворяется в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . Аморфная двуокись растворяется в минеральных кислотах. При температуре выше  $1500^\circ\text{C}$   $\text{HfO}_2$  взаимодействует с окислами щелочноземельных элементов и кремния, образует гафнаты  $\text{MeHfO}_3$  [510] и силикат гафния [399]. Выше  $1800^\circ\text{C}$  двуокиси  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  образуют непрерывный ряд твердых растворов.

**Гидроокись циркония.** При осаждении ионов циркония из растворов добавлением аммиака или щелочи на холоду выделяется гидроокись (или основная соль) в виде белого студенистого аморфного осадка. Гидроокись циркония образуется также при гидролизе некоторых солей циркония. Гидроокись циркония можно представить как гидратированную двуокись циркония, причем степень гидратации зависит от многих условий. При осаждении в щелочной среде на холоду образуется более гидратированный и высокодисперсный оксигидрат, чем при медленном гидролизе в слабощелочной среде при нагревании.

Первую модификацию гидроокиси циркония называют ортоциркониевой кислотой, или  $\alpha$ -модификацией  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , а вторую — метациркониевой кислотой, или  $\beta$ -модификацией  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . Последняя получается при длительном кипячении или при продолжительном стоянии (старение) и, аналогично метаоловянной кислоте, не растворима в кислотах.

При осаждении гидроокиси циркония из нагретых сильнокислых растворов ( $> 1 \text{ N HCl}$ ), где значительная часть циркония находится в виде ионов  $\text{Zr}^{4+}$ , образующийся осадок гидроокиси по

составу и строению ближе к  $Zr(OH)_4$ , состав осадка, полученного из нагретых слабокислых растворов (0,01 N), где большая часть

циркония находится в виде полимеров  $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ -Zr- O - Zr- O - \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ , ближе

к формуле  $ZrO(OH)_2$ . Поэтому цирконий в растворе, полученном растворением в кислоте более гидратированной гидроокиси, обладает большей реакционной способностью при взаимодействии с органическими реагентами, чем в растворе, полученном после растворения в кислоте  $ZrO(OH)_2$ .

Гидролиз циркония начинается при низком рН и в сильной степени зависит от температуры, кислотности, концентрации циркония и других солей.

В солянокислых растворах осаждение гидроокиси начинается на холоду при рН 1,9. В сернокислых растворах цирконий начинает осаждаться при рН 1,7; осаждение заканчивается при рН 4,2. В горячих растворах гидроокись циркония осаждается при более высоком рН [366]. По другим данным [134], осаждение гидроокиси циркония начинается при рН 1,8 и заканчивается при рН 1,9.

Растворы солей гафния ведут себя аналогично растворам солей циркония, но рН начала осаждения немного выше для гафния при эквивалентных концентрациях металлических ионов. Так, например, из солянокислого раствора цирконий осаждается при рН 1,9, а гафний начинает осаждаться при рН 2,34; из азотнокислых растворов цирконий и гафний начинают осаждаться соответственно при рН 2,34 и 2,47. Это полностью соответствует общему правилу, согласно которому кислотность иона в растворе тем больше, чем больше величина этого иона в кристалле [525].

Осажденная на холоду гидроокись циркония легко растворима в разбавленных минеральных кислотах, щавелевой кислоте, а также в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов и особенно в карбонате аммония [600]. Кроме того, она растворяется в концентрированном растворе щелочи в присутствии перекиси водорода с образованием перцирконата, осаждающегося при добавлении этанола [727].

Осаждением циркония при нагревании из наиболее кислой среды получают менее адсорбционноспособный и гидратированный осадок гидроокиси (это лучший способ осаждения циркония в присутствии щелочных и других неосаждающихся металлов).

Хотя гидроокись циркония в сильнощелочной среде образует с перекисью водорода растворимый перцирконат, осаждение гидроокиси в слабоаммиачной среде в присутствии перекиси водорода протекает количественно [377].

Осаждению гидроокиси циркония препятствуют органические оксикислоты: винная, лимонная, яблочная и другие, а также много-

атомные спирты и соединения с несколькими гидроксильными группами, например, глицерин, сахараза, пирокатехин и др. В присутствии фторидов, оксалатов, сульфосалициловой кислоты гидроокись осаждается при более высоких значениях pH; в сильноаммиачной среде это осаждение бывает количественным.

Произведение активности гидроокиси циркония установили Коваленко и Багдасаров [134]. При 19°C оно оказалось равным  $1,1 \cdot 10^{-54}$ . Полученная величина близка к значениям произведения растворимости других гидроокисей четырехзарядных ионов, как, например,  $\text{Sn}(\text{OH})_4—10^{-56}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4—10^{-56}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_4—10^{-66}$  [137].

**Гидроокись гафния.** Гидроокись гафния [138] получают при действии щелочей на растворы солей гафния или при гидролизе их растворов. В зависимости от условий осаждается продукт с различной степенью гидратации  $\text{HfO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Гидроокись гафния — студенистый осадок белого цвета, хорошо коагулирующий при нагревании. При нагревании до 100°C часть воды удаляется с образованием  $\text{HfO}(\text{OH})_2$ . Гидроокись гафния амфотерна, но в ней преобладают основные свойства. Кислотный характер проявляется в образовании гафнатов при сплавлении  $\text{HfO}_2$  с гидроокисями и карбонатами щелочных металлов. Свежеосажденная гидроокись гафния легко растворяется в разбавленных кислотах, значительно хуже — в концентрированных щелочах. При действии щелочного раствора перекиси водорода образуются растворимые пергафнаты щелочных элементов, устойчивость которых несколько меньше аналогичных соединений циркония. Пероксигидрат гафния  $\text{HfO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  осаждается из растворов соединений гафния щелочными растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это соединение устойчиво при комнатной температуре и умеренно растворимо в щелочном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в то время как аналогичное соединение циркония не растворяется.

**Фосфаты циркония и гафния.** Цирконий и гафний образуют двузамещенные фосфаты  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [511].

Малая растворимость фосфатов позволяет осаждать цирконий из сильноокислых растворов и таким образом отделять цирконий от многих других элементов. Фосфат циркония пригоден для гравиметрического определения циркония. Растворимость фосфата циркония, выделенного из очень разбавленных растворов в 6*N* соляной кислоте, составляет  $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л [511]. При прокаливании фосфатов циркония и гафния образуются пирофосфаты  $\text{Zr}(\text{Hf})\text{P}_2\text{O}_7$ , удовлетворяющие требованиям к весовым формам (см. стр. 59). Меньшая растворимость фосфата гафния по сравнению с фосфатом циркония позволяет осуществлять фракционное разделение циркония и гафния (см. стр. 93). Фосфаты циркония могут быть использованы как адсорбенты при повышенной температуре, низких и высоких значениях pH, в присутствии окислителей и восстановителей, например в радиохимическом анализе для идентификации и разделения радиоактивных элементов. Адсорбционные свойства фосфата циркония изучали несколько исследователей [118, 577].

Фосфаты циркония способны извлекать из водных растворов катионы щелочных и щелочноземельных металлов (особенно цезия на фоне других солей), ионы алюминия и железа.

С использованием фосфатов циркония было осуществлено разделение рутиния и цезия [323]. Емкость фосфата циркония как адсорбента равна 5 мг-экв на 1 г сухого веса [323]. С уменьшением отношения  $Zr^{4+}: PO_4^{3-}$  катионообменные свойства фосфатов меняются на анионообменные. Подобный эффект наблюдается в щелочной среде, где фосфаты циркония способны адсорбировать анионы. Злобин [118] изучал адсорбцию иттрия и циркония на фосфате циркония, приготовленном по методу Ларсена [589], в зависимости от их концентрации и pH растворов. Фосфат циркония можно применить для удаления иттрия и циркония из кислых растворов (pH 1—1,5).

**Карбонаты циркония и гафния.** При взаимодействии солей циркония с карбонатными ионами образуются карбонаты циркония, которые, по-видимому, нельзя рассматривать как истинные карбонаты. Выделенное соединение  $2ZrO_2 \cdot CO_2 \cdot 8H_2O$  растворяется в кислотах с образованием солей циркония и в щелочных карбонатах с образованием растворимых цирконилкарбонатов. В аналитической химии карбонаты используются в некоторых случаях для разделения циркония и ниобия. При сплавлении окислов ниобия и циркония с  $K_2CO_3$  ниобий переходит в растворимый карбонатный комплекс, а цирконий в виде двуокиси или соединения двуокиси с карбонатом калия остается в осадке. При этом не наблюдалось потерь циркония [241].

При взаимодействии карбоната циркония с карбонатом аммония образуется  $(NH_4)_3ZrOH(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$  — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде и нерастворимое в этаноле.

Карбонат гафния получают аналогично карбонату циркония. К раствору нитрата, хлорида либо сульфата гафния прибавляют концентрированный раствор карбоната щелочного металла или аммония до pH 6. Кроме того, карбонат гафния получают пропусканием тока  $CO_2$  через водную суспензию  $HfO_2$ . Карбонат гафния растворим во всех кислотах, более сильных, чем угольная кислота, например, в уксусной, щавелевой, винной, лимонной и других.

К малорастворимым соединениям циркония и гафния, имеющим значение в аналитической химии этих элементов, следует также отнести иодаты, купферонаты, фениларсонаты и другие соединения, которые более подробно будут рассмотрены в разделе, посвященном методам осаждения циркония (стр. 52).

**Растворимые соли циркония и гафния.** Из растворимых солей циркония и гафния известны галогениды, сульфаты, нитраты, а также комплексные соли с серной, винной, щавелевой и некоторыми другими кислотами.

*Галогениды.* Безводный  $ZrCl_4$  получают хлорированием смеси циркония  $ZrSiO_4$  или  $ZrO_2$  с углем, а также хлорированием карбида циркония. Он легко растворим в воде, полностью гидролизуетсся с образованием оксихлорида  $ZrOCl_2$ . При  $800^\circ C$  взаимодействует со щелочными и щелочноземельными металлами и восстанавливается до металлического циркония.

Безводный  $\text{HfCl}_4$  получается при нагревании карбида гафния в токе сухого хлора при  $250^\circ\text{C}$ . Сублимируется при  $319^\circ\text{C}$ .

Разница в упругости паров  $\text{HfCl}_4$  и  $\text{ZrCl}_4$  может быть использована для их разделения сублимацией.

Оксихлорид  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  хорошо растворим в воде, спиртах, мало растворяется в соляной кислоте, что также используется для разделения  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  (при концентрации  $\text{HCl} > 30\%$   $\text{HfOCl}_2$  менее растворим, чем  $\text{ZrOCl}_2$ ). Другие галогениды циркония также представляют бесцветные (кроме  $\text{ZrJ}_4$ ) твердые соли, легко подверженные гидролизу.

В аналитической химии большое значение имеет  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , кристаллизующийся в виде ромбических призм, что дает возможность обнаружить цирконий микрокристаллоскопически. Растворимость  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  значительно превышает растворимость аналогичной циркониевой соли. Для галогенидов  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  характерен переход при нагревании непосредственно из твердого в газообразное состояние.

Ниже для некоторых галогенидов приведены температуры (в  $^\circ\text{C}$ ), при которых упругость паров достигает 760 мм рт. ст.:

$\text{ZrCl}_4$	$\text{HfCl}_4$	$\text{ZrBr}_4$	$\text{HfBr}_4$	$\text{ZrJ}_4$
331	319	357	322	431

Тетраиодид циркония получают, действуя иодом на карбид циркония при  $1000^\circ\text{C}$ . При  $\sim 1200^\circ\text{C}$  и выше он разлагается. Таким путем получают цирконий высокой чистоты (иодидный цирконий).

Для большинства галогенидов сильно выражена склонность к реакциям присоединения; кроме основного типа соединений  $\text{M}_2[\text{ZrF}_6]$  для  $\text{ZrF}_4$  получены соединения типа  $\text{M}_3[\text{ZrF}_7]$ ,  $\text{M}_4[\text{ZrF}_8]$  и даже  $\text{M}_5[\text{ZrF}_9]$  [388].

*Сульфаты.* Сульфат циркония известен в виде кристаллогидрата  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При растворении гидрата окиси циркония в серной кислоте образуется  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В 100 мл воды при  $37,5^\circ\text{C}$  растворяется 146 г соли. Сульфат гафния получают действием конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{HfCl}_4$  или  $\text{HfO}_2$ . Из раствора  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  сульфат калия осаждает весь цирконий в виде  $\text{K}_2\text{Zr}(\text{SO}_4)_3$ . Сульфат натрия или аммония такого осадка не дает. Комплексообразование четырехвалентного циркония с ионами сульфата рассмотрено на стр. 35.

*Нитраты.* Известны следующие нитраты:  $\text{H}_2\text{Zr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{Zr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HZr}(\text{NO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Нитраты получают при выпаривании растворов солей  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  с  $\text{HNO}_3$ . Они представляют собой бесцветные соединения. Все соли, кроме последних двух, гидролизуются в водных растворах, которые приобретают сильноокислую реакцию.

## ПЕРЕВЕДЕНИЕ В РАСТВОР ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ АНАЛИЗИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Растворение металлического циркония и циркониевых сплавов.** Металлический цирконий хорошо растворяется в разбавленной  $\text{H}_2\text{F}_2$  или в смеси  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{HNO}_3$  с образованием  $\text{H}_2[\text{ZrF}_6]$ . Довольно трудно цирконий растворяется в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . Концентрированная серная кислота при нагревании реагирует с цирконием с образованием сульфата циркония. При избытке же этой кислоты образуется комплексная кислота  $\text{H}_2[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]$ . Однако в серной кислоте компактный металл растворяется с трудом и только при кипячении с большим избытком кислоты.

В соляной кислоте цирконий не растворяется, с разбавленной серной и азотной кислотами заметно не реагирует. При определении примесей в металлическом цирконии или в сплавах на основе циркония для перевода в раствор анализируемых материалов обычно применяют  $\text{H}_2\text{F}_2$ .

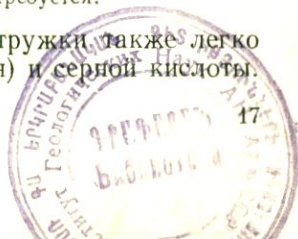
Навеску металла в виде мелкой стружки помещают в платиновую чашку, покрытую платиновой крышкой или запарафинированным часовым стеклом, прибавляют 5—10 мл воды и 1—2 мл  $\text{H}_2\text{F}_2$  (1 : 5). Для растворения металла требуется лишь небольшой избыток  $\text{H}_2\text{F}_2$ , который легко удаляется при слабом нагревании. Вместо  $\text{H}_2\text{F}_2$  можно взять 1—1,5 г фторида аммония и 10 мл соляной или серной кислоты, разбавленной 1 : 5. Для удаления фтора, после растворения металла в  $\text{H}_2\text{F}_2$ , на холоду прибавляют 1—2 мл серной кислоты и выпаривают до появления густого дыма или, если нужно, досуха.

Некоторые примеси в цирконии (серебро, медь, никель) могут быть определены на фоне фторида циркония [299]. В таких случаях нет необходимости удалять весь фтор. При недостатке платиновых чашек можно растворять металл или сплав в стеклянной посуде: в стакан емкостью 100 мл наливают 3—5 мл воды, вводят 0,5—1 г борной кислоты, навеску металла в 0,3—0,5 г и 5—6 мл  $\text{H}_2\text{F}_2$  (1 : 5). Стакан ставят на водяную баню и нагревают до прекращения бурной реакции. Затем прибавляют несколько капель азотной кислоты и продолжают нагревать до полного растворения металла.

При определении в металле или сплавах таких примесей, как кремний, бор, и в некоторых других случаях, когда невозможно растворять пробы в  $\text{H}_2\text{F}_2$ , переводение в раствор осуществляется сплавлением мелкой стружки с пиросульфатом натрия или калия (лучше с пиросульфатом натрия, так как двойные соли сульфата циркония и калия менее растворимы, чем соответствующие соли натрия).

Для этого стружку помещают в платиновый (или кварцевый) тигель, прибавляют 5—10-кратный избыток  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (или  $\text{NaHSO}_4$ ) и сплавляют в муфеле или на газовой горелке до исчезновения черных крупинок металла и получения однородной расплавленной массы. Для того чтобы легче растворился плав, следует расплавленную массу до ее застывания распределить тонким слоем по стенкам тигля. Плав затем растворяют в серной кислоте (2 или 4 *N* раствор) или в винной кислоте (при определении ниобия). Мелкую стружку металлического циркония или его сплава можно непосредственно сплавлять с пиросульфатом; предварительного прокалывания металла до двуокиси не требуется.

Металлический цирконий в виде мелкой стружки также легко растворяется в смеси сульфата аммония (калия) и серной кислоты.



Навеску циркония 0,5—1 г в виде мелкой стружки помещают в небольшой жаростойкий стакан, прибавляют 2—4 г сульфата аммония и 3—6 мл серной кислоты (пл. 1,84). Смесь нагревают на электрической плитке (300—400° С) до получения однородного плава и исчезновения черных крупинок. Плав переводят в раствор прибавлением 1—2 N раствора серной кислоты. Метод удобен тем, что не требуется платиновой посуды.

Со щелочами или карбонатами щелочных металлов металлический цирконий не сплавляется. Цирконийсодержащие стали могут быть растворены в обычных кислотах. Ферроцирконий и ферросиликат циркония хорошо растворяются в смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{F}_2$  (ферроцирконий, богатый углеродом, лучше растворяется после прокаливания).

**Растворение двуокиси циркония и переводение в раствор руд и минералов.** Не сильно прокаленная двуокись циркония растворяется при длительном кипячении с серной кислотой. Сильно прокаленная двуокись медленно растворяется только в  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Лучше всего сильно прокаленная двуокись переводится в раствор сплавлением с пиросульфатом натрия (или калия).

Минералы и руды могут быть переведены в раствор следующими способами [18].

*Разложение кислотами.* Важнейшим методом перевода в раствор пород, содержащих цирконий, является разложение смесью  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однако циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ) при этом не разлагается, и нерастворимые остатки приходится затем сплавлять с  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , щелочами или с  $\text{KHF}_2$ . Большинство минералов циркония соляная кислота не разлагает или разлагает не полностью. Поэтому она может применяться только для предварительной обработки руд и минералов, богатых, например, железом. Серная кислота разлагает некоторые минералы, содержащие цирконий (например, циртолиты, малаконы); при добавке сульфата аммония разложение протекает лучше. Безводный циркон не разлагается.

*Сплавление с карбонатами щелочных металлов.* Большинство циркониевых минералов разлагают сплавлением с  $\text{KNaCO}_3$  (или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Некоторые минералы (например, циркон) требуют тонкого измельчения и длительного сплавления. В случае сплавления при 1000—1200° С образуется метацирконат  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  [402]. Количество образующегося цирконата зависит от избытка карбоната, температуры, продолжительности сплавления и дисперсности анализируемого материала. Прибавление нитрата калия или натрия способствует образованию цирконата. При выщелачивании плава холодной водой цирконат гидролизуются; образующаяся при этом гидроокись циркония может быть растворена в 10%-ном растворе  $\text{HCl}$ . При выщелачивании горячей водой может произойти старение гидроокиси (переход в другую модификацию), и тогда плав растворяется в кислоте значительно труднее. Как правило, водная вытяжка из плава не содержит циркония или содержит только его следы.

Тонкоизмельченную навеску вещества (0,5—1 г) смешивают с 6—8-кратным количеством карбоната калия-натрия и сплавляют в закрытом крышковой платиновой тигле при 1000—1200° С. Предварительно содержимое сплавляют при более низкой температуре, пока не образуется однородный плав, а затем нагревают при высокой температуре до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ . Нагревание при 1000—1200° С продолжается 30 мин. Циркон при этой температуре сплавляется в течение примерно 1—2 час. Охлажденный плав обрабатывают горячей водой и нагревают до кипения. После охлаждения фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Прибавление бумажной массы улучшает фильтрование. Осадок промывают 1%-ным раствором карбоната калия (или карбоната натрия) или нитрата аммония. Фильтр с осадком озолотят, сплавляют с пиросульфатом натрия (или калия). Плав растворяют в серной или соляной кислоте. Нераз-

жившиеся частицы отфильтровывают, озоляют и повторяют сплавление, как описано выше.

При сплавлении с карбонатом происходит отделение циркония от следующих элементов, остающихся в водной вытяжке: молибдена, ванадия, вольфрама, урана, хрома, алюминия, фосфора, кремния, мышьяка, сурьмы, галлия, тантала и ниобия. В осадке вместе с цирконием остаются железо, титан, бериллий, никель, кобальт, цинк, магний, редкоземельные элементы, щелочноземельные металлы и большая часть тория. Олово распределяется между осадком и фильтратом. При высоком содержании примесей однократного сплавления бывает недостаточно — сплавление должно быть повторено. Из-за образования цирконий-натрийсиликата ( $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ) кремний отделяется, как правило, незначительно.

Для отделения от вольфрама требуется очень большой избыток карбоната (3—6 г на 0,1—0,3 г двуокиси циркония). Для отделения от ниобия и тантала применяют карбонат калия (но не натрия). Чтобы избежать гидролиза тантала, плав растворяют в воде с добавлением 0,3—0,5 г КОН. Однако отделение тантала бывает неполным и после трехкратного сплавления.

*Сплавление с тетраборатом натрия.* Многие исследователи отдают предпочтение  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  как универсальному средству для вскрытия руды. Для полного вскрытия руды требуется высокая температура (1000—1200°С). В некоторых случаях (при определении алюминия, кальция, магния и других элементов) требуется последующее удаление бора, что представляет большое неудобство. Вайс и Зигер [799] рекомендуют для разложения смесь  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в отношении 2 : 1.

Сплавление производят следующим образом. В платиновом тигле предварительно плавят 4 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и, наклоняя его, дают плаву распределиться по стенкам. В подготовленный таким образом тигель вводят навеску мелко раздробленной циркононой руды и прокалывают на сильной горелке 30 мин. и более. Плав перемешивают платиновой проволокой. Сплавление можно считать окончанным, если плав получился прозрачным и на дне тигля не видно частиц минерала. Остывший плав растворяют в 150 мл теплой соляной кислоты (1 : 5), прибавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и выпаривают до появления паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем разбавляют водой и отфильтровывают кремневую кислоту, которую промывают горячей водой. Если в этой же навеске требуется определить кремний, алюминий, магний и кальций, то необходимо удалить бор в виде борнометилового эфира. В этом случае удобнее разлагать анализируемое вещество едкими щелочами и перекисью натрия.

*Сплавление со щелочами и перекисью натрия.* Циркониевые минералы хорошо разлагаются сплавлением с едким кали или едким натром. При этом цирконий переходит в гидроокись, легко растворимую в кислотах. В смеси едкий щелочи и перекиси натрия вскрываются даже трудноразложимые руды. Сначала плавят в никелевом, железном или серебряном тигле 3 г NaOH или 4,5 г KCN до прекращения разбрызгивания\*. К остывшему NaOH или КОН прибавляют тонконестерную навеску руды (1 г) и нагревают при темно-красном калении до прекращения вскипания. Затем нагревание прекращают, прибавляют 1 г перекиси натрия и продолжают сплавление до прекращения выделения кислорода. Чтобы достигнуть более полного перехода в раствор кремния, алюминия, а также ниобия и тантала, к концу сплавления прибавляют новую порцию перекиси натрия и сразу прекращают нагревание, чтобы не дать перекиси разложиться. При обработке плава водой образуется гидроокись циркония. При фильтровании происходит отделение циркония от молибдена, вольфрама, ванадия, алюминия, фосфора, кремния, мышьяка, сурьмы и галлия. В осадке вместе с цирконием остаются железо, титан, никель, кобальт, магний, торий, олово, редкоземельные элементы и частично кремний. Тантал и ниобий отделяются не полностью, так как они сильно захватываются осадком гидроокисей. Для отделения от тантала и ниобия сплавление надо вести с КОН. При большом количестве примесей

\* Сплавление с перекисью натрия можно также проводить в корундовом тигле, если не имеет значения загрязнение алюминием.

однократного сплавления недостаточно. Полученную гидроокись циркония растворяют в кислотах.

*Сплавление с бифторидом калия.* Минерал циркон разлагается при сплавлении с кислым фторидом калия. При этом образуется фторосиликат калия ( $K_2SiF_6$ ) и фтороцирконат калия ( $K_2ZrF_6$ ). В платиновом тигле смешивают навеску анализируемого вещества с четырехкратным количеством бифторида калия. Смесь покрывают крышечкой и нагревают при невысокой температуре до перехода кислого фторида калия в средний (при этом смесь затвердевает). После разложения при слабом нагревании в течение 1 часа затвердевший плав переносят в муфель и сплавляют 30 мин. при температуре светло-красного каления. Если бифторид калия слишком быстро перейдет в средний фторид, то и продолжительное сплавление при высокой температуре не приведет к полному разложению минерала; в таких случаях следует затвердевший плав охладить и добавить  $H_2F_2$ . По окончании сплавления плав заливают серной кислотой (1 : 2) и выпаривают до полного удаления фтора. Если сплавление вести при минимальной температуре, то потерь циркония в виде фторида не будет.

*Разложение руды хлорированием.* Хлорирование смеси циркониевой руды и угля применяют не только при получении четыреххлористого циркония, но и в качестве способа разложения руды при изготовлении различных соединений циркония. Этот метод применяется в технологическом процессе получения металла [1, 583].

Для аналитических целей мелкоизмельченный циркон прокаливают с углем, и образующийся карбид нагревают в токе хлора или с четыреххлористым углеродом при  $450^\circ C$ . При этом возникает растворимый в воде хлорид циркония  $ZrCl_4$ , который в водном растворе превращается в растворимый  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (в противоположность хлорному железу он не растворяется в эфире).

*Сплавление с бисульфатом натрия.* Циркониевые руды, свободные от силикатов, как, например, баделлит, хорошо вскрываются сплавлением с пиросульфатом натрия. Менее полно вскрываются циркон и циркит. Пиросульфат натрия прибавляют в большом избытке (до двадцатикратного по отношению к весу руды). Тонкоизмельченную руду прибавляют к расплавленному бисульфату натрия. Плав после охлаждения растворяют при нагревании в 1—2 *N* растворе серной кислоты. Плав можно также обработать концентрированной серной кислотой и вылить охлажденный раствор в холодную воду; при этом в осадок выпадет двуокись кремния, а сульфат циркония останется в растворе.

## ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Для аналитической химии циркония большое значение имеет состояние его ионов в растворе\*. Состояние ионов циркония в водных растворах до последнего времени было изучено недостаточно. Считалось, что цирконий, будучи четырехвалентным, никогда не бывает в растворе в виде ионов  $Zr^{4+}$ , а всегда находится в сочетании с атомами кислорода и фтора. Предполагалось, что в растворах цирконий существует в виде ионов цирконила  $ZrO^{2+}$ ; поэтому формулы сульфатов, хлоридов, нитратов и других солей писались [674, 675, 701, 790] так:  $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ ,  $[ZrOCl_4]^{2-}$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ .

Однако во многих работах последних лет показано, что нет прямых доказательств в пользу цирконильной структуры указанных соединений в водных (и кислых) растворах, а поведение иона

\* Состояние иона гафния в растворе сходно с состоянием циркония; отдельно оно не рассматривается.

циркония в растворе очень сложно и зависит от ряда процессов, происходящих в растворах, не всегда связанных с существованием иона цирконила.

В учебных руководствах и монографиях по аналитической химии циркония и гафния [459, 625], а также в обзорных работах [77, 87, 139, 685] до настоящего времени не обсуждалось состояние циркония в растворе. Многочисленные литературные данные химии циркония в водных растворах, имеющие часто противоречивый характер, систематизированы в обстоятельной работе Соловкина и Цветковой [259].

Рассматривая свойства водных растворов циркония, главным образом хлоридов и нитратов, указанные авторы полностью отвергают существование цирконил-ионов. Соглашаясь с тем, что сложные процессы, протекающие в различных условиях в водных растворах циркония, в результате гидролиза, полимеризации и комплексообразования не укладываются в рамки только цирконильной структуры и что в подавляющем большинстве водных растворов простых и комплексных соединений циркония отсутствуют цирконил-ионы, заметим, однако, что в некоторых случаях нельзя не считаться с существованием последних. При исследовании инфракрасных спектров поглощения ряда соединений циркония в твердом состоянии были обнаружены ярко выраженные двойные связи групп цирконила  $Zr=O$ .

Существенное значение для утверждения цирконильной теории строения гидрооксосоединений циркония имели работы Руэра и Шовенэ.

Исследуя электромиграцию циркония в растворах хлоридов и сульфатов, Руэр [702, 703] нашел, что в последнем случае цирконий предпочтительно мигрирует к аноду, в то время как в присутствии серной кислоты наблюдается миграция к катоду. Различные свойства солянокислых и сернокислых растворов циркония Руэр объяснил наличием в сернокислых растворах комплексных ионов  $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ . Кроме того, большая устойчивость моногидрата нормального сульфата циркония к термическому воздействию послужила для Руэра дальнейшим подтверждением цирконильной структуры сульфатного комплекса. Следует отметить, что в сравнительно недавних работах Блументаль [352, 353] этими положениями Руэра аргументирует цирконильную структуру сульфатов и других соединений циркония, хотя в своей обширной монографии [351] не исключает существования многих сульфатных соединений циркония, вовсе не связанных с существованием иона цирконила.

Метод электромиграции, используемый Набиванцем [206] для изучения состояния ионов циркония в сернокислых растворах, в противоположность Руэру, не привел автора к утверждению цирконильной структуры сульфата циркония.

Шовенэ [379] при кондуктометрическом титровании некоторых солей циркония обнаружил, что график титрования вместо прямой

линии (обычной для кислотно-щелочной нейтрализации) имеет заметную кривизну. Касательные к кривой пересекаются в точке, соответствующей прибавлению приблизительно двух эквивалентов щелочи. На основании этих опытов Шовенэ считал окончательно доказанным существование цирконил-иона.

Бриттон [366] повторил опыты Шовенэ и считает, что его утверждение относительно существования иона цирконила не отвечает действительности. Опыты Бриттона показали, что средний состав хлорида циркония в растворе меняется непрерывно в процессе электрометрического титрования. Исходя из значений рН раствора, видно, что в состав основных хлоридов не входят цирконийные группировки, а количество гидроксильных радикалов при цирконии непрерывно увеличивается по мере роста рН. После растворения в воде (0,1 M раствор) нормальный тетрахлорид циркония гидролизован на 58%, а основной хлорид с отношением  $Zr : Cl = 1 : 1,74$  — на 54% (0,01 M раствор). Одним из промежуточных продуктов гидролиза является хлорид  $[Zr(OH)_{3,5}Cl_{0,5}]$ . Образование этого хлорида, как подчеркнул Бриттон, выявляется изломом кривой, принятым Шовенэ за доказательство существования иона цирконила. Бриттон подтвердил наблюдения Шовенэ об образовании в определенных условиях высокогидролизованного сульфата с отношением  $Zr : SO_4^{2-} = 1 : 0,5$ .

Основываясь на этих данных, Бриттон не связывал состояние циркония в водных растворах с существованием иона цирконила. Опыты Шовенэ и Бриттона в более широких масштабах повторили в 1961 г. индийские ученые [744]. Они изучали осаждение циркония из растворов сульфата, оксихлорида и нитрата методом кондуктометрического титрования при помощи  $NaOH$  и  $Ba(OH)_2$ , а также измерением рН растворов. Опыты показывают, что осажденные гидроокиси содержат ощутимые количества анионов. Так, например, были получены основные соли  $Zr(OH)_{3,72}(SO_4)_{0,14}$ ,  $Zr(OH)_{3,12}Cl_{0,08}$  и  $Zr(OH)_{3,94}(NO_3)_{0,06}$ . Увеличение анионного проникновения согласуется с координативной силой соответствующих анионов [39]. Больше всего внедрение аниона происходит в случае сульфата и меньше — в случае нитрата.

В работах других исследователей [585], изучавших состав хлоридов циркония, также подчеркивается отсутствие цирконийного иона. Отсутствие цирконийного иона показано в работах по изучению состава оксалатных комплексов циркония [104, 128]. Изучая комплексообразование циркония с щавелевой кислотой методом ионного обмена, авторы пришли к заключению о существовании при достаточном избытке щавелевой кислоты анионного комплекса  $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$  и даже  $[Zr(C_2O_4)_5]^{6-}$ . Виноградов и Шпинель [63] показали, что при осаждении иона циркония 8-оксихинолином из щавелевокислого раствора получается 8-оксихинолинат циркония постоянного состава  $Zr(C_8H_6ON)_4$ , в то время как при осаждении 8-оксихинолината в отсутствие щавелевой кислоты получались

8-оксихинолинаты непостоянного состава. При взаимодействии  $ZrOCl_2$  с  $Me_4[Fe(CN)_6]$  в сильноокислой среде ( $3M$   $HCl$ ) образуется нормальный ферроцианид циркония  $Zr[Fe(CN)_6]$  [120, 268]. При меньшей кислотности были получены оксалаты и ферроцианиды циркония другого состава, например  $Ba[Zr(OH)_2(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O]$  и  $[ZrO(OH)_4][Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ . Наличие двух гидроксильных групп в оксалатном комплексе было установлено его титрованием в присутствии  $KF$ . В результате взаимодействия ионов  $F^-$  с цирконием оттитровывается 2 *э-кв*  $OH^-$  на 1 *г-атом* [113].

Ларсен [175] показал, что в результате взаимодействия тетрагалогенидов циркония и гафния с водой образуются сильноокислые растворы, а  $0,05 M$  раствор оксисоли  $MeOCl_2 \cdot 8H_2O$  имеет  $pH \approx 1$ . Эти результаты, по мнению Ларсена, несовместимы с результатами криоскопических измерений и измерений электропроводности, если допустить, что в растворе присутствуют только ионы  $MeO^{2+}$ .

Важное значение имеют рентгеноструктурные исследования кристаллических солей, особенно исследование инфракрасных спектров поглощения соединений циркония.

Установлено [389, 650], что в кристаллической решетке цирконилхлорида  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  нет цирконильных групп, и структура этого хлорида циркония описывается формулой, представляющей тетрамер  $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]^{8+}$ , а рентгеноструктурное исследование  $2 M$  водных растворов основных хлорида и бромида циркония показало, что в этих условиях существуют соединения  $[Zr_4(OH)_8 \cdot (H_2O)_{16}]X_8$ , где  $X - Cl^-$  и  $Br^-$ . Аналогичная формула получена для дигалогенидов гафния. В обоих случаях дихлорид более устойчив, чем дибромид.

Харитонов и Розанов [289], изучая инфракрасные спектры поглощения различных соединений циркония, показали, что при наличии в соединениях двойных связей  $Zr=O$  (или связей более высокой кратности) появляются узкие и интенсивные полосы поглощения в области  $830-900 \text{ см}^{-1}$ . В полном соответствии со структурными данными в ИК-спектре поглощения цирконилхлорида отсутствуют такие полосы; следовательно, подтверждено отсутствие в  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  группы  $ZrO$ . Изучением ИК-спектров поглощения было также показано отсутствие двойных связей  $Zr=O$  в двуокиси циркония. Эти выводы полностью совпадают с рентгеноструктурным изучением моноклинной формы двуокиси циркония — бадделеита [619].

Следует отметить, что в некоторых соединениях циркония по ИК-спектрам поглощения выявлены двойные связи  $Zr=O$ . При исследовании роданидных комплексных соединений циркония, полученных Тананаевым и Розановым [270], в результате термogravиметрического анализа им можно было приписать формулу  $Me[ZrO(SCN)_3H_2O] \cdot H_2O$ , предполагающую существование цирконильной группы и одной молекулы воды во внутренней сфере, либо  $Me[Zr(OH)_2(SCN)_3] \cdot H_2O$  ( $Me - NH_4, K, Rb, Cs$ ) с наличием двух

гидроксильных групп. Полученные ИК-спектры поглощения показали наличие цирконильной группы в роданидном комплексе и достоверность состава комплекса, выраженного первой формулой, а не второй.

При изучении характера связи металл—кислород в оксофторидах циркония и гафния по ИК-спектрам поглощения в некоторых соединениях были обнаружены характерные полосы в области 900—1100  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие двойным связям  $\text{Me}=\text{O}$ , а в некоторых — цепочке  $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ —[288], где отсутствуют группы  $\text{MeO}$ . Так, например, в соединении  $\text{Zr}_4\text{F}_{10}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  содержатся тетрамеры и отсутствуют цирконил-ионы, а в спектре обезвоженного оксофторида  $\text{Zr}_4\text{F}_{10}\text{O}_3$  имеется интенсивная полоса поглощения с максимумом  $\sim 877 \text{ см}^{-1}$ , которую следует отнести к двойной связи группы цирконила  $\text{Zr}=\text{O}$ . Группу цирконила содержат  $\text{KZrOF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOF}_2$  и другие оксофториды.

Соединение  $\text{Hf}_4\text{F}_{10}\text{O}_2$ , образующееся при термическом разложении соединения  $[\text{Hf}_4\text{F}_{12}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , содержит двойную связь  $\text{Hf}=\text{O}$ , а при разложении тригидрата  $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образуется  $\text{HfF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Последний не содержит группы  $\text{HfO}$ .

Зайцев и Бочкарев [113], изучая природу гидролизованых форм циркония, воспользовались методом Тананаева [267] для установления наличия групп  $\text{OH}^-$  в соединениях циркония. Метод основан на том, что ионы  $\text{F}^-$ , имея большое сродство к цирконию, вытесняют связанные с цирконием группы  $\text{OH}^-$ , которые могут быть количественно определены титрованием кислотой. Было показано, что прокаленная до 700—800°С  $\text{ZrO}_2$  не взаимодействует с фторидом калия, гидроокись циркония (свежеосажденная, отмытая от  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) хорошо титруется в присутствии ионов  $\text{F}^-$  и за 5—7 мин. оттитровывается 4 *г-экв*  $\text{OH}^-$  на 1 *г-атом*  $\text{Zr}$ , в то время как в отстоявшейся (2—3 суток) гидроокиси оттитровывается за 5 мин. только 2 *г-экв*  $\text{OH}^-$  на 1 *г-атом*  $\text{Zr}$ , а следующие 2 *г-экв* титруются десятки часов. Эти опыты дают возможность представить процесс старения гидроокиси циркония по следующей схеме:



Дальнейшими опытами по титрованию в присутствии перекиси водорода, оксалата и трифторида циркония было показано, что только в твердой фазе этих соединений находится цирконил-ион, в растворах, в зависимости от кислотности, температуры и других условий, существуют различные гидратированные ионы типа  $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ , а также полимерные ионы. Данные этих опытов согласуются с данными рентгеноструктурных исследований и ИК-спектрами поглощения различных соединений циркония.

Опубликован ряд работ по изучению состояния иона циркония в растворах минеральных (соляной, серной, азотной, хлорной) и

некоторых органических кислот. Отличительная особенность водных растворов соединений циркония — высокая степень их гидролиза, значительное число образующихся различных комплексных ионов и склонность к образованию полимерных соединений. Последний процесс приводит также к образованию коллоидных частиц (золей) с различными зарядами. Состояние иона циркония зависит от того, какой из указанных процессов превалирует. Сложность поведения циркония в растворах еще усугубляется тем, что для соединений циркония в растворе в ряде случаев характерно медленное достижение состояния равновесия, иногда в течение недель и месяцев [401].

Цирконий в различных аналитических условиях, в зависимости от состава и способа приготовления раствора, может присутствовать в виде ионов различного состава (оксоионы, гидрооксоионы, акваионы и др.) и проявлять неодинаковую реакционную способность. Этим можно объяснить невоспроизводимость в ряде случаев аналитических методик. В качестве иллюстрации можно привести примеры необходимости предварительной подготовки растворов прежде, чем выполнить те или иные аналитические реакции: при титровании циркония комплексоном III в присутствии *n*-нитробензолазопирскатехина [232] необходимо предварительно нагреть раствор до кипения при 2 *N* концентрации соляной кислоты (для получения  $Zr^{4+}$ ). Фотометрическое определение циркония ализарином S возможно только в 0,1—0,2 *M* HCl, так как при более низких кислотностях происходит глубоко идущий гидролиз растворов солей циркония и окрашенного соединения не образуется [476, 256]. Существенное значение для получения воспроизводимых результатов имеет порядок прибавления реагентов к водному раствору хлорида циркония. Если к водному раствору сначала прибавить ализарин S, а затем HCl, то результаты для циркония будут заниженными и плохо воспроизводимыми. Обратный порядок внесения реагентов с выдерживанием циркония в солянокислой среде позволяет получить воспроизводимые результаты [482].

**Гидролиз.** Вследствие высокого заряда и малого радиуса ионы циркония и гафния обнаруживают тенденцию к гидролизу в водном растворе. Простые соли циркония, как тетрагалогениды, тетранитрат, бурно реагируют с водой с образованием сильнокислых растворов. Так, например,  $ZrCl_4$  при растворении в воде образует оксихлорид  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  с освобождением ионов водорода. Как уже указывалось, раствор этой соли с концентрацией 0,05 *M* имеет рН 1. Таким образом, водные растворы нормальных солей циркония всегда имеют кислую реакцию. Даже процесс перекристаллизации нормальных солей циркония из сильнокислых растворов сопровождается заметным гидролизом.

Фундаментальные исследования природы ионов, образующихся в растворах циркония, выполнили Конник и Мак-Ви [394] с использованием метода распределения в двухфазной системе вода —

бензол, содержащей теноилтрифторацетон (ТТА). В зависимости от концентрации водородных ионов в водном растворе устанавливается равновесие



При низких концентрациях циркония в интервале концентрации хлорной кислоты от 2 до 0,3 М и температуре 25°С цирконий находится в виде ионов  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$ , а при концентрациях, меньших чем 0,2 М, имеются ионы  $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ . Константа равновесия реакции

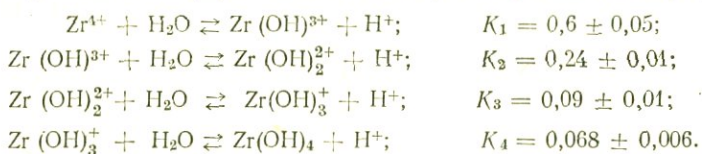


оказалась равной 0,187 [28].

При понижении концентрации водородных ионов число гидроксильных групп возрастает. Наоборот, при высокой кислотности раствора имеется четырехзарядный ион циркония  $\text{Zr}^{4+}$ .

Конник и Рис [395] показали, что в 2 N растворе хлорной кислоты существуют четырехзарядные ионы  $\text{Zr}^{4+}$ , не связанные с гидроксильными ионами. Эти данные были подтверждены Ларсеном и сотрудниками [588, 593], которые, используя метод ионного обмена, показали, что при концентрации от 0,2 до 2 М в результате гидролиза образуются комплексные соединения циркония, и только при концентрации хлорной кислоты 2 М и выше цирконий находится в виде иона  $\text{Zr}^{4+}$ .

Соловкин [258], изучая зависимость экстракции микроколичеств циркония ( $\text{Zr}^{95}$ ) трибутилфосфатом от концентрации водородных ионов и нитрат-ионов, рассчитал по экспериментальным данным Конника и Мак-Ви константы ( $K$ ) для последовательных реакций гидролиза  $\text{Zr}^{4+}$  (при ионной силе раствора около двух):



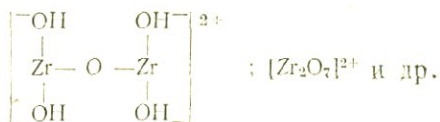
Процесс гидролиза солей циркония в растворах подчиняется общим закономерностям. Гидролиз галогенидов циркония прогрессирует во времени и углубляется с повышением температуры. Степень гидролиза зависит от концентрации исходного раствора; отмечено влияние разбавления на увеличение гидролиза растворов циркония [791]. На гидролиз циркония заметно влияет природа кислоты. В хлорнокислых растворах соли циркония подвергаются гидролизу в меньшей степени, чем в солянокислых и азотнокислых [175].

Указанные работы позволяют сделать вывод, что гидролиз циркониевых соединений оказывает определенное влияние на свойства

растворов циркония и наряду с комплексообразованием играет значительную роль в аналитической химии этого элемента. В водных растворах солей циркония в результате гидролиза вместе с ионами  $Zr^{4+}$  могут присутствовать оксо-, гидроксо-, цирконат-ионы, а также, в зависимости от природы аниона, различные комплексные соединения.

Катионы  $Zr^{4+}$  и образующиеся в результате гидролиза оксоионы  $ZrO^{2+}$ , а также другие ионы взаимодействуют с реагентами с различной степенью легкости и, видимо, образуют неодинаковые продукты реакции. Ионы  $Zr^{4+}$  реагируют значительно быстрее остальных ионов и часто дают более яркие окраски, чем оксоионы. Образованием оксоионов  $ZrO^{2+}$  объясняется медленное развитие окраски при взаимодействии с ализарином и некоторыми другими реагентами. Поэтому рекомендуется выполнять специальные манипуляции для перевода циркония в ионы  $Zr^{4+}$  [208].

Кузнецов и сотрудники [169] подошли к вопросу установления типов ионов, в виде которых присутствует цирконий в растворе, с аналитической точки зрения, воспользовавшись неодинаковым их отношением к реагентам, дающим с цирконием окрашенные продукты. По наблюдениям авторов, обработка аммиаком даже на холоду чистых растворов солей  $Zr^{4+}$  с последующим растворением образовавшегося осадка соляной кислотой не приводит к образованию растворов, содержащих ионы  $Zr^{4+}$ . Полученные растворы ведут себя так же, как и растворы оксоионов циркония, и только после подкисления до 2 N по HCl и выше эти растворы, спустя длительное время, начинают давать реакции ионов  $Zr^{4+}$ . Продолжительное нагревание слабокислых растворов циркония также приводит к исчезновению реакций иона  $Zr^{4+}$ . Если же обработке аммиаком подвергаются растворы, содержащие, кроме циркония, и другие элементы, например алюминий, при введении соляной кислоты образуются растворы, дающие окрашенные реакции ионов  $Zr^{4+}$ . По мнению Кузнецова, это происходит потому, что процесс образования осадка гидроокиси циркония проходит стадию полиядерных оксоионов [604]:



При растворении гидроокисей в кислоте не образуются ионы  $Zr^{4+}$ , а возникают в первую очередь полиядерные оксоионы, которые не дают реакций ионов  $Zr^{4+}$ . Если же в растворе, кроме циркония, присутствует алюминий, то при добавлении аммиака уже выделяется смешанная гидроокись, в которой атомы циркония разделены атомами алюминия. При растворении в кислотах такой гидроокиси не могут образоваться полиоксоионы циркония, а образуются простые ионы.

Действительно, для образования ионов  $Zr^{4+}$  после растворения осажденных гидроокисей достаточно десятикратного количества алюминия. Так как алюминий не мешает взаимодействию циркония с арсеназо I, то осаждение циркония в присутствии алюминия—удобный аналитический прием.

**Образование полиядерных соединений.** Непосредственно с процессом гидролиза соединений циркония в растворе связано образование полимерных соединений, оказывающих большое влияние на состояние и аналитическое поведение ионов циркония в растворе. Процесс полимеризации объясняет некоторые особенности химии водных растворов соединений циркония.

На образование полимерных соединений в растворах указывают многие явления при экстрагировании, электрометрическом титровании, нейтрализации и т. д.

Выше уже указывалось, что Бриттон [366] при электрометрическом титровании дихлорида циркония щелочью пришел к выводу, что в растворе образуется ион  $[Zr(OH)_{3.5}^{5+}]_n$ . Так как заряд реального иона не может быть меньше единицы, то, очевидно, в процессе нейтрализации соли циркония щелочью образовался полимерный ион с фактором полимеризации  $p \geq 2$ .

Конник и Рис [395] изучали полимеризацию циркония в 1 и 2 M растворах хлорной кислоты путем исследования экстракции бензолом комплексного соединения циркония с теноилтрифторацетоном (ТТА) как функции концентрации циркония. Коэффициент распределения выше определенной концентрации циркония начинает зависеть от нее, что связано с полимеризацией в растворе:  $xZr(IV) \rightleftharpoons Zr_x(IV)$ . Результаты спектрофотометрического исследования комплексных соединений  $Zr^{4+}$ -ТТА подтверждают существование при этих условиях только тримеров и тетрамеров циркония [534, 650]. Другие авторы [60, 724], изучая экстракцию циркония различными методами, наблюдали уменьшение коэффициента распределения циркония при повышении его концентрации. Листер и Мак-Дональд [604] исследовали самодиффузию в 0,1 M растворе нитрата циркония в  $HNO_3$  и при понижении кислотности растворов наблюдали уменьшение скорости извлечения циркония ионитом, т. е. уменьшение коэффициента диффузии. Эти факты также указывают на полимеризацию ионов циркония при увеличении его концентрации или уменьшении кислотности раствора. Шульц и Ларсен [724] полагают, что процесс полимеризации протекает по уравнению



В 2 M растворе хлорной кислоты полимеры образуются при концентрациях циркония, равных приблизительно  $2 \cdot 10^{-3}$  M, в то время как в 1 M растворе они появляются при таких низких концентрациях циркония, как  $2 \cdot 10^{-4}$  M. Среди образующихся по-

лимеров преобладают димеры, содержащие 3 — 5 гидроксильных групп, хотя не исключено наличие и высших полимеров. Вероятно, существует последовательная серия полимеров (начиная с димера).

На образование полимеров циркония указывают значения величины точек замерзания и рН водных растворов [319, 595].

Большинство исследований процесса полимеризации растворов солей циркония имеет качественный характер. Работы по определению факторов полимеризации в различных условиях пока еще немногочисленны. Изучение скорости диффузии при концентрации циркония  $0,1 \text{ M}$  в  $1,2 \text{ N}$  азотной кислоте показало, что фактор полимеризации равен 2 [530]. Методом ультрацентрифугирования [534, 573] было установлено, что при концентрации водородных ионов  $1$  и  $3 \text{ N}$  фактор полимеризации ( $p$ ) соответственно равен  $3$  и  $2 - 2,6$  ( $[Zr] = 0,05 \text{ M}$ ).

Эти же авторы показали, что в  $1 \text{ M HCl}$  или  $\text{HClO}_4$  наиболее устойчивы тримеры и тетрамеры. Старение или нагревание увеличивает, а понижение температуры заметно уменьшает фактор полимеризации.

При кислотности не более  $0,2 \text{ M}$  ионы гафния более высоко полимеризованы и полидисперсны, чем в  $1 \text{ M HCl}$ . Полимеризация ионов циркония и гафния происходит одинаково. Основное различие состоит в том, что при низкой кислотности ионы циркония более склонны к полимеризации и более высоко агрегированы по сравнению с ионами гафния.

Цилен и Коиник [817] повторили работы предыдущих авторов и подтвердили, что в  $1$  и  $2 \text{ M HClO}_4$  при  $25^\circ \text{C}$  в интервале концентраций циркония  $10^{-4} - 10^{-2} \text{ M}$  основными формами являются тример и тетрамер циркония. Константы образования тримера и тетрамера при  $25^\circ \text{C}$   $n\text{Zr}^{4+} + m\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zr}_n(\text{OH})_m^{(4n-m)+} + m\text{H}^+$  при ионной силе 2 оказались почти одинаковыми для 1 и 2 M кислотности и равными  $(2,4 - 2,5) \cdot 10^5$  (для тримера) и  $(2 - 1,5) \cdot 10^5$  (для тетрамера).

Бабко и Гридчина [27] для изучения фактора полимеризации выбрали метод определения относительной скорости диализа циркония в растворах. Авторы использовали метод, разработанный Бринтцингером [364], который состоит в том, что в одинаковых условиях определяют коэффициент диализа двух веществ ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ), а затем по формуле  $M_1 = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^2 M_2$  рассчитывают молекулярный вес одного из них ( $M_1$ ), если молекулярный вес другого ( $M_2$ ) известен.

Метод сравнительного диализа показал, что фактор полимеризации циркония зависит от концентрации циркония и концентрации водородных ионов. С повышением концентрации циркония или с понижением концентрации ионов  $\text{H}^+$  относительный коэффициент диализа уменьшается, что указывает на образование полимерных

ионов. Изучая влияние концентрации циркония на его поглощение катионитом КУ-1 из хлорнокислых растворов, Бабко и Набиванец [31] подтвердили, что фактор полимеризации возрастает при увеличении концентрации циркония и уменьшении кислотности среды. Относительная скорость диализа ионов циркония одинакова в растворах хлорной, соляной и азотной кислот при равных условиях. Отсюда можно сделать вывод, что на фактор полимеризации в растворах не влияют хлорид- и нитрат-ионы. При действии фторида, оксалата, перекиси водорода, ацетилацетона полимерные формы циркония разрушаются. При увеличении концентрации  $H_2F_2$  скорость диализа ионов циркония увеличивается, т. е. происходит разрушение полимеров. В  $0,05 N$  растворе хлорной кислоты полное разрушение полимеров происходит при отношении  $Zr : HF = 1 : 4$ , а в  $1 N$  — при отношении  $1 : 1$ . Авторы установили также, что основная масса циркония в растворе находится не в виде смеси полимерных ионов, а в виде одной формы в зависимости от концентрации циркония и кислотности раствора.

В приведенных работах образование полимерных соединений связывается с гидролизом и не рассматривается механизм процесса полимеризации циркония в растворе. В свете современных представлений о химии координационных соединений, рассматриваемых в фундаментальной монографии Бейлара [39], процесс полимеризации можно связать с образованием оловых соединений (оляцией). Оловые соединения — это комплексные соединения, в которых атомы металла связаны между собой посредством мостиковых ОН-групп. Процесс образования оловых соединений из гидроксо соединений называется оляцией, а превращение оловых групп в мостиковые оксогруппы с отщеплением от каждой оловой группы протона — оксоляцией. Оляция часто сопровождается оксоляцией либо замещением анионами, либо тем и другим процессом одновременно.

В определенных условиях концентрации циркония и кислотности раствора идет процесс оляции, который завершается образованием полимерных ионов. Оловые мостики могут замещаться анионами, присутствующими в растворе. Степень замещения анионами оловых мостиков определяется относительными концентрациями реагентов, относительной способностью к координации внедряющегося аниона и замещаемой группы и длительностью старения растворов [734]. Анионы, которые могут легко войти в координационную сферу и заместить гидроксогруппы, предотвращают образование оловых мостиков. Поэтому в присутствии  $H_2F_2$ , как уже отмечалось, разрушаются полимерные формы циркония (разрушается оловый мостик при замещении кислорода фтором). Замещение анионами уменьшается в следующем порядке: оксалат > цитрат > тартрат > гликолат > ацетат > формиат > сульфат.

Для гидрозольной окиси циркония отмечалось обращение знака заряда [781]. Например, при пептизации гидратированной окиси

циркония солями оксикислот образуются гидрозоль с отрицательно заряженными мицеллами. Если во внутреннюю сферу вступает достаточное количество анионов, то комплекс приобретает отрицательный заряд.

Так как оба процесса — и гидролиз (превращение аквогрупп в гидроксогруппы) и оксоляция (превращение оловых групп в оксогруппы) — приводят к уменьшению положительного заряда комплексного иона, то при кипячении зольей, способствующем протеканию того и другого процесса, уменьшается количество аниона, которое надо прибавить, чтобы вызвать осаждение мицелл или изменить их знак заряда на обратный. Полученные таким образом золь цирконата очень устойчивы.

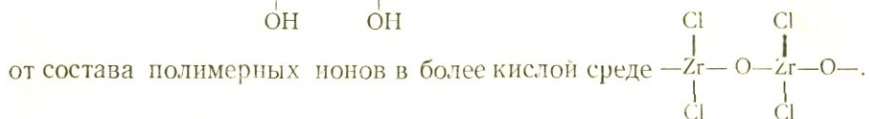
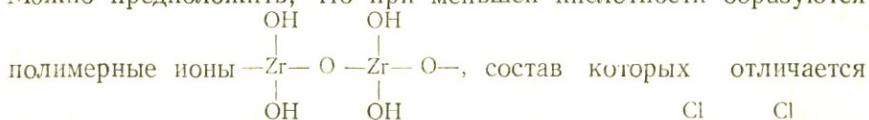
Кислые золь цирконата можно также приготовить действием кислот, анионы которых способны к координации гидратированной окисью циркония.

Природа полимеров (зольей), полученных при низких кислотностях или присутствующих в разбавленных водных растворах солей циркония, отличается от природы полимеров, образующихся в сильноокислых средах. При продолжительном стоянии (старении) растворы циркония даже при высокой концентрации водородных ионов образуют полимерные соединения, идентичные по свойствам полимерам, полученным при низких кислотностях. При выполнении аналитических реакций с растворами циркония следует всегда учитывать, что свежеприготовленные растворы резко отличаются по свойствам от растворов, прокипяченных или долго стоявших. Из свежеприготовленных растворов оксалаты, тартраты и цитраты щелочных металлов осаждают соли циркония, легко растворимые в избытке осадителя. Полученные осадки в случае старых (кипевших) растворов не растворяются в избытке осадителя. Гидроокись (или основная соль), осажденная из кипевшего раствора, отличается по составу от гидроокиси, полученной из свежеприготовленного раствора.

Рассмотренные работы по гидролизу и полимеризации позволяют сделать вывод, что в зависимости от концентрации циркония и кислотности раствора могут существовать мономеры  $Zr(OH)_4^{(4-n)+}$ , где  $n = 0, 1, 2, 3$  и  $4$ , или тримеры и тетрамеры. Мономер может существовать только в очень разбавленных растворах циркония и при рН 1,0. Существование негидролизованного мономера возможно только в сильноокислых средах. Переход циркония из одного состояния в другое сопровождается изменением рН раствора во времени, увеличением степени гидролиза и полимеризации, изменением вязкости, превращением золь в гель и т. д.

Для аналитической химии циркония значительный интерес представляет влияние состояния циркония в растворе на его аналитические свойства, в первую очередь на взаимодействие циркония с органическими реагентами. Интересные исследования в этом направлении выполнили Бабко и Гридчина [28]. Они изучили

влияние состояния циркония на скорость образования окрашенного соединения циркония с ксиленоловым оранжевым. При изменении оптической плотности таких растворов с кислотностью от 0,01 до 2 *N* и содержанием ксиленолового оранжевого  $2 \cdot 10^{-5}$  *M* было установлено, что максимальная окраска развивается сразу после добавления реагента только в случае исходных растворов с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  *M* циркония в 1—2 *N* *HCl*, т. е. в отсутствие полимерных ионов [27]. Для растворов с меньшей кислотностью и более высокой концентрацией циркония оптическая плотность вначале меньше равновесной, затем она постепенно увеличивается и достигает максимального значения через различное время после добавления реагента. Это время зависит от состояния циркония в исходном растворе. С понижением кислотности исходного раствора до 0,1—0,01 *N* наблюдается заметное уменьшение скорости развития окраски. В 0,01 *N* *HCl* максимальной окраски не достигается даже через сутки после добавления реагента. Таким образом, наличие в растворе гидролизованных полимерных ионов циркония приводит к замедлению образования окрашенных комплексов или цирконий в таком состоянии вовсе не образует окрашенного комплекса. Развитие окраски со временем можно объяснить разрушением полимерных ионов в результате образования комплекса с ксиленоловым оранжевым. Реакционная способность различных полимерных ионов циркония в большей степени зависит от кислотности исходного раствора, чем от концентрации циркония. Можно предположить, что при меньшей кислотности образуются



Связь *Zr* с *OH*-ионами прочнее, чем с *Cl*-ионами, поэтому вытеснение последних при взаимодействии циркония с ксиленоловым оранжевым происходит легче. Нагревание раствора соли циркония при невысокой кислотности до прибавления реагента приводит к более глубокому гидролизу, и оптическая плотность для предварительно нагретых растворов несколько ниже, чем для ненагретых. Нагревание растворов с концентрацией циркония  $1 \cdot 10^{-3}$  *M* и *pH*  $\geq 2$  перед добавлением реагента приводит к полной потере реакционной способности циркония.

На основании этих опытов можно было прийти к выводу, что полимерные ионы, образовавшиеся при низкой кислотности на холоду, при нагревании увеличиваются до размеров коллоидных частиц, которые не разрушаются даже в присутствии ксиленолового оранжевого. Перевод циркония в нереакционноспособное состояние нагреванием раствора с *pH* 2 авторы использовали для

определения тория ксиленоловым оранжевым и алюминия — алюминоном в присутствии 50—100 мкг Zr.

Для перехода большей части циркония в реакционноспособное состояние необходима 1—2 *N* кислотность. При этой кислотности образуется реакционноспособные ионы  $Zr^{4+}$  в результате сдвига равновесия



Если  $1 \cdot 10^{-3}$  *M* раствор  $ZrOCl_2$  в 2 *N*  $HCl$  нагреть до  $100^\circ C$  в течение 5 мин., то цирконий практически полностью переходит в реакционноспособное состояние. Для растворов с более высокой концентрацией циркония необходимо увеличить концентрацию кислоты. В 5*N*  $HCl$  при нагревании в течение 5 мин. цирконий переходит полностью в реакционноспособное состояние, независимо от концентрации циркония и предварительной обработки раствора.

Предварительное осаждение гидроокиси циркония также понижает его реакционную способность после растворения в 1 *N* соляной кислоте. Как уже было показано, введение десятикратных количеств алюминия в виде соли перед осаждением гидроокиси препятствует уменьшению реакционной способности циркония [169]. Серная кислота, образующая комплекс с цирконием, способствует разрушению полимерных ионов, и введение ее 10-кратного избытка при растворении гидроокиси резко повышает реакционную способность ионов циркония с ксиленоловым оранжевым. Аналогично влияет состояние циркония в растворе на его взаимодействие с другими органическими реагентами.

Так как условия приготовления и хранения растворов солей циркония значительно влияют на их свойства, требуются специальные методы приготовления растворов мономолекулярного циркония, что особенно важно при работе с радиоактивным цирконием  $Zr^{95}$ . Некоторые авторы рекомендуют готовить и хранить соли циркония в 10 *M* растворе  $HCl$ , считая, что только в этих условиях он находится в форме мономера и катиона [722, 769]. Растворы соли циркония в 1 *M*  $HCl$  имеют частично коллоидную природу, а 0,1 *M* водный раствор нитрата циркония является коллоидным. Это свойство нитрата циркония было использовано Айресом [326] для ионообменного метода очистки циркония от примесей.

Старик и сотрудники [263—265] изучали состояние микроколичеств радиоциркония ( $Zr^{95}$ ) в растворах в зависимости от pH. В водных растворах цирконий при концентрациях  $10^{-9}$ — $10^{-11}$  *M* может существовать в форме простых и комплексных положительно заряженных ионов (pH 0—1,5), в виде отрицательно заряженных высокодисперсных коллоидов (pH 4—12), в виде грубодисперсных адсорбционных коллоидов — псевдоколлоидов (pH 1,5—5). Так, например, в азотнокислом растворе  $Zr^{95}$  ( $10^{-9}$  *M*) существует в виде различных гидролизованых форм [264] (табл. 2).

## Предполагаемые формы нахождения циркония в растворах в отсутствие аддендов

pH	Ионы и молекулы
< 0	Zr <sup>4+</sup> , Zr(OH) <sup>3+</sup> (мономеры)
0—1	Zr <sup>4+</sup> , Zr(OH) <sup>3+</sup> , Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup> (мономеры)
1,0—1,5	Zr(OH) <sup>3+</sup> , Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup> (мономеры)
1,5—4,0	Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup> (мономер), [Zr(OH) <sub>x</sub> <sup>4-x</sup> ] (полимеры, псевдоколлонды)
4,0—12	{Zr(OH) <sub>4</sub> } <sub>n</sub> (истинные кристаллы)
> 12	Цирконаты

**Комплексообразование.** Высокий заряд, малый радиус, сравнительно невысокий потенциал ионизации позволяют отнести Zr<sup>4+</sup> и Hf<sup>4+</sup> к группе типичных комплексообразователей [315].

По способности к комплексообразованию с цирконием неорганические адденды располагаются в следующем ряду: OH<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Таблица 3

## Комплексообразование циркония с некоторыми аддендами в 2 M растворе хлорной кислоты [394]

Вещество	Химическая формула	Концентрация, M	Количество циркония, несвязанного в комплексе (индикаторное количество), %
Бисульфат-ион . . . . .	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,0031	56
Фтористоводородная кислота . . . . .	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup>	22
Щавелевая кислота . . . . .	HOOC—COOH	0,001	0,36
Малоновая кислота . . . . .	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	0,01	100
Янтарная кислота . . . . .	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0,005	100
Глутаровая кислота . . . . .	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	0,1	94
Фумаровая кислота . . . . .	HOOCCH=CHCOOH	0,05	88
Малеиновая кислота . . . . .	HOOCCH <sup>1</sup> —CHCOOH	0,05	74
Ортофосфорная кислота . . . . .	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,012	68
Ортоборная кислота . . . . .	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,1	100
Метакремневая кислота . . . . .	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,01	87
Уксусная кислота . . . . .	CH <sub>3</sub> COOH	1,0	100
Трифторуксусная кислота . . . . .	CF <sub>3</sub> COOH	0,11	51
Перекись водорода . . . . .	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,015	63

В табл. 3 приведены данные Конника и Мак-Ви [394], характеризующие относительную прочность комплексов циркония с некоторыми аддендами в 2 M растворе хлорной кислоты.

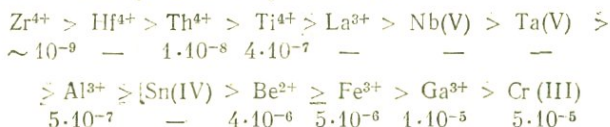
Изучалась [20, 36] относительная прочность комплексов циркония с различными аддендами металлиндикаторным методом [170a].

*Комплексообразование с галоидами.* Для галоидных соединений циркония весьма характерно комплексообразование с соответствующими галоидоводородными кислотами, особенно с их солями. Наиболее типичны галогенные комплексы  $M_2ZrG_6$  (где M — одновалентный металл). Они хорошо кристаллизуются и подвергаются гидролизу меньше, чем исходные галогениды  $ZrG_4$ . Это указывает на устойчивость комплексных ионов  $[ZrG_6]^{2-}$  в растворе. Устойчивость комплексов уменьшается с увеличением атомного веса галоида. Фторидные комплексы устойчивы в водных растворах [394]. Хлоро- и бромосоединения были получены в спиртовых растворах [727]. Для циркония и гафния известны комплексы



Было показано [589], что гептафтороцирконат калия  $K_3[ZrF_7]$  в кристаллическом состоянии состоит из отдельных ионов гептафтороцирконата, причем атом циркония находится в центре октаэдра из атомов фтора, а седьмой атом фтора находится над центром одной из граней. Поскольку соединения циркония и гафния изоморфны, в аналогичных соединениях гафния также имеет координационное число 7. Известно также соединение  $Na_5ZrF_9$ . Фторидные комплексы используются для разделения циркония и гафния [522, 589].

Фторидные комплексы некоторых элементов по прочности ( $K_{\text{н}}$ ) располагаются следующим образом [21]:



Для элементов четвертой группы периодической системы максимум прочности смещается вниз:  $Si < Ti < Zr < Hf$ . Имеющиеся данные показывают, что связь  $Si - F$  значительно слабее, чем связь  $Ti - F$ , а последняя слабее связи  $Zr - F$ . Таким образом, из всех известных фторидных комплексов наиболее прочны комплексы циркония, гафния и тория.

*Сульфатные комплексы.* Цирконий образует также ряд комплексных соединений с ионами  $SO_4^{2-}$ . При электролизе раствора  $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  к катоду идет водород, тогда как цирконий вместе с ионами  $SO_4^{2-}$  перемещается к аноду. Это заставляет приписывать гидрату сульфата циркония формулу комплексного соединения  $H_2[ZrO(SO_4)_2]$ . Цирконий с сульфатом образует комплексы  $M_2[Zr(SO_4)_3]$  и  $M_4[Zr(SO_4)_4]$ .

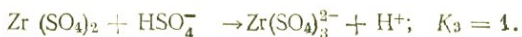
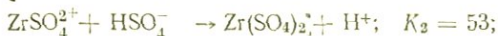
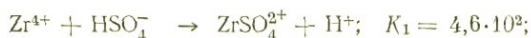
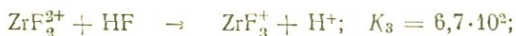
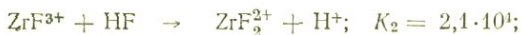
Изучение системы  $Zr(SO_4)_2 - H_2SO_4 - H_2O$  на катионитах [128] показало, что по мере прибавления серной кислоты происходит резкое снижение поглощения циркония катионитом до отношения  $H_2SO_4 : Zr(SO_4)_2 = 2$ , после чего кривые зависимости поглощения циркония от концентрации  $H_2SO_4$  меняют свое направление. Можно предположить, что происходит образование  $H_4[Zr(SO_4)_4]$ ; это согласуется с данными других авторов о сульфатных комплексах циркония [38, 80, 215].

Блументаль [351] считает, что почти все соединения циркония с сульфат-ионами могут рассматриваться как сульфатопронизводные гипотетической метацirkониевой кислоты  $H_2ZrO_3$  или  $H-O-Zr-O-H$ , в которой одна, две, три или четыре связи



с гидроксильной или оксогруппой замещаются связями с сульфатными группами. В результате такого замещения образуются соединения  $HSO_4ZrOON$ ,  $(HSO_4)_2ZrO$ ,  $(HSO_4)_3ZrOH$  и  $Zr(HSO_4)_4$ . Все эти соединения известны как полимерные; они содержат два или более атомов циркония в молекуле. Из этих соединений наиболее известна тригидратдисульфатоцirkониевая кислота  $H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ , о которой впервые сообщил еще Берцелиус в 1824 г. Позже другие авторы изображали это соединение как тетрагидрат сульфата циркония  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Если дисульфатоцirkониевую кислоту нагреть до  $380^\circ C$ , то она теряет кристаллизационную воду и образует  $Zr(SO_4)_2$ .

Конник и Мак-Ви [394] подробно исследовали процесс комплексообразования циркония с сульфатными и фторидными ионами в 2 M растворе  $HClO_4$  и показали, что цирконий образует более устойчивые комплексы с ионами  $F^-$ , чем с ионами  $HSO_4^-$ . Вычисленные ими по методу Ледена [596] константы равновесия ( $K$ ) для последовательных реакций образования комплексов с ионами  $F^-$  и  $SO_4^{2-}$  имеют следующие значения:



В аналитической химии циркония эти комплексные соединения занимают значительное место. Фторидный комплекс циркония настолько прочен, что окрашенные соединения циркония с ализирином S и другими органическими веществами разрушаются в при-

сутствии ионов фтора. Получению некоторых окрашенных соединений циркония мешают и сульфат-ионы, хотя последние образуют относительно менее прочные комплексные соединения.

Как правило, растворение металла или сплава проводится при помощи  $\text{H}_2\text{F}_2$  с последующим выпариванием с серной кислотой или сплавлением с пиросульфатом калия. Поэтому всегда следует считаться при выборе метода с влиянием ионов  $\text{F}^-$  и  $\text{SO}_4^-$  на ход анализа.

*Комплексообразование с ионами  $\text{OH}^-$ .* Молекулы воды могут выступать в качестве аддендов, образуя комплексные акваионы с  $\text{Zr}^{4+}$ , характеризующиеся ионным типом связи [315]. По теоретическим подсчетам, приведенным в монографии Сиборга и Каца [257], константа равновесия реакции



должна меняться от  $2 \cdot 10^{-4}$  для  $\text{Th}^{4+}$  до  $2,5 \cdot 10^{-1}$  для  $\text{Zr}^{4+}$ , а относительная тенденция к гидролизу четырехзарядных катионов должна возрастать в следующем порядке:  $\text{Th}^{4+} < \text{U}^{4+} < \text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+} \approx \text{Ce}^{4+} < \text{Hf}^{4+} < \text{Zr}^{4+}$ , т. е. в порядке возрастания ионного потенциала ф. Ионы  $\text{Zr}^{4+}$  с максимально высоким ионным потенциалом испытывают ярко выраженную тенденцию к комплексообразованию с ионами гидроксидов. Эти гидроксокомплексы  $\text{Zr}^{4+}$ , как уже отмечалось, должны быть весьма устойчивыми в растворах разбавленных кислот. Более подробно комплексообразование с ионами  $\text{OH}^-$  ранее рассматривалось в связи с процессами гидролиза и образования полимерных соединений.

*Пероксидные комплексы циркония.* При действии на соединения циркония  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{Na}_2\text{O}_2$  получается перекись циркония  $\text{Zr}_2\text{O}_5$ . В свободном состоянии гидрат перекиси циркония представляет студенистый белый осадок. По составу он соответствует гидрату окиси циркония, в котором одна или несколько гидроксильных групп замещены на группу  $-\text{OON}$ , например  $\text{ZrO}(\text{OON})_2$ . Перекисное соединение циркония растворяется в избытке  $\text{H}_2\text{O}_2$  и едкой щелочи [228], имеет ярко выраженные кислотные свойства, почти не подвергается гидролизу и представляет типичную надкислоту. Гидроперекись циркония обладает сильными окислительными свойствами. Описаны некоторые малорастворимые перекисные соединения циркония:  $\text{Zr}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [330],  $\text{ZrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [331],  $\text{Zr}(\text{OON})(\text{OH})_3$  [227], и пероксиды непостоянного состава  $\text{Me}_2(\text{OO})_2 \cdot \text{Zr}(\text{OH})_2$  [228]. Перекисные комплексные сульфаты циркония  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\text{O}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  представляют продукты замещения одной из группы  $\text{SO}_4^{2-}$  в комплексах  $\text{Me}_3[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]$  на группу  $-\text{O}-\text{O}-$  [80]. Некоторые авторы полагали, что в кислой среде (рН 1—3) в присутствии избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  цирконий образует только малорастворимое перекисное соединение и что в этих условиях цирконий может быть осажден количественно [588], однако Бабко и Улько [34] показали, что из соляно- и азотнокислых растворов циркония, содержащих

3%-ную перекись водорода, при pH 2—3 не происходит осаждения гидроокиси циркония. Ранее было отмечено [26], что если к перекисному комплексному соединению титана, образующемуся в кислой среде, прибавить раствор нитрата циркония, то желтая окраска комплекса значительно ослабляется, а при избытке соли циркония вовсе исчезает. Это указывает на то, что в кислой среде цирконий образует с перекисью водорода бесцветные растворимые перекисные комплексы. С образованием растворимого пероксидного комплекса связано также растворение оксалата циркония при действии перекиси водорода.

При изучении в кислой среде системы  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+} - \text{Zr}^{4+}$  был установлен [34] состав и прочность растворимых перекисных комплексов циркония. Существуют растворимые перекисные комплексы циркония в кислой среде с отношением  $\text{Zr} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$  и  $1 : 2$ , представляющие продукты присоединения молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  к ионам циркония.

В щелочной среде (pH 12—14) в растворе образуется комплекс с отношением  $\text{Zr} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ . Это соединение наиболее устойчиво при pH 12—13. Опыты по электромиграции ионов перекисного комплекса циркония при pH 12—14 показали, что комплексный ион перемещается к аноду.

*Перхлораты циркония.* В последнее время появились сообщения о перхлоратных комплексах переходных металлов [532, 578, 584], а также циркония [653]. Состав полученного перхлората соответствовал формуле  $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы гигроскопичны и хорошо растворяются в воде с медленным выделением тепла. Анализ после дегидратации дал формулу  $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кондуктометрическое титрование свежеприготовленного раствора обнаружило диссоциацию соединения на два иона —  $\text{ZrOClO}_4^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  — при концентрации порядка  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ M}$  со средней константой диссоциации  $K = 1,856 \cdot 10^{-3}$ . Титрование водного раствора стандартным раствором NaOH дает на кривой нейтрализации два перегиба, показывающие асимметрическую природу двух перхлоратных групп в растворе перхлората циркония.

*Оксалатные комплексы циркония.* Методом анализа растворов оксалата циркония было установлено [365], что в водных растворах щавелевой кислоты или ее солей цирконий образует ионы  $[\text{Zr}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_{16}]^{16-}$ . Методом электрометрического титрования раствора нитрата циркония оксалатом натрия было показано, что образование оксалатов циркония идет ступенчато:  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ;  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  [640].

Для изучения комплексообразования в растворах широко применяют метод ионного обмена [283]. Им был изучен и установлен состав оксалатного комплекса циркония [128, 194] и гафния [194].

*Комплексообразование с некоторыми карбоновыми и оксикарбоновыми кислотами* [247]. Карбоновые кислоты — малоновая, янтарная, глутаровая, глутаминовая, маленная — не изменяют

коэффициента распределения циркония (гафния) между катионитом КУ-2 и 0,125 *M* раствором хлорной кислоты, что указывает на отсутствие заметного комплексобразования.

Оксикарбоновые кислоты — лимонная, винная, яблочная, молочная и триоксиглутаровая — резко изменяют коэффициент распределения даже в сильнокислой среде (2,0 *M*  $H^+$ ). В сильнокислых растворах они находятся в недиссоциированном состоянии, вследствие чего цирконий (гафний) взаимодействует с недиссоциированной формой оксикислоты.

Поскольку указанные оксикислоты, за исключением молочной, являются двусновными и более (лимонная), то при образовании комплекса с  $Zr^{4+}$  ( $Hf^{4+}$ ) от молекулы органической кислоты может отщепиться один или несколько ионов водорода. В случае винной кислоты реакция комплексобразования с ионом  $Me^{4+}$  схематически может быть представлена уравнением



и константа равновесия этой реакции будет равна

$$K = \frac{[MeH_{2-n}Tart^{4-n}][H^+]^n}{[Me^{4+}][H_2Tart]}$$

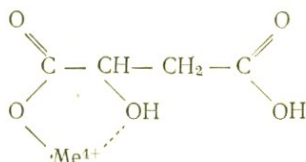
Значение констант равновесия и состав образуемых комплексов приведены в табл. 4.

Таким образом, при концентрации водородных ионов 2 моль/л лимонная, винная и яблочная кислоты образуют комплексы (с молярным отношением 1 : 1):  $MeHMal^{3+}$  (малаты),  $MeHTart^{3+}$  (тарtrato),  $MeHCit^{3+}$  (цитраты); молочная и триоксиглутаровая кислоты (с молярным отношением 1 : 1 и 1 : 2):  $MeLact^{3+}$  и  $Me(Lact)_2^{2+}$  (лактаты),  $MeHTog^{3+}$  и  $Me(HTog)_2^{2+}$  (триоксиглутараты). Следует отметить, что состав комплексов и механизм реакций комплексобразования  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  зависят от условий, в первую очередь от концентрации  $H^+$ . Наибольшие различия имеются при комплексобразовании  $Zr$  и  $Hf$  с лимонной кислотой (табл. 4). Это различие было использовано для хроматографического разделения указанных элементов (см. стр. 95).

Комплексы циркония более устойчивы, чем соответствующие комплексы гафния. Из дикарбоновых кислот наиболее прочные соединения с цирконием и гафнием образует щавелевая кислота. Константы равновесия комплексов циркония и гафния с оксикислотами уменьшаются в следующем ряду кислот: триоксиглутаровая  $\geq$  лимонная  $>$  винная  $>$  молочная  $>$  яблочная. Нарушение этого правила наблюдается только в одном случае: *K* для лактата гафния больше, чем *K* для тартрата гафния [194]. Наличие в молекуле органической кислоты группы ОН приводит к резкому повышению прочности соответствующих комплексных соединений,

Кислота	Константа диссоциации кислоты	
	$K_1$	$K_2$
Молочная $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—
Яблочная $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
Винная $\text{HOOC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$
Лимонная $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Триоксиглутаровая $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$

что, вероятно, обусловлено образованием в кислой среде пятичленного цикла с участием гидроксильных и карбоксильных групп [247]:



Если обычно осаждение гидроксида циркония или гафния начинается при pH 2—3, то в 4%-ном растворе щавелевой кислоты или 8%-ном растворе лимонной кислоты осаждение гидроксида начинается при pH 8—10 и 10—12 соответственно. Соединение циркония с этилендиаминотетрауксусной кислотой (комплексом III) настолько устойчиво, что в присутствии последней гидроксид циркония не осаждается даже при pH 9—10 [644].

**Состояние циркония в растворах минеральных кислот.** Значительный интерес представляет исследование соотношения процесса гидролиза с комплексообразованием циркония (гафния) в растворе минеральных кислот.

Белявская и Му Бин-вень [42] изучали состояние индикаторных количеств циркония в минеральных кислотах методом ионного обмена и электрофореза и установили, что в  $\sim 0,1 N$  HCl можно предположить наличие однозарядных ионов  $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ , в  $0,5$ — $1,5 N$  HCl — двухзарядных ионов  $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ , а в  $2 N$  HCl — трехзарядных ионов  $\text{Zr}(\text{OH})_3^{3+}$ . Сорбция ионов в солянокислом растворе на катионите КУ-2 и анионите ЭДЭ-10П показала, что в интервале от 0,05 до  $1 N$  HCl около 90% всего циркония находится в виде ионов, имеющих положительный заряд. С повышением кислотности (от 1 до  $5 N$  HCl) катионное поглощение резко уменьшается, а при  $11 N$  HCl анионное поглощение достигает почти 100%. В  $0,3$ — $2 N$  HNO<sub>3</sub> преобладают положительно заряженные ионы циркония и нейтральные частицы. В  $0,076 N$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отмечается значительное

## гафния с оксикислотами [194, 247]

Молярные отношения при образовании комплекса	Константа равновесия комплекса		
	Zr	Hf	$K_{1Zr}/K_{1Hf}$
$Me^{4+} : H_{Lac} = 1 : 1$ и $1 : 2$ ( $H^+ = 0,125 - 1,0 M$ )	$190 \pm 10$	$108 \pm 8$	1,75
$Me^{4+} : H_2Mal = 1 : 1$ ( $H^+ = 1 M$ )	$172 \pm 17$	$67,5 \pm 5$	2,5
$Me^{4+} : H_2Tart = 1 : 1$ ( $H^+ = 1,0 M$ )	$310 \pm 24$	$97,2 \pm 2,4$	3,1
$Me^{4+} : H_3Citr = 1 : 1$ ( $H^+ = 1,0 - 0,125 M$ )	$2600 \pm 432$	$348 \pm 48$	7,5
$Me^{4+} : H_2Tog = 1 : 1$ и $1 : 2$ ( $H^+ = 1,0 - 0,125 M$ )	$12580 \pm 100$	$530 \pm 40$	4,9

катионное поглощение, затем в 4 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> катионное поглощение резко падает до 0, а анионное поглощение сравнительно велико. В более кислых растворах, по-видимому, находятся только отрицательно заряженные ионы и нейтральные частицы.

Аналогичные результаты получили Паромонова и Воеводский [222], исследуя поведение радиоактивного изотопа Zr<sup>95</sup> при концентрациях порядка 10<sup>-14</sup> *M* (без носителя) в растворах сульфатов и нитратов методом ионного обмена с применением катионита КУ-2 и анионита ПЭ-9. Они показали, что цирконий поглощается как катионитом, так и анионитом, однако в большей степени происходит поглощение анионитом. Величина сорбции из сульфатных растворов зависит от концентрации водородных ионов и от общей концентрации ионов сульфата в растворе. Таким образом, в этих растворах одновременно протекает минимум два процесса — образование сульфатных комплексов и гидролиз.

Характерным признаком комплексобразования, связанного с гидролизом, является наличие в растворе гидролизованных частиц циркония с положительным или нулевым зарядом и отсутствие отрицательно заряженных частиц. Например, в 0,1—0,2 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеются положительно заряженные ионы и цирконий поглощается только катионитом. При образовании сульфатных комплексов могут получаться нейтральные и отрицательно заряженные частицы, которые поглощаются только анионитом. Поглощение циркония катионитом прекращается при кислотности 0,5—1,0 *N*. Это указывает, как полагают авторы, на отсутствие гидролиза при такой кислотности. Максимальная сорбция циркония анионитом (85—95%) наблюдается при кислотности растворов 0,001—0,2 *N*, что указывает на существование в этих растворах значительного количества анионных сульфатных комплексов циркония.

Состояние циркония в азотнокислых растворах отличается от состояния в сернокислых. Кроме отрицательно заряженных комплексов в нитратных растворах присутствуют положительно

Ионное состояние циркония в минеральных кислотах

Кислота	Концентрация кислоты, M	Ионы циркония	Метод	Литература
HClO <sub>4</sub>	≥ 2	Zr <sup>4+</sup>	Экстракция	[394]
	2—0,2	Zr(OH) <sup>3+</sup>	»	[394]
	0,2	Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	»	[394]
	1—2	Zr <sup>4+</sup>	»	[395]
	1—2	Zr <sup>4+</sup>	Ионный обмен	[593]
	0,2—2	Zr(OH) <sub>n</sub> <sup>(4-n)+</sup>	Экстракция	[588]
	≥ 2	Zr <sup>4+</sup>	»	[588]
	3—6	Почти нет анионов	Анионный обмен	[593]
	> 1	Доминируют катионы	Электромиграция	[205]
≤ 0,5	Только катионы	»	[205]	
HCl	0,1	Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ионный обмен	[42]
	0,5—1,5	Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Электрофорез	[42]
	2	Zr(OH) <sup>3+</sup>	»	[42]
	0,5—2	Катионы	»	[604]
	6	Нейтральные комплексы	»	[604]
	7—12	Анионы	Ионный обмен	[42, 155]
	8—12	Значительное количество анионов	Электрофорез	[4]
3—10	Частично анионы	Электрофорез, ионный обмен	[4, 371]	
HNO <sub>3</sub>	pH < 4,2	Катионы	Десорбция	[604]
	pH > 4,2	Коллоиды	Электрофорез	[604]
	pH 0—1	Zr <sup>4+</sup> , Zr(OH) <sup>3+</sup> , Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup> , мономеры	—	[264]
	pH < 0	Zr <sup>4+</sup> , Zr(OH) <sup>3+</sup> , мономеры	—	[264]
	0,001—2	Преобладают катионы, есть анионы и нейтральные частицы	Ионный обмен	[222]
	0,2—1	Коллоиды	» »	[28, 723]
	0,03—2	Катионы	Электромиграция, ионный обмен	[371, 604]
	0,1—2	Катионы, частично нейтральные молекулы	Ионный обмен	[222, 223, 394]
	≤ 0,5	Катионы	Электромиграция	[205]
> 1,5	Анионные и нейтральные комплексные формы	»	[205]	
0,3—2	Катионы, нейтральные молекулы	Ионный обмен	[42]	

Таблица 5 (окончание)

Кислота	Концентрация кислоты, <i>M</i>	Ионы циркония	Метод	Литература
HNO <sub>3</sub>	1—2	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	Экстракция	[394]
	>3	[Zr(OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Самодиффузия	[604]
	>4	[Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	Электромиграция	[604]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<0,1	Катионы	Ионный обмен	[42, 222]
	>0,2	Анионы	» »	[222]
	0,05—2	»	» »	[371, 567, 604]
	4	»	» »	[42]
	>4	Анионы, нейтральные частицы	» »	[42]

заряженные комплексы [ZrO(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>. Однако комплексообразование циркония в азотнокислой среде выражено значительно слабее, чем в сернокислой.

Выводы о состоянии ионов циркония в минеральных кислотах подтверждаются и методом электромиграции ионов циркония [205]. Установлено, что в соляной, азотной и серной кислотах при [H<sup>+</sup>] ≤ 0,5 *M* цирконий находится только в виде катионных форм. Увеличение концентрации хлорной кислоты выше 1 *M* приводит к появлению анионных комплексов, но доминирующими остаются катионные формы; количество электронейтральных частиц с повышением концентрации HClO<sub>4</sub> возрастает. В соляно- и азотнокислых растворах при [H<sup>+</sup>] > 1,5 *N* наблюдается образование анионных и электронейтральных частиц. Количество катионных и анионных частиц циркония одинаково при концентрации 8—9 *N* HCl и ≥ 4 *N* HNO<sub>3</sub>. Относительная прочность анионных и электронейтральных комплексов циркония возрастает в ряду ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

В табл. 5 приведены сводные данные о состоянии циркония в растворах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub>. Они показывают сложность поведения ионов циркония в зависимости от кислотности, концентрации циркония и природы аниона [205, 222].

## МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Цирконий принадлежит к третьей аналитической группе; он выделяется сульфидом аммония в виде малорастворимых гидроксидов или основных солей [45, 137].

В растворах, наряду с ионами  $Zr^{4+}$ , в зависимости от кислотности и способа приготовления, находятся различные гидролизованные формы в виде оксоионов, гидрооксоионов, акваионов, которые могут иметь, как уже указывалось, неодинаковую реакционную способность. Это следует учитывать при обнаружении циркония. Ряд аналитических реакций, характерных для иона  $Zr^{4+}$ , основан на выделении гидроксидов  $Zr(OH)_4$  путем гидролитического разложения соответствующих солей. Помимо устойчивых комплексных соединений с ионами  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и другими неорганическими соединениями имеет значение способность циркония давать устойчивые внутрикомплексные соединения с некоторыми органическими реагентами: купферонам, фениларсоновой, миндальной и другими кислотами. Образование бесцветных комплексных анионов с органическими кислотами и оксикислотами (щавелевой, лимонной, винной и др.) используется для маскировки циркония в растворе при определении некоторых примесей в металлическом цирконии. Большое значение имеют окрашенные комплексные соединения циркония с органическими реагентами для обнаружения и количественного определения циркония.

По химическим свойствам ионы гафния аналогичны цирконию. Поэтому приведенные далее реакции взаимодействия циркония с различными реагентами будут такими же и для гафния. Исключения составляют только некоторые единичные органические реагенты (руфигалловая кислота и др.), заметно неодинаково реагирующие с цирконием и гафнием в зависимости от концентрации кислоты в растворе.

Указанные ниже реакции выполняют с растворами хлороксида циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  или нитрата  $Zr(NO_3)_4$ .

*Сульфид аммония, аммиак и едкие щелочи* выделяют из растворов солей циркония белый студенистый осадок гидроксидов или

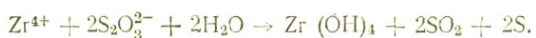
основной соли, нерастворимый в избытке реагента и при кипячении или нагревании легко переходящий в хорошо отфильтровываемую форму.

В присутствии винной кислоты цирконий не осаждается сульфидом аммония, в то время как ион  $\text{Fe}^{3+}$  образует малорастворимый сульфид (метод отделения железа от циркония). Осажденная при нагревании гидроокись циркония трудно растворима в разбавленных кислотах и довольно легко в концентрированных.

*Карбонат аммония и карбонаты щелочных металлов* выделяют белый хлопьевидный осадок оксикарбоната, растворимого в избытке реактива. Легче происходит растворение в карбонате аммония и бикарбонате калия (отличие от  $\text{Al}^{3+}$ ). Осадок растворяется с трудом в 2 N растворах карбонатов калия или натрия и легко растворяется в их концентрированных растворах. Из полученного таким образом раствора цирконий при кипячении вновь выпадает в осадок.

*Уксуснокислые соли циркония* гидролизуются при кипячении, образуя легко отфильтровываемый осадок. Осажденным основным ацетатом можно отделить цирконий от ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ , редкоземельных и щелочноземельных элементов.

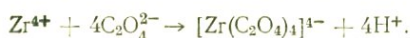
*Тиосульфат натрия* выделяет осадок гидроокиси циркония с примесью элементарной серы:



*Фосфаты* осаждают белый осадок фосфата циркония, нерастворимый в концентрированных растворах минеральных кислот. Реакция весьма селективна для циркония. Осаждение можно производить из растворов, содержащих 20 вес.% серной кислоты. При таких условиях другие элементы, за исключением титана,  $\beta$ -соединения Sn(IV), тантала, ниобия и  $\text{Ce}^{4+}$ , не образуют малорастворимых фосфатов. Цирконий осаждают в виде фосфата для его отделения от  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ , Nb(V). Последние три элемента можно удерживать в растворе перекисью водорода.

Аналогичный осадок фосфата гафния менее растворим, чем фосфат циркония.

*Щавелевая кислота и растворимые оксалаты* выделяют из солянокислых и азотнокислых растворов белый осадок основных солей циркония, который легко растворяется при избытке реагента с образованием комплексных оксалатов циркония:



Оксалатный комплекс циркония настолько устойчив, что из него невозможно выделить гидроокись.

В сернокислых растворах оксалат циркония не образуется.

Оксалат калия применяется для микрокристаллоскопического обнаружения циркония [144]. Обнаруживаемый минимум 0,06 мкг Zr, предельное разбавление 1 : 1,6 · 10<sup>4</sup>.

*Фтористоводородная кислота* выделяет из очень концентрированных растворов солей циркония белый хлопьевидный осадок фторида циркония  $ZrF_4$ , растворимый в избытке осадителя (и в растворах фторидов) с образованием цирконфтористоводородной кислоты  $H_2[ZrF_6]$ . При помощи  $H_2F_2$  отделяют редкоземельные элементы и торий от циркония, остающегося в растворе.

*Сульфат калия*, прибавленный в виде концентрированного раствора к раствору соли циркония, дает характерный осадок  $K_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2$ , нерастворимый в избытке осадителя, но растворимый в разбавленной соляной кислоте. Осадок, полученный при нагревании, труднее растворим. Соответствующие соли натрия и аммония, в отличие от солей калия, растворимы.

*Иодат калия* осаждает из азотнокислого раствора белый осадок иодата циркония. Осадок растворим в минеральных кислотах. Иодат применяют для отделения циркония от алюминия и других элементов.

*Селенистая кислота* осаждает ионы циркония из умереннокислых растворов в виде основного селенита, который при кипячении в присутствии избытка реагента переходит в кристаллический нейтральный селенит. Реагент может быть использован для отделения циркония от алюминия, таллия, титана, тория и редкоземельных элементов.

Гафний осаждается в тех же условиях, что и цирконий. Образующийся при нагревании кристаллический осадок имеет формулу  $Me(SeO_3)_2$ . Селенит используют для непрямого определения гафния в цирконии [387].

Ряд органических реагентов количественно осаждает ионы циркония из кислых растворов. Многие гидроксилсодержащие реагенты (ализарин S, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, арсеназо и др.) дают с ионами циркония окрашенные соединения в кислых растворах и используются для обнаружения циркония. Причины высокой селективности ряда реагентов на цирконий обсуждаются в некоторых работах [159, 160].

*Миндальная кислота*  $C_6H_5CH(OH)COOH$  и ее производные селективно осаждают цирконий из солянокислых растворов. Реагент используют для количественного выделения циркония. К солянокислому раствору соли циркония (1 : 4) прибавляют при нагревании 16%-ный водный раствор миндальной кислоты. Белый осадок манделата циркония нерастворим в этаноле. Реагент позволяет отделять цирконий от  $Fe^{3+}$ , Ti, Al, Cr(III) и  $VO_3^-$ , а в присутствии лимонной кислоты — и от молибдена и вольфрама.

*Фталевая кислота*  $C_6H_4(COOH)_2$  выделяет белый осадок из 0,3 N солянокислого раствора. Осадок имеет непостоянный состав; при количественном определении циркония осадок прокаливают до  $ZrO_2$ . При помощи фталевой кислоты можно отделить Zr от Al,

$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ . С цирконием осаждаются  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{VO}^{3+}$ . Осаждению циркония мешают ионы  $\text{F}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

*Салициловая кислота*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  и ее соли щелочных металлов выделяют при кипячении белый осадок (в отличие от титана). Гафний осаждается легче циркония. Осадок образуется при кислотности  $\leq 1N$ . Осаждаются  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ .

*Танин* осаждает цирконий из нейтральных или слабоаммиачных растворов, содержащих оксалаты, а также из солянокислых растворов в случае отсутствия серной кислоты.

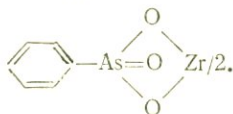
*Этанольный раствор ализарина S* дает с солями циркония осадок от красно-бурого до фиолетового цвета. При малых количествах циркония появляется красно-фиолетовое окрашивание раствора [281, 413].

К капле исследуемого (по возможности близкого к нейтральному) раствора в микроигле прибавляют каплю раствора реагента и нагревают до кипения. В присутствии циркония появляется красная или фиолетовая окраска. Такую же окраску могут дать алюминий, бериллий, титан и торий. Если прибавить каплю разбавленной соляной кислоты, то остается только окрашенное соединение циркония красно-фиолетового или красно-бурого цвета. При добавлении фторидов раствор желтеет (цвет реагента), так как образуется бесцветный комплексный анион  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ . Кроме фторидов, обнаружению циркония мешают сульфаты, фосфаты и органические оксикислоты. Обнаруживаемый минимум — 0,5 мкг Zr при предельном разбавлении 1 : 1·10<sup>5</sup>.

Ализарин S был применен для обнаружения микроколичеств циркония с использованием бесцветных ионообменных смол [129].

В анализируемый сернокислый раствор с pH 1,7 вводят частицы смолы дауэкс I—XI, пропитанные ализарином S, и наблюдают изменение их окраски. В присутствии циркония цвет частиц смолы меняется от фиолетово-красного до желтовато-красного. Обнаруживаемый минимум 0,03 мкг Zr, предельное разбавление 1 : 1·10<sup>5</sup>. Обнаружению циркония мешают  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ .

*Фениларсоновая кислота*  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$  выделяет из сильно-кислых растворов солей циркония белый объемистый осадок:



Реагент может быть использован для отделения циркония от алюминия,  $\text{Fe}^{3+}$ , редкоземельных элементов, тория и  $\text{Ti}^{4+}$ . Титан удерживают в растворе перекисью водорода. При высокой концентрации серной кислоты (более 10 об. %) цирконий осаждается неполностью.

*o-Аминофениларсоновая кислота* в присутствии фурфурола образует с гафнием, как и с цирконием, белый растворимый осадок; через несколько минут осадок гафния становится красным [170].

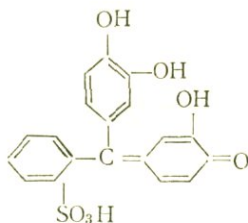
*n-Диметиламиноазофениларсоновая (азоарсоновая) кислота*  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$  выделяет из солянокислых раство-

ров бурый осадок  $[\text{HCl}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3]_2\text{Zr}$ , нерастворимый в кислотах [444]. Фильтровальную бумагу пропитывают раствором, полученным растворением 0,1 г реагента в 5 мл конц.  $\text{HCl}$  и 100 мл этанола, и высушивают. Затем на эту бумагу наносят каплю испытуемого раствора. При большом количестве циркония появляется бурое пятно. Бумагу с пятном помещают в раствор  $\text{HCl}$  (1 : 5), нагретый до  $50^\circ\text{C}$ , для удаления избытка реагента. Остающееся бурое пятно служит указанием на присутствие циркония. Обнаруживаемый минимум — 0,1 мкг  $\text{Zr}$  при предельном разбавлении 1 :  $5 \cdot 10^5$  в 1  $N$   $\text{HCl}$ . В солянокислом растворе аналогично реагируют титан, ниобий и тантал (бурый осадок), а также молибден и вольфрам (красно-бурый осадок). В присутствии перекиси водорода титан, вольфрам и молибден не реагируют. Ниобий и тантал нужно предварительно отделить мышьяковой кислотой.

Обнаружению циркония мешают ионы фтора, фосфата и органических оксикислот. Серная кислота при концентрации выше 1  $N$  заметно уменьшает чувствительность.

Для обнаружения циркония в монацитовом песке и в силикатах [209] растертую в порошок пробу (5—10 мг) нагревают 2—3 мин. с 10—12 каплями серной кислоты (пл. 1,84) в тигельке до кипения; дают остыть, разбавляют водой и фильтруют через микроворонку, промывая осадок на фильтре водой. Фильтр с осадком сжигают в серебряной чашечке, остаток сплавляют с едким кали. Плав растворяют в воде, а далее обнаруживают цирконий, как описано выше. Если присутствует ниобий и тантал, то отделяют цирконий мышьяковой кислотой.

*Пирокатехиновый фиолетовый, или пирокатехинсульфопфталеин* [452, 453, 613, 773]:

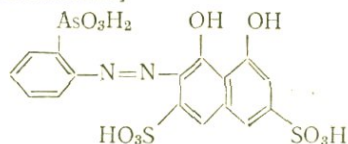


при рН около 5 с цирконием дает интенсивно окрашенный в синий цвет комплекс с максимумом светопоглощения при 625 мкм, в то время как водный раствор чистого реагента окрашен в желтый цвет. Взаимодействие протекает в присутствии комплексона III, препятствующего гидролизу и выпадению циркония в осадок, а также маскирующего другие ионы в растворе.

Для обнаружения циркония в присутствии других элементов каплю испытуемого раствора наносят на поверхность белой фарфоровой пластинки, прибавляют 5 капель 5%-ного водного раствора комплексона III, затем 1 каплю насыщенного (на холоду) водного раствора ацетата натрия и перемешивают. Через 1—2 мин. прибавляют 1 каплю раствора пирокатехинового фиолетового (0,05%-ный водный раствор) и перемешивают. Если присутствует цирконий, то через 3—4 мин. раствор окрашивается в характерный цвет (от серого до синего). Если испытуе-

мый раствор окрашен, то поступают следующим образом. Наносят по 1 капле испытуемого раствора, как описано выше, на две пластинки. После развития окраски на одну из пластинок со смесью растворов вносят кристаллы фторида натрия и перемешивают. При этом исчезает окраска комплекса циркония с пирокатехиновым фиолетовым. Изменение окраски указывает на присутствие циркония. Большинство катионов маскируется прибавлением комплексона III. Мешают Sb(III) и Sn(V), которые в присутствии комплексона III могут быть отделены аммиаком, а также большие количества урана и органические оксикислоты. Мешающее действие фтор-ионов может быть элиминировано бериллием.

*Арсеназо I [бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-7)-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота]*



предложен В. И. Кузнецовым [169] для обнаружения редкоземельных элементов, алюминия и некоторых других элементов. Арсеназо I содержит остаток мышьяковой кислоты и вследствие этого способен взаимодействовать с цирконием в более кислой среде, чем ализарин S. Наличие остатка мышьяковой кислоты способствует также и ускорению реакции.

При добавлении к растворам соли циркония в 0,08—0,1 *N* HCl водного раствора арсеназо I розовая окраска реагента переходит в фиолетовую. При оптимальном значении pH (около 1,5—1,8) обнаружение циркония возможно при разбавлении 1 : 5 · 10<sup>6</sup>. Кроме циркония, при таком pH с арсеназо взаимодействуют титан и гафний. Мешают ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а также фториды, фосфаты, органические оксикислоты и др. Мешают большие количества тория и урана. Влияние больших количеств железа (Fe<sup>3+</sup>) можно устранить, прибавляя аскорбиновую кислоту или соли гидроксилamina (восстановление до Fe<sup>2+</sup>).

*β-Нитрозо-α-нафтол* и *α-нитрозо-β-нафтол* [344] реагируют с ионами циркония; первый образует соль зеленовато-желтого цвета, а второй — ярко-красного цвета.

Если прибавить этанольный раствор α-нитрозо-β-нафтола к солянокислому раствору соли циркония, то появляется ярко-красная окраска; при этом осадка не образуется. При добавлении ацетата натрия выпадает осадок. Мешают сульфаты и фториды. Обнаруживаемый минимум — 0,2 мкг Zr при предельном разбавлении 1 : 2,5 · 10<sup>5</sup>.

*Обнаружение гафния в присутствии циркония ксиленоловым оранжевым* [384]. Гафний, как и цирконий, образует с ксиленоловым оранжевым пурпурно-красный комплекс, пригодный для его обнаружения и фотометрического определения. В 0,8 *M* растворе хлорной кислоты в присутствии солянокислого гидроксилamina (для восстановления Fe<sup>3+</sup>) окраску с ксиленоловым оранжевым дают только цирконий и гафний. Образованию окрашенного комплекса мешают большие количества комплексона III, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

При обнаружении гафния в присутствии циркония последний маскируют перекисью водорода в 0,5—1 *N* растворе хлорной кислоты. К капле анализируемого раствора, ~0,01 *M* по содержанию суммы циркония и гафния и 0,2 *N* по серной кислоте, прибавляют 4—5 капель 0,8 *N* раствора хлорной кислоты, 1 каплю 30%-ной  $H_2O_2$  и 1 каплю 0,05%-ного раствора ксиленолового оранжевого. В присутствии гафния наблюдается красно-пурпурная окраска. Спектрофотометрическое определение гафния в присутствии циркония таким путем не дало удовлетворительных результатов.

*Галлеинфталейн* с цирконием [527] в кислой среде образует окрашенное соединение, пригодное для обнаружения и фотометрического определения.

Для обнаружения циркония к 2 *мл* анализируемого раствора прибавляют 0,1 *мл* насыщенного этанольного раствора галлеинфталейна и 1 *мл* 1 *N* раствора  $HCl$ . В присутствии циркония раствор окрашивается в коричневый цвет (контрольный раствор окрашен в желтый цвет). Обнаруживаемый минимум — 1,6  $\mu g$   $Zr$  в 2 *мл* раствора; предельное разбавление 1 : 1,2 · 10<sup>6</sup>. Обнаружению циркония не мешают  $Th$ ,  $La$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Pb$ ,  $Al$ ,  $Bi$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ . Мешает  $Fe^{3+}$  при соотношении  $Fe : Zr > 5$ . Реагент может быть использован для фотометрического определения циркония.

*4-Сульфобензол-2-азохромotropовая кислота* [146] может быть использована для качественного обнаружения циркония.

К 2 *мл* анализируемого раствора прибавляют 0,2 *мл* конц.  $HCl$  или 0,5 *мл* 2 *N* раствора  $CH_3COOH$  и 2 капли 0,4%-ного водного раствора 4-сульфобензол-2-азохромotropовой кислоты. В присутствии циркония в сильноокислой среде раствор окрашивается в синий цвет, а в слабоокислой — в голубой (контрольный раствор окрашен в малиновый цвет). Обнаруживаемый минимум и предельное разбавление в среде  $HCl$  — 0,1  $\mu g/ml$   $Zr$  и 1 : 10<sup>4</sup>, в уксуснокислой среде — 2  $\mu g/ml$   $Zr$  и 1 : 500 соответственно. Предельные соотношения элементов следующие:  $Fe^{3+}$  (1 : 5);  $Cr$  (1 : 10);  $Ce^{3+}$ ,  $La$ ,  $Ca$  (1 : 20);  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Th$ ,  $Ba$ ,  $Sr$  (1 : 40). При концентрации  $> 1 \mu g/ml$   $Zr$  его обнаружению в солянокислой среде мешает только кобальт. Реагент используют и для фотометрического определения циркония.

*Другие органические реагенты.* Хлораниловая кислота (2,5-дихлор-3,6-диокси-1,4-бензохинон) осаждает цирконий в виде окрашенного комплекса.

4-Оксиазобензол-3,2'-дикарбоновая кислота и 2-окси-5-метилазобензол-4'-сульфокислота (цирконон) [163] осаждают ионы циркония и гафния из очень разбавленных минеральнокислых растворов.

Некоторое значение имеют производные антрахинона (ализарин, пурпурин и хиализарин). Разница в отношении циркония и гафния к названным реагентам незначительна. Руфигалловая кислота [414], арсеназо III и некоторые другие реагенты [90] дают окрашенные соединения, позволяющие определять  $Zr$  и  $Ni$  при совместном присутствии (см. стр. 143).

Цирконий и гафний образуют хелатные соединения с некоторыми дикетонами: ацетилацетоном, трифторацетилацетоном, 2-фууроилацетоном, 2-фууроилтрифторацетоном, 2-теноилацетоном, 2-теноилтрифторацетоном и 2-пирроилтрифторацетоном. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов хелатных соединений

в бензоле и циклогексане у всех дикетонов имеют одинаковый вид, но максимумы поглощений смещаются в область более длинных волн по сравнению со свободными дикетонами [592]. Некоторые из указанных дикетонов используют для фракционного разделения циркония и гафния [591].

Окрашенные соединения с цирконием образуют также морин, фенилфлуорон, кверцетин, гематоксилин и т. д. Однако эти реагенты не нашли широкого применения для обнаружения циркония. Некоторые из них применяют для фотометрического определения циркония (см. стр. 128).

## ОТДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

При определении циркония и гафния в различных природных соединениях и сплавах гравиметрическим методом необходимо предварительное удаление сопутствующих элементов. При определении примесей в цирконии и сплавах на его основе иногда требуется их отделение от циркония. Кроме того, при определении примесей в цирконии и гафнии спектральным методом необходимы спектрально чистые соединения циркония для приготовления эталонов.

Методы отделения циркония от других элементов можно разделить на следующие группы:

- 1) осаждение циркония;
- 2) экстракция циркония или примесей;
- 3) хроматографическое разделение;
- 4) дистилляция и дробная кристаллизация (разделение циркония и гафния);
- 5) отделение при помощи высоковольтного электролиза.

### МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

Известны многочисленные методы отделения циркония осаждением, применяемые главным образом при его гравиметрическом определении.

В качестве весовой формы преимущественно используют двуокись циркония ( $ZrO_2$ ), образующуюся при прокаливании гидроксида или соединений, получаемых при взаимодействии циркония с органическими осадителями. Большой коэффициент пересчета  $ZrO_2$  на цирконий, равный 0,7403, несколько ограничивает использование этой весовой формы определением больших количеств циркония.

Для выделения циркония применяют осаждение:

- а) аммиаком, щелочами, органическими основаниями;
- б) селенистой кислотой;
- в) купферомом и его аналогами;
- г) фосфатом;
- д) органическими кислотами (фениларсоновая, бензолсульфоновая, миндальная, нафтилгликолевая и другие кислоты);
- е) иодатом калия.

Другие неорганические и органические осадители имеют меньшее значение.

**Осаждение циркония в виде гидроокиси.** Осаждение аммиаком и щелочами. Свойства гидроокиси циркония описаны на стр. 12.

Обычно гидроокись циркония при гравиметрическом определении получают осаждением ионов циркония аммиаком. При осаждении растворами NaOH или KOH полученный осадок сильно загрязнен ионами щелочных металлов. В разбавленном растворе щелочи осадок нерастворим. С увеличением концентрации щелочи растворимость гидроокиси увеличивается [366]: в 12%-ном NaOH растворяется 0,5 мг  $ZrO_2$  в 1 мл; в 33%-ном NaOH растворяется 2,45 мг  $ZrO_2$  в 1 мл; в KOH растворимость в 3—4 раза меньше.

Перекись водорода и перекись натрия препятствуют полному осаждению циркония на холоду; при кипячении в их присутствии цирконий полностью осаждается. При осаждении гидроокиси циркония щелочами отделяются следующие элементы: алюминий, галлий, цинк, молибден, вольфрам, ванадий, бериллий, мышьяк и сурьма. В присутствии карбонатов отделяется уран. Для этой цели к щелочи прибавляют 1—2 г  $Na_2CO_3$ . Прибавление перекиси водорода улучшает отделение. В осадке с цирконием находятся железо, титан, марганец, хром, кобальт, никель, медь, кадмий, серебро, индий, таллий, торий и редкоземельные элементы. Магний и щелочноземельные металлы при достаточном содержании карбонатов также полностью осаждаются. Этот метод может иметь некоторое значение для отделения циркония от молибдена, вольфрама, ванадия, алюминия и бериллия. По данным Руффа [700], бериллий не отделяется щелочью количественно, так же как и алюминий, особенно в присутствии больших количеств аммонийных солей. Осаждение гидроокиси циркония аммиаком может применяться при гравиметрическом определении циркония. Но этот метод используется лишь в случае отсутствия примесей, осаждаемых аммиаком.

К раствору соли циркония прибавляют от 1 до 5 г хлорида аммония, нагревают до 70—80°С и прибавляют разбавленный раствор аммиака в небольшом избытке. Раствор кипятят 2—3 мин. и после отстаивания и проверки на полноту осаждения фильтруют через фильтр средней плотности. При небольшом содержании циркония раствор с осадком оставляют на некоторое время на теплой бане для лучшей коагуляции. Осадок промывают на фильтре 3—4 раза 2%-ным раствором хлорида или нитрата аммония. Фильтр с осадком озоляют в платиновом тигле, а затем прокалывают при 1000—1200°С до постоянного веса. Весовая форма (двуокись циркония) содержит 74,03% Zr.

Осаждение органическими основаниями (пиридин, уротропин и др.). Остроумов [218] рекомендует осаждать ионы ряда металлов, в том числе и циркония, пиридином (константа ионизации  $1,6 \cdot 10^{-9}$ ). Пиридин позволяет легко регулировать величину рН раствора и маскирует некоторые ионы. Введение значительных количеств хлорида аммония в раствор резко снижает адсорбцию образующимся осадком тех ионов, которые дают комплексы с пиридином. Прибавление большого количества хлорида аммония способствует более полному осаждению гидроокиси из сернокислого раствора. Осаждение пиридином проходит более интенсивно при нагревании раствора.

Цирконий осаждают пиридином при отделении от марганца, никеля, кобальта, магния и редкоземельных элементов [219]. При добавлении к кислым растворам даже большого избытка пиридина рН не превышает 7.

Солянокислый раствор соли циркония нейтрализуют аммиаком до появления мути, которую устраняют добавлением нескольких капель разбавленной соляной кислоты; затем прибавляют хлорид аммония примерно из расчета 5 г на 100 мл раствора, после чего нагревают до кипения и осаждают цирконий в присутствии метилового красного, постепенно прибавляя при энергичном помешивании 20%-ный раствор пиридина до перехода красной окраски индикатора в желтую и сверх этого — еще 15—20 мл того же раствора. Раствор вновь нагревают до кипения, затем выдерживают 30—40 мин. на водяной бане. Окраска индикатора должна остаться желтой, в противном случае прибавляют пиридин.

Осадок из горячего раствора отфильтровывают и промывают горячим 3%-ным раствором нитрата аммония с несколькими каплями пиридина. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, прокалывают и взвешивают  $ZrO_2$ . Вместе с цирконием осаждаются титан, железо, алюминий, хром, индий, галлий. Отделяются марганец, никель, кобальт, магний, редкоземельные элементы, щелочноземельные и щелочные металлы. При больших количествах указанных элементов требуется переосаждение. Сульфат-ионы не мешают осаждению циркония пиридином, но вследствие образования в его присутствии основных сульфатов циркония следует, чтобы избежать завышения результатов, осадок прокалывать на паяльном пламени 20—30 мин.; при этом достигается постоянный вес остатка.

Вместо пиридина можно применять гексаметилентетрамин (уротропин).

В кислой среде уротропин медленно разлагается на формальдегид и аммиак; при этом рН раствора будет повышаться до 5,5—6. Чистый водный раствор уротропина имеет рН 7—7,5. Цирконий осаждается в слабокислой среде, следовательно, адсорбция катионов осадком уменьшается [693]. Слабокислый раствор разбавляют до 300 мл, прибавляют 10 г  $NH_4Cl$ , нагревают до кипения и при непрерывном помешивании медленно по каплям прибавляют 10%-ный раствор уротропина с избытком в 2—3 мл по сравнению с требуемым количеством. Раствор нагревают до кипения и дают возможность осадку отстояться на горячей водяной бане. Затем его отфильтровывают горячим и промывают 2%-ным раствором нитрата аммония. Фильтр с осадком озоляют, прокалывают до  $ZrO_2$  и взвешивают.

Менее удобен для осаждения фенолгидразин, так как он образует с цирконием желатинообразный, труднопромываемый осадок.

**Осаждение таннином [649].** Цирконий образует с таннином в уксуснокислом растворе белое аморфное «адсорбционное» соединение,

которое может быть использовано для количественного выделения циркония. Осадок нерастворим в конц.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и в разбавленной  $\text{HCl}$  (1 : 20). Осаждение таннином возможно также из 0,1 *N* раствора соляной кислоты. Из сернокислых растворов цирконий не осаждается. Соединение циркония с таннином выделяется в виде очень объемистого осадка; поэтому невозможно осаждавать более 100 мг  $\text{ZrO}_2$ . Уменьшить объем осадка можно путем предварительного гидролитического осаждения большей части циркония и последующего добавления таннина. Образованию хлопьевидного осадка способствуют большие количества аммонийных солей.

К солянокислому раствору соли циркония прибавляют раствор аммиака до появления муты, после чего прибавляют 10 г ацетата аммония, 20 г нитрата аммония и 20—25 мл 80%-ной уксусной кислоты. Раствор нагревают до кипения и при перемешивании прибавляют 10%-ный раствор таннина в десятикратном избытке. После непродолжительного кипячения осаждение циркония заканчивается; отстоявшийся осадок отфильтровывают и промывают горячим 10%-ным раствором уксусной кислоты, к которой прибавлено немного нитрата аммония. После высушивания при 110° С осадок озолют и прокаливают. К остатку прибавляют несколько капель азотной кислоты и вновь прокаливают до постоянного веса  $\text{ZrO}_2$ . Мешают оловом, медь, вольфрам, железо, ванадий, алюминий, торий, хром, галлий, молибден, ниобий и тантал. Цирконий хорошо определяется таннином при содержании более 0,6 мг  $\text{ZrO}_2$  в 1 мл раствора.

Таннин применяют для отделения урана и титана от  $\text{Zr}$  [8, 404]. Из кислых растворов, содержащих таннин и комплексон III,  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  полностью отделяются от циркония, гафния и других элементов прибавлением разбавленного аммиака. Осаждение  $\text{UO}_2^{2+}$  происходит при pH 6,0, а титана — при pH 4.

К анализируемому раствору, содержащему титан, уран, цирконий и другие элементы, прибавляют 10 мл 10%-ного раствора комплексона III, подкисленно-го соляной кислотой, разбавляют водой до 400 мл, вводят 50 мл раствора таннина\*, нагревают почти до кипения, добавляют по каплям при энергичном перемешивании разбавленный аммиак до полного осаждения и выдерживают 10 мин. в тепле. По охлаждении осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором хлорида аммония, прокаливают до  $\text{U}_3\text{O}_8$  или, при определении титана, до  $\text{TiO}_2$  и взвешивают. Если необходимо переосаждение, то осадок до прокаливания растворяют в горячей 6 *N*  $\text{HCl}$ , прибавляют 5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5 мл раствора комплексона III и 50 мл раствора таннина. Далее поступают, как описано выше.

Разделению и определению урана и титана мешают ниобий, тантал и анионы  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{F}^-$ .

**Осаждение селенистой кислотой.** Ионы циркония осаждаются в виде основного селенита  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , представляющего белый рыхлый осадок. Состав осадка зависит от условий его выделения; в большинстве случаев имеет место соотношение  $\text{Zr} : \text{Se} = 1 : 0,9$  [388]. Осадок легко растворим в 6 *N* соляной или азотной кислоте. В сернокислом растворе очень медленно образуется кристаллический осадок. Основной селенит циркония отфильтровывают и прокаливают до двуокиси.

\* 5 г таннина растворяют в 25 мл воды, прибавляют 5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 50 мл 1 *N* раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , разбавляют водой до 250 мл, выдерживают 10—12 час., фильтруют, а фильтрат подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции.

Осаждению основного селенита мешают  $\text{H}_2\text{F}_2$  и органические оксикислоты. При длительной обработке основного селенита избытком селенистой кислоты (нагревание в течение 5—20 час. при 80—100°С) образуется нормальный селенит  $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$ , который представляет собой кристаллический белый порошок. Серная кислота способствует превращению основного селенита в нормальный. Соль может быть высушена без разложения при 200°С или прокалена до двуокиси. Нормальный селенит почти не растворяется в горячей соляной кислоте, с большим трудом растворяется в горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1). Нормальный селенит может быть использован как для гравиметрического, так и для титриметрического определения циркония иодометрическим методом. Титриметрический метод, основанный на иодометрическом титровании Se, предложен Смитом [752] и более подробно исследован другими авторами [388, 741—743]; он имеет значение при определении малых количеств Zr.

Вместе с цирконием осаждаются  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Такие ионы, как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , восстанавливают селенистую кислоту с выделением селена.

Осаждение производят 10%-ным раствором селенистой кислоты. Для осаждения 200 мг  $\text{ZrO}_2$  из раствора объемом 300—400 мл достаточно 20 мл раствора. Селенит осаждают из 0,6 N соляной кислоты или 0,38 N азотной кислоты. Нагревают до кипения, кипятят несколько минут и оставляют на некоторое время на водяной бане, пока раствор над осадком не станет прозрачным. Осадок отфильтровывают из горячего раствора через плотный фильтр и промывают горячим 20%-ным раствором соляной кислоты, содержащим немного селенистой кислоты. При необходимости переосаждения осадок растворяют в 25 мл соляной кислоты (1 : 1), разбавляют до объема 300—350 мл, прибавляют 10 мл реагента; осадок отфильтровывают через тот же фильтр. При наличии титана прибавляют перед осаждением 15—20 мл 3%-ной перекиси водорода. При осаждении циркония селенистой кислотой полностью отделяются  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и рзэ.

Для осаждения циркония можно применять некоторые органические производные селенистой кислоты [12]. Бензол- и нафталинселениновые кислоты и их аммонийные соли  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NH}_4$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SeO}_2\text{NH}_4$  выделяют из сильнокислых растворов солей циркония белые аморфные осадки  $\text{ZrO}(\text{RSeO}_2)_2$ , образующие после прокаливании двуокись циркония. Оптимальные условия для осаждения циркония: кислотность не выше 1 N  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ , концентрация 0,7% бензолселенината или 0,5% нафталинселенината. При осаждении циркония из сернокислых растворов концентрацию реагентов нужно значительно повысить.

Большинство элементов в кислой среде не осаждается бензол- или нафталинселенинатом аммония и не мешает определению циркония, за исключением  $\text{Sn}(\text{IV})$ ,  $\text{Ti}(\text{IV})$ ,  $\text{Nb}(\text{V})$  и  $\text{Ta}(\text{V})$ , образующих в кислых растворах аналогичные осадки. Влияние последних трех элементов устраняют прибавлением перекиси водорода. Олово должно быть предварительно удалено осаждением сероводородом.

Реагенты позволяют определять 2—10% Zr в стали, эвдиалите и других материалах с погрешностью до  $\pm 0,01\%$ .

**Осаждение купфероном.** В аналитической химии циркония купферон (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина) находит широкое применение. Впервые определение циркония купфероном было выполнено Шредером [721]. Позднее купферон применяли и другие авторы [397, 605] для отделения примесей от циркония.

Цирконий осаждается купфероном в виде белого объемистого осадка, который при перемешивании быстро свертывается [721].

Осаждение циркония купфероном проводят на холоду (ниже  $18^{\circ}\text{C}$ ), чтобы избежать разложения реагента и осмоления осадка. Преимущество купферона, по сравнению с другими органическими осадителями, состоит в том, что осаждению купфероната циркония не мешают щавелевая, винная, лимонная и другие оксикислоты, а также  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Азотная кислота мешает, так как при больших концентрациях разрушает реагент.

В 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$  купферон осаждает  $\text{Zr}^{4+}$ , а также  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Ta(V)}$ ,  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ . В слабокислой среде осаждаются  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Th(IV)}$ . При помощи купферона цирконий может быть отделен от  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и других элементов, не осаждающихся купфероном в кислой среде.

Растворимость купферонатов ряда металлов изучали Пинкус и Мартини [678]. Для определения растворимости купфероната циркония Елинсон и Нежнова [91] применили метод Пятницкого [239]. Произведение растворимости

$$Lp = 2,35 \cdot 10^{-37}.$$

Сопоставление величины произведения растворимости купфероната циркония ( $2,35 \cdot 10^{-37}$ ) и найденного Пятницким [239] произведения растворимости купфероната алюминия ( $2,3 \cdot 10^{-19}$ ) показывает, что легко могут быть найдены условия количественного разделения этих элементов при помощи купферона. Вычисленная по найденному значению произведения растворимости растворимость купфероната циркония в воде составляет (в моль/л):

$$S_{\text{Zr}} = 1,6 \cdot 10^{-8}.$$

Илвинг и Олсон [434] определили полярографическим методом растворимость купфероната циркония равной  $2,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

К 150—400 мл холодного раствора (не выше  $18^{\circ}\text{C}$ ) [93], содержащего около 10 об.% серной или соляной кислоты, прибавляют малыми порциями при перемешивании холодный 6%-ный раствор купферона до тех пор, пока избыток его не будет отмечен появлением быстро исчезающего тонкого белого осадка нитрозофенилгидроксиламина. Раствору с осадком дают стоять 5 мин., затем осадок отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают 10%-ным раствором серной или соляной кислоты, содержащим 1,5 г купферона в 1 л. Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель; сначала высушивают при  $100^{\circ}\text{C}$ , затем медленно озоляют на электрической плитке и прокалывают в муфельной печи до постоянного веса  $\text{ZrO}_2$ . Небольшие количества соосажденных меди, вольфрама или молибдена могут быть удалены промыванием осадка

купфероната 5%-ным раствором аммиака. Количественно отделяются щелочные, щелочноземельные металлы, а также  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pt(IV)$ ,  $U(VI)$  и  $H_3BO_3$ . В присутствии винной кислоты в 5%-ной  $H_2SO_4$  купфероном не осаждается галлий и может быть отделен от циркония. Железо предварительно отделяют сероводородом в тартратно-аммиачном растворе в виде  $FeS$ . В этих условиях цирконий не осаждается. При отделении циркония от больших количеств посторонних элементов небольшие их количества могут быть захвачены осадком купфероната. Поэтому при определении некоторых примесей в цирконии отделение его рекомендуется производить, как будет показано дальше, экстракцией купфероната циркония хлороформом [100].

*Определение циркония купфероном в сплавах с ниобием.* При осаждении циркония купфероном из сильноокислых растворов также осаждается и ниобий. Шескольская [308] предложила осаждать цирконий в слабоаммиачной среде в присутствии винной кислоты и фторида аммония; в этих условиях ниобий остается в растворе.

Навеску сплава 0,1 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 2—3 мл фтористоводородной кислоты и осторожно, по каплям, азотную кислоту до полного растворения сплава. Затем прибавляют 3—4 мл серной кислоты (пл. 1,84), чашку помещают на песчаную плитку, нагревают для появления паров серной кислоты, которым дают выделяться 10—15 мин. до полного удаления азотной кислоты. После охлаждения в чашку добавляют 25 мл 4%-ного раствора винной кислоты и 10 мл 2%-ного раствора фторида аммония; содержимое чашки перемешивают и переводят в стакан емкостью 300 мл, споласкивая чашку холодной водой. Раствор объемом 100—125 мл нейтрализуют аммиаком по феноловому красному до перехода красной окраски через желтую вновь в красную и добавляют избыток аммиака (2 капли). После охлаждения раствора до комнатной температуры цирконий осаждают 10—15 мл 6%-ного водного раствора купферона, прибавляя его медленно при непрерывном помешивании и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через фильтр диаметром 9 см (белая лента), в конус которого помещают немного мацерированной бумаги, и промывают 5—6 раз холодной водой. Фильтр с осадком прокалывают до  $ZrO_2$ .

В фильтрате можно определить ниобий осаждением купфероном после прибавления 50 мл 2%-ного раствора борной кислоты, 5 мл перегнанной  $HCl$  (по каплям) и 20—25 мл 6%-ного раствора купферона.

*Определение циркония в присутствии молибдена и вольфрама* [309]. Осаждение циркония купфероном проводится при pH 6,8 в присутствии винной и щавелевой кислот. При этом молибдаты и вольфраматы не осаждаются.

**Осаждение N-бензоилфенилгидроксиламином.** Для осаждения циркония и гафния может быть применен аналог купферона—N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА), который был рекомендован для определения Ti, Al, Cu, Sn, Ta, Mo, U и др. [333, 745, 746].

N-Бензоилфенилгидроксиламин  $C_6H_5C(O).N(C_6H_5)OH$  представляет собой белые игольчатые кристаллы с т. пл.  $121^\circ C$ , хорошо растворимые в горячей воде, растворах щелочей, этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе и циклогексаноне. Растворимость в холодной воде составляет всего  $\sim 0,5$  г/мл при  $25^\circ C$ . Реагент устойчив в растворе соляной и серной кислот и разлагается постепенно в сильнощелочном растворе; близок по свойствам к купферону и образует аналогичные внутрикомплексные соединения с ионами металлов, но отличается от купферона устойчивостью.

Осадок соединения циркония, выделенный из сильноокислого раствора, соответствует формуле  $Zr(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ . Бензоилфенил-гидроксиламинат циркония имеет постоянный состав только в том случае, когда осаждение производится из серноокислого (0,5 N) раствора [17]. Получаемый в этих условиях осадок устойчив к нагреванию до температуры  $130^\circ C$  и удовлетворяет требованиям к весовым формам. Фактор пересчета на цирконий равен 0,0970. При осаждении циркония из солянокислых растворов выделяется осадок непостоянного состава.

В этом случае осадок следует прокалывать до  $ZrO_2$  [707]. Полноты осаждения достигают при добавлении к кислому раствору циркония избытка горячего раствора реагента. Кислотность при осаждении из солянокислого раствора не должна превышать 3 N, а из серноокислого — 3,6 N. Присутствие в растворе до 5% винной кислоты и до 0,15% перекиси водорода не мешает. Для предупреждения осаждения титана, ниобия, тантала и ванадия осаждение циркония выполняют в присутствии  $H_2O_2$ .

К анализируемому (1—2N) солянокислому или серноокислому раствору объемом 50—100 мл, содержащему от 3 до 30 мг Zr, прибавляют 0,4—0,5 г бензоилфенилгидроксиламина, растворенного в 100 мл кипящей воды. Раствор с осадком нагревают 15—20 мин. на кипящей водяной бане, изредка помешивая. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 1%-ной соляной кислотой, содержащей 0,05% осадителя, высушивают и прокалывают в фарфоровом тигле при 1000—1100° C до постоянного веса  $ZrO_2$ . В присутствии титана, ниобия и тантала перед осаждением прибавляют ~1 мл 30%-ной  $H_2O_2$ . Определению Zr не мешают Fe, Al, Cr, Cu,  $UO_2^{2+}$ , Ni, Zn, Mn, Mg, Pb, рзз, а также (в присутствии  $H_2O_2$ ) Ti, Nb и Ta. Мешают Sn(IV), V(V). Если определение заканчивают взвешиванием бензоилфенилгидроксиламината циркония  $Zr(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ , то осаждение ведут следующим образом [17]. Анализируемый раствор разбавляют водой до объема 100—150 мл с кислотностью  $\leq 0,5 N$  по  $H_2SO_4$ , затем вводят при перемешивании небольшой избыток ( $\leq 400$  мг на 100 мл пробы) раствора осадителя, который готовят растворением 4 г препарата в 100 мл 95%-ного этанола, и выдерживают на водяной бане 1 час. Осадок отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель, промывают холодной водой, а затем горячей ( $80^\circ C$ ) 2—3 раза по 5 мл. Высушивают при  $110^\circ C$  и взвешивают. Определяемый минимум составляет 0,1 и 0,2 мг Zr в 100 мл раствора.

**Осаждение фосфатом.** Один из наиболее широко применяемых гравиметрических методов определения циркония — фосфатный. Фосфат циркония образуется в виде белого хлопьевидного аморфного осадка при осаждении из кислого раствора ионов циркония фосфатом аммония или фосфатами щелочных металлов. В солянокислых или азотнокислых растворах осадок выпадает сразу после прибавления осадителя, а из серноокислых растворов осадок выпадает при нагревании (через некоторый промежуток времени). Фосфат циркония имеет состав  $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$  [511]. При нагревании до  $120^\circ C$  осадок полностью не обезвоживается. Частично вода остается еще при  $700^\circ C$ , и только при  $1000^\circ C$  образуется безводный пиррофосфат  $ZrP_2O_7$ .

Фосфату циркония приписывают такие формулы:  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  или  $ZrO(H_2PO_4)_2$ . При прокаливании кислый фосфат

циркония превращается в пирофосфат, удовлетворяющий требованиям к весовой форме. В 100 мл 6 N соляной кислоты растворяется 3,3 мг, а в том же количестве 10 N кислоты — 6,1 мг  $ZrP_2O_7$  [511]. В сильных кислотах в присутствии избытка фосфат-иона растворимость практически равна нулю. Фосфат циркония растворим в  $H_2F_2$ , щавелевой и частично в конц.  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ . В присутствии оксикислот он растворим в щелочах, а также в концентрированном растворе карбоната аммония или натрия. Сильно прокаленный пирофосфат растворяется только в  $H_2F_2$ .

Фосфатный метод, считавшийся долгое время лучшим для определения циркония, имеет недостатки. Важнейший из них — это непостоянство фактора пересчета веса пирофосфата на цирконий.

Ввиду непостоянства состава пирофосфата циркония при определении малых количеств циркония в минеральном сырье для пересчета  $ZrP_2O_7$  в  $ZrO_2$  вес осадка умножают на эмпирический множитель 0,518 [18]. Выделение и взвешивание же циркония в виде пирофосфата применяют только в тех случаях, когда содержание циркония не превышает 1%. При более высоком содержании циркония осадок пирофосфата переводят в двуокись циркония сплавлением с  $Na_2CO_3$ .

Осаждение фосфатом позволяет отделить  $Zr^{4+}$  от  $U(VI)$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $W(VI)$ ,  $Mo(VI)$  и других элементов. Вместе с  $Zr^{4+}$  осаждаются  $Ti^{4+}$ ,  $Nb(V)$  и  $Ta(V)$ , однако в присутствии перекиси водорода удается отделить  $Zr(IV)$  от  $Ti(IV)$  и от большей части  $Nb(V)$ . Разделение при помощи фосфата возможно лишь для малых количеств  $Zr(IV)$  и  $Nb(V)$ . Тантал отделяется значительно труднее, чем ниобий, и даже в присутствии перекиси водорода частично сосаждается с цирконием [62].

К сернокислому раствору, содержащему 10% свободной серной кислоты (3,7 N), прибавляют 2 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и свежеприготовленный 10%-ный раствор двузамещенного фосфата натрия или аммония. В зависимости от содержания циркония прибавляют от 50- до 100-кратного избытка фосфата (на каждый миллиграмм  $ZrO_2$  прибавляют от 110 до 220 мг фосфата аммония). При содержании до 0,5 мг  $Zr$  осаждение ведут из раствора объемом 25 мл, при содержании от 5 до 100 мг — из раствора объемом 200—300 мл. Раствор с осадком нагревают на водяной бане до 50° С и через 2 часа, а при малом содержании (менее 15 мг  $Zr$ ) — через 20—24 час. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 100—150 мл холодного 5%-ного раствора серной кислоты, содержащей 2 г  $(NH_4)_2HPO_4$ , а затем 5%-ным раствором  $NH_4NO_3$  до отсутствия в фильтрате сульфат-ионов. Фильтр с осадком сушат при 110° С, а затем в платиновом или фарфоровом тигле осторожно озоляют, прокаливают при 1100—1150° С и взвешивают  $ZrP_2O_7$ . При содержании более 10 мг  $Zr$  в навеске анализируемого материала прокаленный осадок пирофосфата для перевода в двуокись сплавливают с  $Na_2CO_3$ . Плав выщелачивают водой, остаток отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором  $Na_2CO_3$ , затем водой, озоляют и сплавливают с пиросульфатом калия. Полученный плав растворяют в разбавленной серной кислоте, осаждают цирконий аммиаком, осадок отфильтровывают, промывают горячим 2%-ным раствором  $NH_4NO_3$ , прокаливают и взвешивают  $ZrO_2$ . Для отделения от захваченных фосфат-ионов и солей щелочных металлов операцию сплавления с пиросульфатом повторяют с последующим выделением циркония аммиаком [18].

При определении циркония в циркон-титановых сплавах с высоким содержанием титана (до 30%) однократным осаждением фосфатов даже в присутствии перекиси водорода не достигается полноты отделения титана. Двукратное осаждение связано с операцией сплавления  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и требует большой затраты времени. Для того чтобы избежать двукратного сплавления, Бабко и Рыбальченко [33] заменили сплавление обработкой осадка 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В этом случае осадок фосфата полностью переходит в раствор в виде карбонатного комплекса циркония.

Фосфатный метод рекомендуется для определения циркония в минералах, горных породах, сплавах и т. д. Его иногда применяют для количественного определения гафния в соединениях с более или менее постоянным составом, содержащих наряду с цирконием несколько процентов гафния [465]. Осадок фосфатов прокаливают при  $1050^\circ\text{C}$  и взвешивают  $\text{MeP}_2\text{O}_7$ . Навеску пиррофосфатов растворяют в 20%-ной  $\text{H}_2\text{F}_2$ , а из раствора осаждают гидроокиси Zr и Hf. После переосаждения гидроокисей осадок прокаливают и взвешивают  $\text{MeO}_2$ . По разности весов фосфатов и окислов вычисляют соотношение  $\text{Hf} : (\text{Zr} + \text{Hf})$ . Метод ненадежен.

На реакции осаждения циркония в виде фосфата были разработаны радиометрические и титриметрические методы определения циркония (см. стр. 108 и 160).

С целью улучшения свойств осадка фосфата циркония и уменьшения адсорбции примесей применяют осаждение фосфата циркония из гомогенных растворов [77], для чего используют триэтилфосфат [804], триамилфосфат [805] и метафосфорную кислоту [527]. В последнем случае цирконийфосфат медленно осаждается при комнатной температуре добавлением метафосфорной кислоты к 3,6 *N* серноокислому раствору, содержащему около 200 мг  $\text{ZrO}_2$ . Раствор с осадком должен стоять 12 час. для достижения полноты осаждения.

Бабко и Штокало [35] показали, что при осаждении циркония фосфатным методом в присутствии комплексона III выделяется кристаллический легко отфильтровываемый осадок фосфата циркония. Образование кристаллического осадка в присутствии комплексона III обеспечивается постепенным освобождением ионов  $\text{Zr}^{4+}$  за счет разложения комплекса циркония при подкислении раствора до 2—3 *M*. На этом основании был разработан метод отделения циркония от титана.

Для осаждения циркония пригодны и другие фосфорорганические соединения. Бензилфосфоновая кислота образует с цирконием в сильноокислых растворах белый хлопьевидный осадок  $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , пригодный для гравиметрического определения циркония [14]. Для определения циркония 50 *ml* 5 *N* солянокислого раствора нагревают до кипения, прибавляют 2%-ный раствор бензилфосфоновой кислоты (двукратный избыток по отношению к цирконию) и нагревают 20—30 мин. на водяной бане. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячим 1%-ным раствором нитрата аммония, прокаливают при

900—1000° С и взвешивают  $ZrP_2O_7$ . Сходный по составу осадок образует торий, только осаждение происходит в менее кислой (0,2 *N*) среде. Из кислых растворов также осаждаются Hf (IV), Nb (V), Ta (V), Sn (IV) и Sc (III). Определению циркония не мешают Ti (IV) (в присутствии перекиси водорода), рзэ и другие элементы. В слабokислых растворах (рН 2—6) будут осаждаться бензилфосфонаты Fe, Be, Cd, Zn, In, Ce, Al и Sn, которые растворяются в концентрированной соляной кислоте, а также экстрагируются смесью метилизобутилкетона с трибутилфосфатом (1 : 1). Не растворяются в HCl и не экстрагируются бензилфосфонаты Zr, Ti, Sn(IV), Th (IV), Nb (V) и Ta (V), поэтому последние четыре элемента мешают определению циркония [651].

Аналогично цирконий осаждается фенилфосфоновой кислотой  $C_6H_5PO(OH)_2$  [15] из нагретого до 70—90° С 1—9 *N* по HCl раствора. После выдержки (30 мин.) горячего раствора осадок отфильтровывают, промывают 1 *N* раствором HCl и прокаливают до  $ZrP_2O_7$ . Вес осадка умножают на эмпирический фактор 0,321.

Алимарин и Козель [8] разработали метод гравиметрического определения циркония осаждением фитином в сплавах и сталях. Фитин (инозитпирофосфат) образует с цирконием малорастворимое соединение — фитинат циркония. Осадок растворяется в щавелевой кислоте и фторидах щелочных металлов. Фитинат циркония при 1000—1050° С переходит в метатрифосфат  $Zr_2P_6O_{19}$ , который удовлетворяет требованиям весовой формы.

**Осаждение фениларсоновой кислотой.** Соли циркония образуют с фениларсоновой кислотой  $C_6H_5AsO(OH)_2$  белый осадок  $Zr(C_6H_5AsO_3)_2$  [550, 694], который адсорбирует значительное количество реагента [9] и содержит на 10% больше мышьяка, чем нужно. Поэтому определение заканчивают прокаливанием до  $ZrO_2$ . Осадок почти не растворяется в соляной кислоте и довольно легко растворяется в  $H_2SO_4$  (1 : 1). В 6 *N* соляной или 3,5 *N* серной кислотах осаждение происходит количественно.

Концентрация серной кислоты выше 10% (по объему) препятствует количественному осаждению циркония. Осаждению фениларсоната также мешают  $H_2F_2$ , щавелевая и винная кислоты. Чувствительность метода составляет 1 : 10<sup>6</sup>. Фениларсоновая кислота позволяет отделять цирконий и гафний от большинства сопутствующих элементов. Вместе с цирконием осаждаются Sn (IV), титан, ниобий, тантал,  $Ce^{4+}$ . Перекись водорода препятствует осаждению титана, ниобия и  $Ce^{4+}$ . При большом содержании ниобия и тантала метод непригоден. Торий также осаждается, но осадок растворим в минеральных кислотах [75]. В присутствии тория и титана и при высоком содержании железа необходимо переосаждение.

Фениларсонат циркония довольно трудно прокаливается до  $ZrO_2$ , поэтому прокаливание до постоянного веса следует вести при высокой температуре (около 1100° С).

Радиометрическим методом (посредством  $Zr^{95}$ ) был определен состав фениларсоната и *o*-нитрофениларсоната циркония, а также их растворимость в зависимости от концентрации минеральных кислот [148]. Осаждение циркония проводили из 2 *N* сернокислого раствора насыщенными растворами фениларсоновой и *o*-нитрофениларсоновой кислот. Количество циркония, найденное в промытых и высушенных при 100° С осадках, соответствовало формулам  $Zr(C_6H_5AsO_3)_2$  и  $Zr[C_6H_4(NO_2)AsO_3]_2$ . Растворимость фениларсоната увеличивается с повышением концентрации растворителя, причем растворимость в серной кислоте выше, чем в соляной и азотной кислотах. В 2 *N* растворе азотной или соляной кислоты растворимость равна  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а в 2 *N* серной кислоте —  $2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Растворимость *o*-нитрофениларсоната при одной и той же концентрации электролита выше растворимости фениларсоната циркония.

Оптимальные условия осаждения, а также растворимость и константы образования фениларсоната циркония и фениларсонатов других четырехвалентных металлов изучал методом меченых атом Михайлов [201] (табл. 6).

Таблица 6

Свойства некоторых фениларсонатов [201]

Фениларсонат	Растворимость, М	Произведение растворимости	IgK <sub>p</sub> для реакций образования	Константа нестойкости K <sub>H</sub>
циркония	$0,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-35,5}$	$11,5 \pm 0,3$	$1 \cdot 10^{-30}$
тория	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-28}$	$3,8 \pm 0,3$	$1 \cdot 10^{-23}$
урана (IV)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-35,5}$	$6,5 \pm 0,3$	$1 \cdot 10^{-25}$
урана (VI)	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \pm 0,2$	$1 \cdot 10^{-9,5}$

Из полученных данных видно, что легче всего образуется и наименее растворим фениларсонат циркония.

Навеску анализируемого материала переводят в раствор, который доводят до 200—300 мл, прибавляют соляную кислоту до 10%-ной концентрации (по объему). Для осаждения применяют 10%-ный раствор фениларсоновой кислоты в соляной кислоте (1 : 1). Для осаждения 50 мг Zr требуется не менее 250 мг фениларсоновой кислоты. Раствор с осадком нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин., затем осадок отфильтровывают горячим через плотный фильтр (синяя лента) и промывают раствором HCl (1 : 99), содержащим 0,1% фениларсоновой кислоты. Осадок в фарфоровом тигле озолоют и прокаливают при 1100° С до постоянного веса. В присутствии титана, ниобия и церия перед осаждением прибавляют 30—40 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Если требуется пересаживание (в присутствии больших количеств железа и других примесей), то осадок вместе с фильтром переносят в стакан, прибавляют 10—20 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1), 20 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, 5—10 мл HCl (1 : 1) и нагревают (для растворения примесей). Раствор разбавляют до 100—200 мл и прибавляют 5—10 мл 10%-ного раствора фениларсоновой кислоты. При малых количествах циркония осаждение производят из объема не более 25—30 мл, а раствор с осадком оставляют на ночь. При анализе ферроциркония или при определении циркония в сталях рекомендуется большую часть железа предварительно отделить экстракцией хлоридов эфиром.

Аналогично феноларсоновой кислоте действуют *n*-оксифеноларсоновая  $C_6H_4(OH)AsO(OH)_2$  [740], пропиларсоновая  $C_3H_7AsO(OH)_2$  [324], аминифеноларсоновая  $C_6H_4(NH_2)AsO(OH)_2$  [469], метиларсоновая  $CH_3AsO(OH)_2$  кислоты, а также *n*-диметиламиноазофеноларсоновая. Последний реагент используют не для гравиметрического определения, а для выделения циркония при его фотометрическом определении.

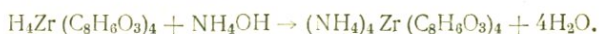
**Осаждение бензолсульфиновой кислотой.** Для осаждения циркония могут быть использованы производные сернистой кислоты — сульфиновые кислоты, например  $C_6H_5SO_2H$  [3]. Бензолсульфиновая кислота реагирует с цирконием так же, как и феноларсоновая, только в менее кислой среде. В отличие от феноларсоновой бензолсульфиновая кислота не осаждает ниобия и тантала. При взаимодействии циркония с бензолсульфиновой кислотой в кислой среде образуется белый хлопьевидный осадок, растворимый в концентрированной соляной и азотной кислотах. Состав осадка, высушенного при  $110^\circ C$ , соответствует формуле  $[ZrO(C_6H_5SO_2)_2]$ . Осадок прокаливает при  $800\text{--}900^\circ C$  до двуокиси циркония. Растворимость бензолсульфината циркония в воде при  $20^\circ C$  составляет  $1,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Осаждение циркония производят из  $0,5 N$  HCl или  $0,5 N$   $H_2SO_4$ . Максимальная кислотность не должна превышать  $1,5 N$  при концентрации осадителя в растворе около 2%. Реагент успешно может быть применен для отделения циркония от редкоземельных элементов, алюминия, бериллия и др. Большие количества трехвалентного железа (более  $10$  мг/л) частично осаждаются. В таких случаях аскорбиновой или сернистой кислотой восстанавливают  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  или предварительно удаляют большую часть  $FeCl_3$  экстрагированием органическими растворителями.

**Осаждение миндальной кислотой.** Миндальная кислота  $C_6H_5CHONCOOH$  образует с цирконием белый хлопьевидный осадок, который при нагревании переходит в кристаллический. Осадок имеет состав  $Zr(C_6H_5CHONCOO)_4$  [586]. Манделат циркония разлагается NaOH с образованием гидроокиси циркония. Осадок растворим в концентрированной соляной, серной (1 : 1) и щавелевой кислотах. Винная и лимонная кислоты не мешают количественному осаждению циркония; поэтому мешающие определению вольфрам, тантал и ниобий маскируют винной или лимонной кислотой. Замедленное осаждение циркония наблюдается при содержании этих кислот в растворе до  $10$  г. Определению циркония миндальной кислотой не мешают железо, алюминий, хром, титан, ванадий, молибден, редкоземельные элементы [19].

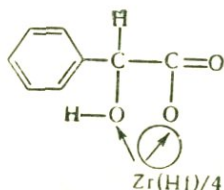
Миндальная кислота и некоторые ее замещенные — одни из немногих органических осадителей, образующие осадки с ионами циркония и гафния, пригодные для взвешивания (без прокалывания до  $MeO_2$ ). Они широко применяются для гравиметрического определения указанных элементов в различных веществах. При определении циркония прямым взвешиванием манделата некоторые

авторы получали заниженные результаты и предлагали вводить поправочный коэффициент [343]. Однако этот коэффициент можно использовать только при определении небольших количеств циркония. Необходимость в применении поправочного коэффициента отпадает, если осаждение циркония или гафния вести из сильноокислой (солянокислой) среды [487]. Лучшие результаты получают при осаждении циркония добавлением по каплям миндальной кислоты к горячему 5*N* по HCl раствору. В этом случае гидролиз и образования основных солей минимальны.

Ионы гафния, аналогично ионам циркония, осаждаются раствором миндальной кислоты, образуя  $\text{Hf}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_4$ . Тетраманделаты циркония и гафния проявляют кислотные свойства и реагируют со слабыми основаниями:



Эти свойства указывают на то, что тетраманделаты этих элементов являются хелатными соединениями [445, 489]:



Сильные основания, например едкий натр, вызывают гидролиз тетраманделата циркония и гафния.

Цирконий и гафний при осаждении из солянокислого раствора можно количественно отделить от Al, Fe, Cr, Cu, Ni, Ti, U, V, Th, Sb, Bi, Cd, Zn, Mg, Ca, Ba, Ce, Hg, Sn. Менее удовлетворительно осаждается цирконий миндальной кислотой из сернокислых растворов. В присутствии больших количеств сульфатов и серной кислоты (более 5 вес. %) осаждение не количественное. Воспроизводимые результаты были получены при осаждении 1—30 мг Zr из 0,8 *N* раствора серной кислоты [629].

Миндальная кислота была также использована при спектрохимическом определении примесей в цирконии. Цирконий осаждался из солянокислых растворов, примеси оставались в растворе [48] (см. стр. 203).

Пятницкий и Пилипюк [240] изучили растворимость миндальноокислого циркония в растворе хлорной кислоты при различных величинах pH. В 2 *N* хлорной кислоте растворимость составляет  $7,8 \cdot 10^{-10}$  моль/л. Понижение кислотности до pH 3 приводит к уменьшению растворимости осадка. При pH 3,1 растворимость равна  $4,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л. При более высоких pH растворимость снова увеличивается. Произведение растворимости  $L_p$  было вычислено по данным о растворимости манделата циркония в 2 *N* хлорной кислоте

в предположении, что в этих условиях гидролиз настолько незначителен, что им можно пренебречь. Величина  $L_p$  при ионной силе 2 оказалась равной  $1,1 \cdot 10^{-20}$ .

Из солянокислого раствора, содержащего около 20 мл конц. HCl, осаждают цирконий 50 мл 16%-ного раствора миндальной кислоты, разбавляют водой до 100 мл и нагревают 20 мин. до  $85^\circ\text{C}$ . Осадок отфильтровывают и промывают горячим 5%-ным раствором миндальной кислоты в 2%-ной соляной кислоте. Стенки стакана смывают и протирают кусочками беззолной фильтровальной бумаги. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, озоняют и прокаливают при  $1100^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

Можно также отфильтровать миндальнокислый цирконий через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном (при отсасывании), промыть сначала указанной промывной жидкостью, а затем 2—3 раза этиловым спиртом в небольшом количестве для удаления избытка миндальной кислоты. Осадок высушивают при  $110\text{—}120^\circ\text{C}$  и взвешивают. Фактор пересчета на  $\text{ZrO}_2$  составляет 0,1772.

Для осаждения циркония были испытаны также различные производные миндальной кислоты [664]. Наиболее подходящими для этих целей оказались *n*-бромминдальная и *n*-хлорминдальная кислоты. Термографическое исследование осадка циркония с *n*-бромминдальной кислотой показало, что соединение соответствует формуле  $\text{Zr}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{Br})_4$  и более устойчиво, чем другие производные миндальной кислоты [801]. Фтор- и трифторметилзамещенные не имеют преимуществ перед *n*-бромминдальной кислотой. Последнюю применяют при определении циркония в стали [548] и сплавах с алюминием [672] и магнием [673], а также в титановых сплавах [513, 673]. Указанные реагенты могут быть также использованы для установления отношения циркония и гафния в их смеси [486]. С этой целью осадок сначала высушивают и взвешивают  $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Br})_4$  и  $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Br})_4$ , затем прокаливают и взвешивают двуокиси  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ . Далее вычисляют отношение  $\text{Zr} : \text{Hf}$ .

**Осаждение циркония и гафния нафтилгликолевой кислотой [490].** Селективность миндальной (фенилгликолевой) кислоты объясняется наличием группы  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ . Цирконий осаждается гликолевой кислотой, содержащей эту группу, незначительно. Поэтому можно ожидать, что замена фенильной группы миндальной кислоты нафтильной приведет к получению более селективного реагента на цирконий.

Были синтезированы различные нафтилзамещенные гликолевой кислоты [663]. Установлено, что из разбавленного кислого раствора цирконий и гафний осаждаются количественно 1-нафтилгликолевой кислотой. Осаждение может быть произведено из солянокислого или сернокислого (до 2 *N*) раствора 0,1 *M* раствором натриевой соли 1-нафтилгликолевой кислоты. Ионы Al, Fe, La, Sn, Th, Ti и  $\text{UO}_2^{2+}$  не осаждаются.

К аликвотной части раствора в 0,5 *N* HCl, содержащей до 0,1 г Zr, прибавляют 25 мл 0,1 *M* раствора натриевой соли 1-нафтилгликолевой кислоты. Раствор с выпавшим белым осадком выдерживают 20 мин. на водяной бане при  $85^\circ\text{C}$ , после чего осадок отфильтровывают через бумажный фильтр (ватман № 40).

Осадок промывают 0,5%-ным раствором осадителя в 2%-ном растворе соляной кислоты, затем 95%-ным этиловым спиртом, ацетоном и высушивают. Сухой осадок прокаливают в платиновом тигле до  $ZrO_2$ . Метод был проверен при анализе цирковой руды. Осадок 1-нафтилгликолата циркония более объемистый, чем соответствующие осадки манделата и *n*-бромманделата. По сравнению с купфером 1-нафтилгликолевая кислота обладает более высокой избирательностью.

### Осаждение циклогексанол-1-карбоновой кислотой



Для осаждения циркония и отделения его от других элементов Алимарин и Шэнь Хань-си [16] применили аналог миндальной кислоты — циклогексанол-1-карбоновую кислоту\*.

Этот реагент, так же как миндальная кислота и ее замещенные, осаждает цирконий из разбавленного солянокислого раствора. Концентрация  $HCl$  не должна превышать 0,4 *N* при добавлении 2,5% реагента и 0,8 *N* при добавлении 3,5% реагента. Осаждение может быть произведено из растворов в азотной или хлорной кислоте той же нормальности. В присутствии серной кислоты цирконий осаждается не полностью вследствие комплексобразования. Щавелевая, винная, лимонная и другие кислоты также мешают осаждению циркония. Состав осадков, выделяемых из растворов различных концентраций  $HCl$ , непостоянен. Отношение металла к адденду при осаждении из 0,5 *N*  $HCl$  близко к 1 : 7, а при осаждении из 2 *N*  $HCl$  — 1 : 2, что соответствует формуле  $ZrO(C_7H_{11}O_3)_2$  или  $Zr(OH)_2(C_7H_{11}O_3)_2$ . Вследствие непостоянства состава осадок прокаливают до  $ZrO_2$ . Вместе с цирконием осаждается гафний. По селективности циклогексанол-1-карбоновая кислота не уступает миндальной кислоте. Реагент позволяет отделять цирконий от  $Al$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Be$ ,  $Sn(IV)$ ,  $Ti$ ,  $Th$ ,  $UO_2^{2+}$  и редкоземельных элементов.

При определении циркония в цирконе тонкоистертую навеску минерала сплавляют в корундовом тигле с перекисью натрия, для чего на дно тигля помещают слой перекиси натрия, затем навеску, которую покрывают еще одним слоем перекиси натрия (всего 2—3 г). Смесь сплавляют в муфеле при темно-красном калении ( $\sim 600^\circ C$ ) до прекращения кипения и получения однородного плава. Тигель с плавом помещают в стакан с горячей водой — при этом образуются гидроокиси циркония и других металлов. Тигель извлекают из стакана, споласкивают горячей водой. Осадок отфильтровывают. Фильтр с осадком помещают в тот же стакан, прибавляют 20 мл конц.  $HCl$ , подогревают на плитке до растворения гидроокиси, после чего прибавляют 20 мл воды и фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл, промывая стакан и фильтр несколько раз водой, затем доводят водой до метки. Аликвотную часть раствора разбавляют таким образом, чтобы кислотность в объеме 25—30 мл не превышала 0,4 *N*, затем прибавляют равный объем 5%-ного раствора циклогексанол-1-карбоновой кислоты, нагревают до кипения. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают 0,1 *N* раствором  $HCl$ , содержащим 0,5% реагента. Промытый осадок сушат и прокаливают при  $1000^\circ C$  до постоянного веса двуокиси циркония.

\* Синтез циклогексанол-1-карбоновой кислоты см. [16].

При определении циркония в циркониевой бронзе навеску бронзы растворяют в азотной кислоте с добавлением соляной кислоты. После полного растворения сплава раствор осторожно выпаривают почти досуха, затем к остатку прибавляют столько  $\text{HCl}$ , чтобы в объеме 30 мл кислотность была равной 0,4*N*. Раствор разбавляют водой до 30 мл, прибавляют 30 мл 5%-ного раствора циклогексанол-1-карбоновой кислоты, а далее поступают, как описано выше.

При определении 12 мг  $\text{Zr}$  ошибка не превышает  $\pm 0,8\%$ .

**Осаждение фталевой кислотой.** Цирконий количественно осаждается фталевой кислотой  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  из 0,3 *N* солянокислого раствора [691]. При избытке фталевой кислоты из кислых растворов осаждается фталат циркония  $\text{ZrO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Фталат гафния имеет такой же состав. На один атом элемента приходится одна молекула фталевой кислоты [307]. При помощи фталевой кислоты однократным осаждением цирконий отделяют от тория, железа, алюминия, бериллия, урана, марганца, никеля, редкоземельных и других элементов. В присутствии олова, титана, ванадия и хрома необходимо двукратное переосаждение.

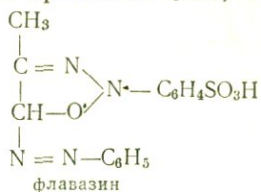
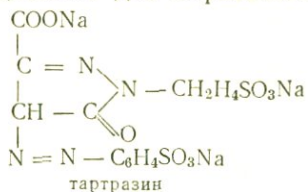
Осаждению фталата циркония мешают сульфатные, оксалатные и фторидные ионы.

К раствору хлорида циркония прибавляют 30 мл насыщенного раствора нитрата аммония, затем вводят такое количество 2 *N* раствора соляной кислоты, чтобы при разбавлении раствора до 200 мл концентрация соляной кислоты составляла 0,3 *N*. Раствор разбавляют до объема 100 мл, нагревают до кипения и, непрерывно перемешивая, вводят 100 мл кипящего 4%-ного раствора фталевой кислоты, затем кипятят 2 мин., нагревают на водяной бане 2 часа и оставляют при комнатной температуре на 1 час. Осадок отфильтровывают и промывают сначала один раз горячим 0,1%-ным раствором фталевой кислоты в 0,3 *N* соляной кислоте, а затем 0,1%-ным раствором фталевой кислоты в 2%-ном растворе нитрата аммония, прокаливают и взвешивают  $\text{ZrO}_2$ . Володарская и Мухина [68] применили фталевую кислоту для определения циркония в магниевых и алюминиевых плавах.

Для определения циркония могут быть использованы и некоторые замещенные фталевой кислоты. Так, например, разработан гравиметрический метод определения циркония, основанный на осаждении тетрахлорфталевой кислотой [758] из умеренно азотно- или солянокислых растворов.

К анализируемому раствору, содержащему от 0,5 до 100 мг  $\text{Zr}$ , прибавляют 20 мл 50%-ного раствора нитрата аммония и 50 мл 2 *N* азотной кислоты, разбавляют водой приблизительно до 100 мл и нагревают до кипения. К кипящему раствору прибавляют 100 мл нагретого до кипения 1%-ного раствора тетрахлорфталевой кислоты, кипятят 2 мин., дают отстояться, затем осадок отфильтровывают, промывают 0,4 *N* соляной кислотой, содержащей 2% нитрата аммония и 0,1% тетрахлорфталевой кислоты, а затем — чистой водой. Осадок с фильтром высушивают, озолотят и прокаливают до  $\text{ZrO}_2$ . Осаждению из 0,5 *N* солянокислого раствора не мешают торий, титан, олово, хром, железо,  $\text{UO}_2^{2+}$ , алюминий, никель, кобальт, медь, марганец и редкоземельные элементы. В присутствии ванадия требуется переосаждение. Осадок тетрахлорфталата циркония, по данным авторов, имеет состав  $\text{Cl}_4\text{C}_6(\text{COO})_2\text{ZrO}$ . По селективности и точности этот метод не уступает методу определения циркония миндальной кислотой.

**Осаждение тартразином и флавазином.** Для осаждения циркония предложено два пирозолоновых красителя [329, 684]:



Оба реагента образуют с цирконием желтые кристаллические хорошо отфильтровываемые осадки в слабоокислом солянокислом растворе (рН 0,5—1,0). Осадки образуются тотчас же после прибавления реагентов. В этом отличие тартразина и флавазина от миндальной и фталевой кислот, при осаждении с которыми для отстаивания осадка требуется около 2 час. Кроме того, указанные реагенты осаждают значительно меньшие количества циркония (0,01 г ZrO<sub>2</sub>), чем другие реагенты, и поэтому могут быть использованы для определения циркония в концентратах с малым его содержанием. Ниже приведена методика для определения циркония в цирконе [684].

Тонкоистертую в агатовой ступке навеску цирконового концентрата (0,5—1 г) обрабатывают в платиновой чашке 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) и 10 мл H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, время от времени перемешивая платиновым шпателем. Затем осторожно нагревают до появления обильного белого дыма H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для надежного удаления SiO<sub>2</sub> к остатку прибавляют еще 2—3 мл H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, а раствор упаривают почти досуха. К влажному остатку прибавляют 50—60 мл разбавленной HCl (1 : 5) и несколько капель H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (для окисления Fe<sup>2+</sup>). К раствору прибавляют бумажную массу и кипятят 5—10 мин., фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента), остаток хорошо промывают горячей разбавленной HCl (1 : 99), пока фильтрат не станет бесцветным. Остаток с фильтром сжигают в той же платиновой чашке и прокаливают при красном калении, затем сплавляют со смесью Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (1 : 4), прибавляя смесь в избытке (5 : 1). Полученный прозрачный плав оставляют еще на 20—30 сек. на полном пламени. После охлаждения плав обрабатывают горячей водой и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), промывают 1 раз горячим 5%-ным раствором NaOH и, наконец, два раза — горячей водой. Остаток, содержащий карбонат циркония, растворяют в горячей 6 N HCl. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Аликвотную часть (или весь раствор) нагревают до 60—80° С, доводят до рН 0,5—1,0 (до появления оранжевой окраски крезолового красного), прибавляют небольшими порциями 1%-ный водный раствор тартразина до полного осаждения. Желтый осадок переносят на фильтр (синяя лента) горячей водой и промывают до слабо-желтой окраски промывных вод. Осадок переносят в фарфоровый, кварцевый или платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают в муфеле при 1100° С до постоянного веса ZrO<sub>2</sub>.

Методика определения с флавазином такая же, как и с тартразином. Осаждение проводят при комнатной температуре 0,5%-ным водным раствором флавазина L (свободная кислота). Желтый кристаллический осадок отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают холодной водой.

Погрешность определения ~16% Zr составляет около 0,18%.

Осадок, полученный осаждением тартразином, после промывания и высушивания при 110° С может быть взвешен и без прокаливания до ZrO<sub>2</sub>. Реагент достаточно селективен. Кроме циркония, осадки образуют только Th, Ва, Hg. Осаждению циркония мешают сульфаты, тартраты и цитраты.

**Осаждение фумаровой кислотой [792].** Фумаровая кислота количественно осаждает ионы циркония из растворов в менее, чем 0,35 *N* HCl. Образующийся студенистый осадок прокаливают до двуокиси циркония. В 0,25 *N* солянокислом растворе от циркония можно отделить  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $U(VI)$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  и рзэ при однократном осаждении. В присутствии V(V), Cr(III), Ti(IV) и Sn(IV) требуется переосаждение. Фумаровая кислота была применена для определения циркония в цирконе.

**Осаждение хинальдиновой кислотой [609].** Хинальдиновая кислота количественно осаждает цирконий при pH 3—4. К раствору соли циркония объемом 100 мл, в котором содержится от 10 до 200 мг Zr, прибавляют 2%-ный водный раствор хинальдиновой кислоты, нейтрализуют по конго красному и доводят до pH 3—4. Получающийся объемистый осадок хинальдината циркония быстрее отстаивается при нагревании. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, прокаливают до  $ZrO_2$  и взвешивают. При таких же условиях осаждается торий. Метод позволяет отделить цирконий от редкоземельных элементов.

**Осаждение 8-оксихинолином и дигалонд-8-оксихинолином.** 8-Оксихинолин осаждает цирконий и гафний при pH 5,2—10, образуя малорастворимые 8-оксихинолинаты. Осаждение циркония 8-оксихинолином проводили либо из ацетатной среды в присутствии винной кислоты [772], либо из сернокислой или солянокислой среды с применением ацетатного буферного раствора, а также из аммиачно-тарtratного раствора [332]. Во всех случаях получали осадки непостоянного состава, поэтому во многих работах рекомендуется прокаливать осадок 8-оксихинолината циркония до  $ZrO_2$  [44, 551, 685].

Нестехиометричность состава 8-оксихинолината циркония, полученного из аммиачно-тарtratного или нитратного раствора в присутствии ацетата аммония, в дальнейшем была подтверждена термогравиметрическим исследованием осадков [360, 760, 800]. Выше уже указывалось, что осадок постоянного состава  $Zr(C_9H_6ON)_4$  получается, если осаждение циркония проводить из щавелевокислого раствора (см. стр. 22). Однако ввиду невысокой избирательности 8-оксихинолин почти не применяют для гравиметрического определения циркония, но в сочетании с другими реагентами (фосфатом) его использовали для титриметрического определения циркония; метод подробно описан на стр. 108.

Коренман, Туманов и Крайнова [147] показали, что если заменить 8-оксихинолин соответствующими дигалонд-8-оксихинолинами, то цирконий выделяется более полно вследствие уменьшения растворимости осадка. Эти реагенты могут оказаться ценными для выделения малых количеств циркония. Изучен состав (с применением радиоизотопа  $Zr^{95}$ ) и условия выделения дигалонд-8-оксихинолинатов циркония. При 15° C их состав может быть выражен формулой  $Zr(C_9H_4ONHal_2)_4$ , где Hal — Cl, Br. В осадках дихлор-

и дибром-8-оксихинолинов, полученных при 80° С, содержание циркония несколько увеличивается. Дийод-8-оксихинолин в этих условиях выделяет осадок  $ZrO(C_9H_4ONJ_2)_2$ .

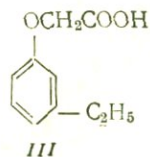
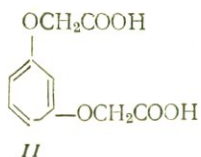
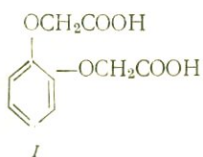
Малые количества циркония можно сконцентрировать в небольшом объеме соосаждением дигалоид-8-оксихинолинами, выделяющимися в виде белых объемистых осадков при разбавлении водой их растворов в концентрированных минеральных кислотах, спиртах или иных органических растворителях. Дихлор-8-оксихинолин сам выпадает в осадок при концентрации серной кислоты ниже 1 *N*, а дибром-8-оксихинолин и дийод-8-оксихинолин — при концентрации  $H_2SO_4 < 2N$ . Полное выделение следовых количеств *Zr* (~40 *мкг*, 1 *мл*) возможно осаждением дихлор-8-оксихинолином из  $\leq 0,6 N H_2SO_4$  и дибром- и дийод-8-оксихинолином из  $\leq 0,24 N H_2SO_4$ . При более высоких концентрациях  $H_2SO_4$  невозможно достичь полного выделения циркония, независимо от абсолютного количества последнего в пробе. Количество циркония, выделившегося с единицей массы дигалоид-8-оксихинолина, зависит от количества выделенного в осадок последнего и убывает с повышением температуры вследствие увеличения растворимости дигалоид-8-оксихинолинов, уменьшения адсорбции и увеличения гидролиза. Полное выделение циркония наблюдается при 0—20° С. При 100° С выделяется только 50—80% *Zr*.

Разработанный метод выделения малых количеств циркония был применен для анализа сплавов на магниевой основе, содержащих до 0,5% *Zr* и 4—5% *Zn*.

Навеску сплава растворяют в 2 *N* серной кислоте и осаждают цирконий дибром-8-оксихинолином. Аликвотную часть раствора с концентрацией  $H_2SO_4$  не выше 0,24 *N* помещают в центрифужную пробирку, вводят небольшими порциями насыщенный ацетоновый раствор дибром-8-оксихинолина. Полученный осадок промывают, озоляют, прокаливают, взвешивают на микровесах  $ZrO_2$ .

Метод может быть применен для извлечения следов циркония из концентрированных растворов солей некоторых металлов. Полному выделению циркония не мешают стократные количества *Zn*, *Mg* или *Mn*.

**Осаждение феноксиуксусными кислотами.** *o*-Фенилендиоксидиуксусная кислота (I), *m*-фенилендиоксидиуксусная кислота (II) и *m*-этилфеноксиуксусная кислота (III)



образуют с цирконием нерастворимые осадки, которые могут быть использованы для гравиметрического определения циркония.

**Осаждение *o*-фенилендиоксидикусной кислотой\***. Реагент количественно осаждает цирконий из менее чем 0,4 *N* солянокислого раствора в виде желтых кристаллов [669]. Состав соединения *o*-фенилендиоксидикусной кислоты с цирконием точно не установлен. Содержание циркония в образовавшемся осадке варьирует от 26,11 до 26,81%; поэтому полученное соединение может содержать либо 1 моль  $H_2O$  (26,11% Zr),  $(C_{10}H_8O_6)ZrO \cdot H_2O$ , либо  $\frac{1}{2}$  моля  $H_2O$  (26,80% Zr),  $(C_{10}H_8O_6)ZrO \cdot \frac{1}{2} H_2O$ .

Для определения циркония аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую 2—100 мг Zr, нагревают до кипения, прибавляют 5 г нитрата аммония на каждые 100 мл раствора, вводят горячий 2%-ный водный раствор реагента в небольшом избытке и нагревают несколько минут на водяной бане. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают теплым 0,1%-ным раствором *o*-фенилендиоксидикусной кислоты, высушивают, озоляют, прокаливают до  $ZrO_2$  и взвешивают. Определению циркония не мешают Ca, Ba, Be, Al, Zn,  $Ce^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ , Ti, Th,  $UO_2^{2+}$ , Mn,  $Fe^{3+}$ , Ni и Co. Вместе с цирконием соосаждается V(V) и Cr(III). В присутствии последних необходимо пересаживание. Для этого полученный осадок растворяют в HCl (1 : 1), нейтрализуют раствор до 0,3 *N* кислотности, а далее поступают, как описано выше. Ионы  $SO_4^{2-}$  не мешают при отношении  $ZrO_2 : SO_4 = 1 : 3$ . Олово мешает, поэтому его следует предварительно отделить в виде сульфида.

**Осаждение *m*-фенилендиоксидикусной кислотой [670]**. Эта кислота дает с цирконием малорастворимый в воде творожистый осадок телесного цвета. Количественное осаждение происходит из раствора, содержащего нитрат циркония, при кислотности не выше 0,1 *N* по HCl. Осадок не имеет постоянного состава, поэтому его прокаливают до  $ZrO_2$  и взвешивают.

В полученном *m*-фенилендиоксидиацетате циркония найдено

около 38% Zr, отсюда вероятна формула  $C_{10}H_8O_6 - \left[ Zr \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array} \right]_2$ .

Для определения циркония анализируемый раствор нагревают до кипения, прибавляют нитрат аммония (5 г на каждые 100 мл раствора), медленно, при постоянном перемешивании, вводят горячий 2%-ный раствор реагента (при этом кислотность раствора не должна превышать 0,08 *N*) и выдерживают на горячей водяной бане до полного выделения осадка на дно стакана. Осадок отфильтровывают, промывают 0,1%-ным раствором *m*-фенилендиоксидикусной кислоты, высушивают, прокаливают и взвешивают. При определении 25—75 мг Zr ошибка составляет <4%. Определению циркония не мешают Be, Cu, Mg, Ca, Zn, Cd, Pb,  $UO_2^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ . В присутствии Al,  $Ce^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , Ti и  $Fe^{3+}$  требуется пересаживание. Для этого полученный осадок растворяют в  $HNO_3$  (1 : 1), избыток которой (сверх 0,08 *N*) нейтрализуют раствором NaOH и повторяют осаждение. Мешают Sn, Th и V.

\* Для синтеза *o*-фенилендиоксидикусной кислоты к раствору, содержащему 5 г NaOH в 80 мл воды, прибавляют 1 моль пирокатехина и 2 моля монохлоркусусной кислоты, размешивают, нагревают до получения пасты, охлаждают на льду, растворяют в нескольких миллилитрах воды и подкисляют соляной кислотой. Выделившуюся *o*-фенилендиоксидикусную кислоту перекристаллизовывают из воды (т. пл. 178°С).

**Осаждение *m*-этилфеноксикусусной кислотой [735].** Кислота может быть использована в качестве избирательного реагента для гравиметрического определения сравнительно малых (до 2 мг) количеств циркония\*. Вследствие непостоянства состава осадка определение циркония заканчивают взвешиванием в форме  $ZrO_2$ .

Осаждение производят при кислотности, не превышающей 0,15 *N* по HCl. Анализируемый раствор нагревают до кипения, прибавляют нитрат аммония (5 г на каждые 100 мл раствора), вводят при перемешивании избыток горячего 2%-ного водного раствора реагента и выдерживают на горячей водяной бане до полного выделения осадка. Осадок отфильтровывают (ватман № 42), промывают горячим 0,1%-ным раствором осадителя, прокаливают до  $ZrO_2$  и взвешивают. Осаждению циркония не мешают Ca, Ba, Zn, Be,  $Hg^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ , Th,  $Mn^{2+}$ , Co, Ni, Al,  $Ce^{3+}$ , Ti,  $Fe^{3+}$  и  $Sn^{2+}$ . Ионы  $SO_4^{2-}$  не мешают до отношения  $Zr : SO_4^{2-} = 1 : 2$ . В присутствии V и Cr(III) требуется переосаждение.

Кроме указанных кислот, в качестве осадителей циркония были испытаны другие арилоксиалифатические кислоты [409]: феноксикусусная, 2,4-дихлорфеноксикусусная, 2,4,5-трихлорфеноксикусусная, 2-альдегидфеноксикусусная и *n*-нитрофеноксикусусная кислоты, а также крезоксикусусная (орто-, пара-), феноксипропионовая кислота и др. Эти реагенты осаждают цирконий при  $pH \sim 3-4$ . Осадки растворяются в минеральных кислотах, но не растворяются в органических растворителях, легко разлагаются действием  $NH_4OH$  и NaOH. Осаждаются Hg,  $Fe^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ ,

**Осаждение замещенными салициловой кислоты. *o*-Крезотиновая кислота [757, 770]** количественно осаждают цирконий (и торий) при  $pH 1,4-5,4$  и может быть применена для гравиметрического определения циркония. Раствор нейтрализуют аммиаком по конго красному почти до нейтральной реакции, вводят ацетатный буферный раствор с  $pH 4,3$ , прибавляют избыток 2%-ного раствора *o*-крезотата натрия или горячего раствора *o*-крезотиновой кислоты и нагревают на водяной бане 15 мин. Выделившийся белый объемистый осадок отфильтровывают, промывают 4-5 раз горячей водой, высушивают, прокаливают и взвешивают  $ZrO_2$ . При определении  $\leq 10$  мг Zr погрешность составляет 1%. Определению циркония мешают Th,  $UO_2^{2+}$ , Cr(III),  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и Ti. В присутствии  $UO_2^{2+}$ , Cr(III) и  $Fe^{3+}$  переосаждают цирконий.  $Ce^{4+}$  восстанавливают до  $Ce^{3+}$  при помощи  $SO_2$ . Титан маскируют добавлением  $H_2O_2$ . В присутствии больших количеств Ti производят переосаждение.

**4-Аминосалициловая кислота [770]** осаждают цирконий из горячего (80° C) раствора, содержащего 2,5—250 мг Zr, при  $pH 1,4-3,3$ .

Осаждение проводят 1%-ным раствором реагента, выдерживают 10 мин., осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, высушивают, прокаливают и взвешивают  $ZrO_2$ . Определению мешают Th,  $Bi^{3+}$ , Cr(III),  $Ce^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ , Mo(IV), V(V). В присутствии  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  требуется переосаждение.

---

\* *m*-Этилфеноксикусусную кислоту готовят из *m*-этилфенола и монохлоруксусной кислоты [485]. Полученную кислоту перекристаллизовывают из воды. Т. пл. 75° C.

*Тиосалициловая кислота* [420] осаждает из азотнокислых растворов белый нерастворимый осадок непостоянного состава.

Анализируемый раствор (6—60 мг Zr) разбавляют водой до 50—100 мл, подкисляют азотной кислотой (рН 2), нагревают до 70—80° С, прибавляют избыток раствора тиосалициловой кислоты (4 г кислоты в 100 мл 96%-ного этанола) и кипятят 5 мин. Через 30 мин. осадок отфильтровывают, промывают теплой водой, содержащей 1—2 капли HNO<sub>3</sub>, прокаливают до ZrO<sub>2</sub> и взвешивают. Определению Zr не мешают UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Al, V, Mo, W, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Mg, Zn, Ti и рзв. Аналогичные осадки образуют Th, Fe<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Pb, Cd, Hg<sup>2+</sup>, Pd, Ag. Определению циркония также мешают ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, комплексоны III винная и лимонная кислоты.

**Осаждение 2,5-диокси-*n*-бензохиномом** [528, 529]. Из 1 N раствора соляной кислоты 2,5-диокси-*n*-бензохинон осаждает цирконий в присутствии десятикратных количеств титана. В отсутствие примесей цирконий (а также и торий) количественно осаждается из 2N раствора HCl. Выделяющийся фиолетовый осадок, студенистый при рН > 0,5 и кристаллический в более кислой среде, мало растворим в воде, в разбавленном этаноле и уксусной кислоте. При уменьшении кислотности до рН 3 осаждается также и Ce<sup>4+</sup>.

Реагент может быть использован для определения циркония в присутствии редкоземельных элементов, титана и урана.

К аликвотной части анализируемого раствора, содержащей около 50 мг Zr и менее, чем 15-кратные количества La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, прибавляют 0,4 г твердого 2,5-диокси-*n*-бензохинона или его водный раствор, кипятят 1—2 мин. и охлаждают до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 200 мл 0,2%-ного раствора реагента в 1 N растворе HCl, высушивают и прокаливают до ZrO<sub>2</sub>. Аналогично определяют и торий. Мешают определению Fe<sup>3+</sup>. При определении 35 мг ZrO<sub>2</sub> в присутствии 20—300 мг TiO<sub>2</sub> ошибка не превышает 0,6%.

**Осаждение тиопроизводными некоторых органических кислот.**  
*Тиогликолевая кислота* [713, 714] количественно осаждает цирконий при рН 4,5 в виде основной соли непостоянного состава.

Для осаждения циркония к 150 мл анализируемого раствора прибавляют 10—15 мл 5%-ного раствора тиогликолевой кислоты, несколько капель раствора метилового оранжевого и ацетат аммония до рН 4,5. Раствор нагревают 5 мин. при 85—90° С. Через час белый осадок отфильтровывают, промывают 5%-ным раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, высушивают, прокаливают и взвешивают ZrO<sub>2</sub>. Метод мало избирателен. Определению Zr мешают Sn, Hg, Zn, Ti, Th, Cu, Pb, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, V, Cr (III) и др.

*Тиояблочная кислота* [715] количественно осаждает цирконий из разбавленных азотно- или солянокислых растворов. Определение заканчивают взвешиванием в форме ZrO<sub>2</sub>. Вместе с цирконием осаждается висмут; последний удаляют в виде сульфида.

К 150 мл раствора нитрата или хлорида циркония в 0,1 N HCl или в 0,2 N HNO<sub>3</sub>, прибавляют 15—50 мл 2%-ного раствора тиояблочной кислоты, нагревают 30 мин. при 80—90° С; после отстаивания в течение часа осадок отфильтровывают, промывают водой, прокаливают и взвешивают.

*Тиомалоновая кислота* [715] также осаждает цирконий из разбавленного азотно- или солянокислого раствора. Полученное соединение  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH(SH)-COO} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{COO} \end{array} \right] \text{ZrO}$  не имеет постоянного состава, его прокаливают до  $\text{ZrO}_2$ . Определению не мешают  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , а также многие катионы. Мешают Bi, Th и Hg.

*Меркаптобензотиазол* [756] дает с цирконием белый кристаллический осадок.

К 100 мл слабокислого раствора, содержащего 5—60 мг Zr, прибавляют свежеприготовленный 10%-ный раствор Na- или  $\text{NH}_4$ -соли меркаптобензотиазола. Осадок отфильтровывают через неплотный фильтр (белая лента), промывают водой (150—200 мл), высушивают, прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают  $\text{ZrO}_2$ . pH раствора реагента должен равняться 8<sup>2</sup>—8,5. Для приготовления такого раствора меркаптобензотиазола его навеску смачивают водой, обрабатывают разбавленным раствором аммиака (1 : 2) или 10%-ным раствором NaOH, оставляя небольшое количество нерастворенного меркаптобензотиазола и фильтруют. Определению не мешают анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и некоторые катионы. Ошибка определения  $\leq 1\%$ .

**Осаждение другими органическими реагентами.** Цирконий осаждается такими кислотами, как *бензиловая* [549], *дифеновая* [340] и *оксинафтойные* [405, 406].

Изучена осаждающая способность *малеаниловых* кислот [408], полученных при взаимодействии малеинового ангидрида со многими ароматическими аминами: анилином, хлоранилином, нитроанилином, толундином, анизидином и др. (всего исследовано 18 малеаниловых кислот). Образующиеся соединения циркония с этими кислотами не растворяются в воде и практически во всех органических растворителях, но растворяются в минеральных кислотах и карбонате аммония. Для большинства малеаниловых кислот полное осаждение циркония наблюдается при pH 2,4—3,0.

Для осаждения раствор нагревают до 80° С и вводят 30 мл 1%-ного раствора кислоты в 80%-ном этаноле, прибавляют 2 мл 1%-ного раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и нагревают ~15 мин. при 60° С. Отфильтрованный осадок прокаливают до  $\text{ZrO}_2$ . При помощи этих реагентов можно определить 3 мг  $\text{ZrO}_2$ . Не мешают редкоземельные элементы (Ce-подгруппа), а также Ca, Al, Zn, Mg, Mn, Bi, Cu и Ti. В присутствии Ni, Co, Cr и U требуется переосаждение. Мешают Fe, Pb, Th, Hg и платиновые металлы.

Для осаждения циркония была также использована *флавиановая кислота* (1-окси-2,4-динитро-7-нафталинсульфокислота) [657]. Реагент образует с цирконием желтый осадок, нерастворимый в воде и минеральных кислотах.

Анализируемый раствор (0,02—0,07 г Zr) разбавляют водой до объема 80—100 мл, прибавляют 5 мл конц. HCl и концентрированный раствор флавиановой кислоты до полного осаждения циркония. Раствор с осадком нагревают до кипения, осадок отфильтровывают через бумажный плотный фильтр (синяя лента), промывают 0,2%-ным раствором реагента, высушивают, прокаливают и взвешивают  $\text{ZrO}_2$ . Погрешность определения 0,1—0,2%.

*Тропеолин* 0 (Na-соль 2,4-диоксиазобензол-4-сульфокислоты) осаждает цирконий из азотно- или солянокислого раствора [235]. Мешают  $\text{Fe}^{3+}$ , Th, Sn(IV), а также анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ .

*3-Ацетил-4-оксикумарин* [349] осаждает цирконий при pH 3,5—7,0. Титан образует осадок при pH 7—9. Осаждение проводят 1%-ным этанольным раствором реагента. pH поддерживают ацетатным буферным раствором. Осадок прокаливают до  $\text{ZrO}_2$ .

*Цирконон* (2-окси-5-метилазобензол-4-сульфокислота) избирательно осаждает цирконий из 5%-ного солянокислого раствора. Реагент был предложен Кузнецовым [163] для гравиметрического определения циркония.

**Осаждение иодатом.** Цирконий количественно осаждается в виде иодата. Некоторые авторы считали, что состав осадка постоянен и зависит от кислотности, объема раствора, количества циркония и иодата. Поэтому осаждение в виде иодата они применяли только для отделения циркония от ряда элементов. Так, например, Руф [704] отделял цирконий от бериллия и алюминия, осаждая цирконий из 0,3 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на холоду добавлением большого избытка иодата (10 г в 100 мл подкисленной азотной кислотой воды). После отстаивания в течение 3 час. осадок отфильтровывали и промывали 2%-ным раствором иодата калия, растворяли в концентрированной соляной кислоте, иод восстанавливали пропуская через раствор сернистого газа, а цирконий осаждали аммиаком. В присутствии перекиси водорода отделяется титан, однако при больших количествах циркония титан в значительной степени адсорбируется осадком иодата.

Чернихов и Успенская [304] рекомендуют выделять цирконий в виде иодата  $2\text{Zr}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

От 1 до 12 мг Zr осаждают из 33%-ного раствора азотной кислоты в объеме 20—40 мл. Через 30—40 мин. осадок отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр № 4, промывают разбавленным раствором иодата калия в азотной кислоте (8 г  $\text{KJO}_3$  и 30 мл конц.  $\text{HNO}_3$  в 1 л), затем 95%-ным этиловым спиртом и, наконец, эфиром. Эфир удаляют нагреванием до 45° С. Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте, а цирконий находят по количеству иодата, определяя последний иодометрически. Погрешность определения 1—2%. При содержании менее 1 мг Zr результаты бывают заниженными (примерно на 15%). Иодат калия нужно взять в не менее чем 15—20-кратном избытке.

Было замечено, что хлопьевидный осадок после отстаивания в течение 24 час. переходит в тяжелый кристаллический. Однако этот осадок имеет непостоянный состав, зависящий от условий осаждения; он содержит от 7,5 до 9 иодатных групп на один атом циркония. Конарев и Соловкин [140] показали, что из азотнокислых растворов цирконий выпадает в виде иодата переменного состава. При недостатке иодата калия в осадок выделяется часть циркония в виде моноиодата  $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{JO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При большом избытке иодата калия в осадке обнаруживается только трииодат  $\text{ZrOH}(\text{JO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Регулированием количества прибавляемого иодата калия могут

быть получены осадки промежуточного состава с содержанием более одной и менее трех иодатных групп на один атом циркония. Нестабильный свежееосажденный иодат при длительном отстаивании из маточного раствора реагирует с иодатом калия и иодноватой кислотой с образованием кристаллических гексаиодата  $Zr(JO_3)_4 \cdot 2KJO_3$  и энаиодата  $Zr(JO_3)_4 \cdot 3KJO_3 \cdot 2HJO_3$ .

Классен [388] также считает, что состав иодата циркония не постоянен, и, следовательно, иодат не может быть использован как весовая форма. Однако позже Черников с сотрудниками вновь подтвердили, что независимо от того, получается ли иодат циркония в аморфном или кристаллическом состоянии, он имеет постоянный состав. Состав аморфного осадка  $2Zr(JO_3)_4 \cdot KJO_3 \cdot 8H_2O$ , а состав кристаллического  $2Zr(JO_3)_4 \cdot 5KJO_3 \cdot HJO_3$ . Авторы предложили иодатный метод для определения циркония в рудах [301], показав, что этот метод обеспечивает лучшую воспроизводимость, чем фосфатный, и обладает высокой чувствительностью (см. стр.108).

Наши опыты свидетельствуют о том, что при соблюдении условий осаждения иодата циркония, предложенных Черниковым и сотрудниками, получают вполне воспроизводимые результаты.

**Осаждение в виде фтороцирконата бария.** Малая растворимость фтороцирконатов щелочноземельных металлов была использована для выделения циркония. Метод имеет важное значение, так как при переводе в раствор циркония и цирконийсодержащих сплавов часто получают фторидные растворы, и осаждение может быть произведено из таких растворов без дополнительных операций удаления ионов  $F^-$ .

Метод был успешно применен для отделения циркония от ниобия и урана при комплексонометрическом определении циркония в некоторых сплавах (см.стр.122) [633, 778]. Кроме того, вследствие большой селективности осаждение в виде фтороцирконата бария широко используется при анализе продуктов распада для определения  $Zr^{95}$  [491], а также для отделения и определения микрограммовых количеств циркония в рудах и других материалах [571].

Для нахождения оптимальных условий осаждения фтороцирконата бария при отделении циркония от урана, ниобия и других элементов Елинсон и Лимоник [94] изучили состав фтороцирконата бария и его растворимость в  $HNO_3$  и  $H_2F_2$ . Было установлено, что цирконий осаждается в виде двойной соли  $BaZrF_6 \cdot BaF_2$ . Полнота осаждения фтороцирконата бария зависит от концентрации  $HNO_3$  и  $H_2F_2$ . Растворимость фтороцирконата бария возрастает с увеличением концентрации  $HNO_3$  и уменьшается с увеличением концентрации  $H_2F_2$  (рис. 1 и 2).

Наиболее полно фтороцирконат бария осаждается из раствора, содержащего до 15 вес. %  $HNO_3$  и около 4 вес. %  $H_2F_2$ .

**Определение циркония в двуокиси титана.** Описанный метод осаждения циркония с использованием алюминия или лантана в качестве коллекторов. Коста и Равник [571] использовали для

определения  $10^{-3}$ — $10^{-1}$  % Zr в титане и его соединениях, а также в солях урана, углях, рудах и других материалах. Примеси Fe, Ti, Cr, Ni, Co, Cu, U, Nb, Ta, Mo, W, Sn при этом не осаждаются. Редкоземельные элементы и торий осаждаются вместе с цирконием в виде фторидов. Аналогично цирконию осадки образуют алюминий и бериллий.

Частично может адсорбироваться  $Fe^{3+}$  осадком фторалюмината бария или  $LaF_3$ . Прибавлением солянокислого гидроксиламина удается избежать загрязнения железом.

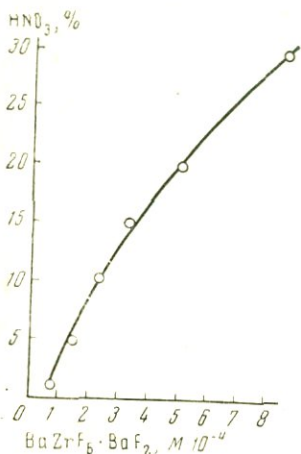


Рис. 1. Растворимость фтороцирконата бария в зависимости от концентрации  $HNO_3$ .

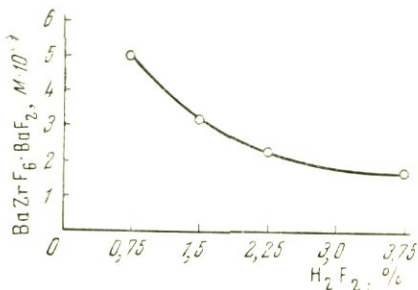


Рис. 2. Растворимость фтороцирконата бария в зависимости от концентрации  $H_2F_2$ .

Навеску двуокиси титана (0,1—0,3 г) растворяют в платиновой чашке в смеси  $H_2F_2$  и  $HCl$ . Затем раствор выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в 2 мл  $HCl$ , разбавляют небольшим количеством воды и переводят в центрифужную пробирку из политена (или люстеронда) емкостью 50 мл. К раствору (если он непрозрачен) можно прибавить  $H_2F_2$ , но так, чтобы ее концентрация не превышала 2 М. Осаждение производят прибавлением 4 мл  $BaCl_2$  и 4 мл 1%-ного раствора нитрата лантана, а затем 8 мл 5 N раствора  $H_2F_2$ . Через 5 мин. осадок центрифугируют, промывают промывной жидкостью (20 г  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , 25 мл 40%-ной  $H_2F_2$ , 100 мл конц.  $HCl$  в 1 л воды) и растворяют в 2 N растворе  $HCl$ , содержащем 0,5% борной кислоты. Повторяют осаждение и растворение фторидов. Из полученного раствора осаждают гидроокиси аммиаком и центрифугируют. Осадок растворяют в 2 мл  $HCl$ , переводят из пробирки в стакан, прибавляют 5 мл хлорной кислоты и выпаривают почти досуха для полного удаления ионов фтора. Осадок растворяют в 1 мл  $HCl$ , переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл. В аликвотной части полученного раствора определяют цирконий одним из описанных ниже (см. стр.128) фотометрических методов (арсеназо III, ксиленоловым оранжевым и др.).

**Отделение ниобия от циркония и других элементов осаждением.** В последнее время сплавы ниобия с цирконием приобретают особо важное значение в промышленном аппаратостроении. Поэтому большое внимание уделяется разработке методов анализа таких сплавов,

а также разработке эффективных методов разделения ниобия и циркония.

Отделение ниобия от циркония осуществляется методом осаждения, экстракцией и хроматографическими методами. Осаждение ниобия для отделения от других элементов, особенно от циркония, довольно затруднительно. Легко подвергаясь гидролизу, ниобий образует аморфные и амфотерные осадки, адсорбирующие на своей поверхности многие другие элементы и, в первую очередь, также легко гидролизующиеся цирконий и титан. Кроме того, ниобий легко образует коллоидные растворы и обнаруживает большое сходство с цирконием по комплексообразованию и образованию полимерных соединений. Все это в значительной степени затрудняет разделение этих элементов методами осаждения.

*Отделение  $Zr^{95}$  от  $Nb^{95}$  в виде фтороцирконата бария.* В аналитической практике, чаще всего при проведении исследовательских работ с мечеными атомами  $Zr^{95}$ , приходится отделять цирконий от дочернего  $Nb^{95}$  с периодом полураспада 35 дней, всегда сопровождающего  $Zr^{95}$ . Для их разделения [529] осаждали цирконий в виде фтороцирконата бария, используя в качестве коллектора алюминий.

Аликвотную часть раствора с нужным содержанием  $Zr^{95}$  помещают в центрифужную пробирку из политена, люстериона или других материалов, устойчивых к ионам  $F^-$ , прибавляют 2 мл конц.  $HCl$ , 4 мл 5%-ного раствора  $BaCl_2$ , 8 мл 5  $N$   $H_2F_2$  и 10 мг  $Al$  или  $La$  (в виде раствора какой-либо соли). Объемистый осадок фтороалюмината бария соосаждаёт почти количественно цирконий и после центрифугирования остается на дне пробирки, а прозрачный раствор сливают. Смесь фторидов растворяют в 1 мл насыщенного раствора борной кислоты и 2 мл  $HCl$ . Алюминий вместе с  $Zr^{95}$  вновь осаждают раствором хлорида бария и  $H_2F_2$ , как описано выше. После центрифугирования осадок вновь растворяют в горячей смеси соляной и борной кислот, раствор переводят в мерную колбу емкостью 10 мл, доводят водой до метки. Полученный раствор  $Zr^{95}$  не содержит  $Nb^{95}$ .

*Отделение  $Nb^{95}$  от  $Zr^{95}$  соосаждением с двуокисью марганца.* Для разделения изотопов  $Zr^{95}$  и  $Nb^{95}$  в радиохимии широко используется соосаждение ниобия с двуокисью марганца [373]. В общем случае осаждение малых количеств ниобия и тантала с двуокисью марганца практикуется для отделения ниобия от циркония и многих элементов при анализе руд и минералов [84].

Навеску анализируемого материала (0,1—0,2 г) сплавляют в никелевом или железном тигле с 5—10 г едкого натра\*. Плав выщелачивают водой, раствор с осадком кипятят 2—3 мин., а осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывая его 3—5 раз 2%-ным раствором  $NaOH$ . В осадке находятся  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Zr$ ,  $Ti$  и  $Fe$ . Все остальные элементы ( $Cr$ ,  $W$ ,  $Mo$ ,  $Sr$ ,  $Sn$ ,  $Si$ ,  $Al$ ) останутся в фильтрате. Фильтр с осадком (переосажденным  $NaOH$  в случае больших количеств

\* Можно также более эффективно, без загрязнения раствора железом и никелем, перевести в раствор любую руду (в том числе и циркон) сплавлением пробы в корундовом тигле с перекисью натрия. Для этого на дно тигля помещают слой перекиси натрия, затем тонко истертую пробу, а сверху — слой  $Na_2O_2$ , взятой в большом (более 10-кратного) избытке. Сплавляют в муфеле при темно-красном калении ( $600^\circ C$ ). Выщелачивают плав, поместив тигель в стакан с горячей водой.

вольфрама и хрома) промывают раствором щелочи, развешивают на краю стакана и смывают осадок небольшим количеством воды, промывают фильтр несколько раз разбавленным раствором  $H_2SO_4$  (2 : 250). В стакан приливают 6—8 мл  $H_2SO_4$  (1 : 2) и нагревают до полного растворения осадка. К охлажденному раствору прибавляют 1 мл 1 N раствора сульфата марганца, 2 г персульфата аммония или калия, доводят водой до 200 мл, и раствор с выделившейся двуокисью марганца кипятят 7—10 мин. Ниобий количественно соосаждается с двуокисью марганца. Осадок отфильтровывают. В фильтрате вместе с цирконием остается Mo, Ti, Cr, Fe и др. Осадок двуокиси марганца вместе с ниобием сплавляют с бисульфатом, плав растворяют в винной кислоте, а в полученном растворе определяют ниобий. В фильтрате определяют цирконий и другие элементы.

*Отделение ниобия селенистой кислотой.* Алимарин и Степанюк [13] предложили метод количественного отделения ниобия от циркония, основанный на том, что цирконий в присутствии органических кислот, в частности в виннокислом растворе, содержащем минеральную кислоту, не осаждается селенистой кислотой.

Навеску металла или сплава (0,5—1 г) сплавляют с 3 г бисульфата калия и выщелачивают 20 мл 20%-ного раствора винной кислоты, прибавляют 33 мл конц. HCl, 20 мл 10%-ного раствора селенистой кислоты и доливают до объема 200 мл. Полученный раствор нагревают до кипения; при этом выпадает белый хлопьевидный осадок соединения ниобия с селенистой кислотой. Раствор с осадком нагревают на водяной бане 25—30 мин. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр с небольшим количеством бумажной массы, промывают 1 N соляной кислотой и прокалывают в муфельной печи. Для лучшей очистки осадок снова сплавляют с бисульфатом, и операцию разделения повторяют. Получаемые при этом результаты вполне надежны [480]. Вместе с ниобием от циркония отделяется тантал, но не количественно.

*Осаждение ниобия и тантала ароматическими производными селенистой кислоты и их определение в цирконии методом изотопного разбавления.* Метод изотопного разбавления с достаточной точностью позволяет определять элементы со сходными свойствами, например, Nb, Ta, Ti и Zr. Основное условие — высокая чистота выделенных препаратов. Метод изотопного разбавления был применен Алимариным и Билимович [6] для определения ниобия и тантала в цирконии.

Выше указывалось (стр. 55), что селенистая кислота, бензол- или нафталинселениновые кислоты осаждают количественно цирконий. Однако в присутствии винной, лимонной и других кислот, связывающих цирконий, последний не осаждается, в то время как ниобий и тантал осаждаются с образованием белых мелкокристаллических осадков. Авторы изучили осаждение ниобия и тантала из растворов в винной, щавелевой, лимонной, триоксиглутаровой и аскорбиновой кислот с добавлением HCl,  $H_2SO_4$  и в их отсутствии. Для отделения ниобия и тантала от циркония была взята лимонная кислота. Из 2,5%-ного раствора лимонной кислоты и 15%-ного по соляной кислоте осаждается 60% тантала, а ниобия всего лишь 10%. В качестве радиоизотопов применяли  $Nb^{95}$ ,  $Ta^{182}$ ,  $Zr^{95}$  (очищенный от дочернего  $Nb^{95}$  осаждением на  $MnO_2$ ). Ниобий в присутствии циркония осаждался бензолселениновой кислотой из 0,5%-ного раствора лимонной кислоты и 15%-ного по HCl после введения

в раствор определенного количества Nb<sup>95</sup> (на 15 мг около 5000 *имп/мин*). Активность выделенного осадка измеряли на обычной установке. Количество ниобия определяли по удельной активности выделенного соединения (*имп/мин·мг*). Лучшие результаты получают при отношении Nb : Zr = 1 : 25. Погрешность определения около  $\pm 1\%$ . Аналогично определяют тантал в цирконии из 2,5%-ного раствора лимонной кислоты и 15%-ного по HCl. Конечная концентрация реагента в растворе 1,5%. Хорошие результаты получают при отношении Ta : Zr = 1 : 50. Погрешность определения около  $\pm 1,5\%$ .

*Отделение ниобия осаждением циркония салицилгидроксамовой кислотой* [610]. Цирконий осаждается салицилгидроксамовой кислотой при pH > 2,5 и в присутствии перекиси водорода отделяется от ниобия (и тантала).

К анализируемому раствору, содержащему 5 об % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 5—10 об. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, прибавляют избыток свежеприготовленного 1%-ного раствора салицилгидроксамовой кислоты и разбавленный раствор аммиака до pH  $\geq$  2,5. Осадок отфильтровывают, промывают горячим раствором, содержащим 1% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и 0,1% салицилгидроксамовой кислоты, высушивают, прокалывают и взвешивают ZrO<sub>2</sub>. При необходимости пересаживания (большие количества Nb или Ta) прокаленный осадок сплавляют с бисульфатом калия, плав выщелачивают смесью 50 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 140 мл воды. Полученный раствор анализируют, как описано выше. Фильтрат и промывные воды выпаривают до ~200 мл и после полного разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> определяют ниобий купфером или N-бензоил-N-фенилгидроксиламином. Тантал частично захватывается цирконием. Результаты бывают завышенными при наличии больших количеств тантала.

*Отделение некоторых элементов от циркония осаждением сульфидов.* Металлы сероводородной группы могут быть отделены осаждением сероводородом. Отделение элементов, которые только в слабнокислой среде количественно осаждаются сероводородом (свинец, молибден, кадмий), проводят в присутствии винной кислоты. Метод применяют для отделения железа от циркония. Из аммиачного винно- или лимоннокислого раствора железо осаждается в виде FeS<sub>2</sub>, а цирконий при этом остается в растворе. Из фильтрата цирконий может быть осажден купфером или таннином. Кроме железа в виде сульфидов осаждаются Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и In<sup>3+</sup>. Вместе с цирконием в растворе остаются Ti(IV), U(VI), рзэ, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Nb(V) и другие элементы. Если осадок сульфидов большой, то его растворяют в кислоте, а затем осаждение повторяют. В объединенных фильтратах содержится весь цирконий. Нагревание ускоряет коагуляцию осадка. Однако большие количества железа (более 100 мг) отделить трудно, так как осадок плохо промывается. В таких случаях железо следует отделять на ртутном катоде.

Сульфидный метод был применен для определения мышьяка, сурьмы, теллура и ртути в цирконии [759].

К анализируемому раствору прибавляют тартрат натрия и NaOH до щелочной реакции, затем 2 N раствор сульфида натрия, подкисляют соляной кислотой до 6 N кислотности в случае осаждения мышьяка или до 1,0—1,2 N кис-

лотности в остальных случаях и нагревают до кипения. Выделившийся осадок сульфидов по охлаждению отфильтровывают через фильтр-тигель № 4, промывают 1 *N* раствором HCl, водой и этанолом, высушивают при 110° С и взвешивают As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TeS<sub>2</sub> или HgS. Из фильтрата после удаления сероводорода и прибавления серной кислоты до ~10%-ной концентрации осаждают цирконий купферомом и взвешивают ZrO<sub>2</sub>. Цирконий в сернокислом растворе может быть также определен комплексометрическим методом с кисленоловым оранжевым.

Метод непригоден для отделения циркония от селена и олова.

*Отделение рзэ и тория от циркония.* Редкоземельные элементы (в том числе скандий и иттрий) и торий могут быть отделены от циркония осаждением первых в виде фторидов [605]. Фториды названных элементов не растворяются в минеральных кислотах и растворах, содержащих H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, в то время как цирконий в этих условиях остается количественно в растворе. Осаждение в виде фторидов применяют только для предварительного отделения от рзэ. Для определения рзэ осадок фторидов переводят в сульфат путем обработки серной кислотой. После осаждения аммиаком и растворения осадка в соляной кислоте рзэ осаждают в виде оксалатов. При этом небольшие количества соосажденного с фторидами циркония остаются в фильтрате.

При отделении фторидов сильно мешают соли натрия, так как соли циркония образуют с фторидом натрия малорастворимый двойной фторид [605]. Соли калия не мешают. Рзэ и торий могут быть отделены от циркония щавелевой кислотой. Оксалаты названных элементов практически не растворяются в разбавленных минеральных кислотах, содержащих щавелевую кислоту, в то время как оксалат циркония в этих условиях легко растворяется. Растворимость оксалатов рзэ уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, и для количественного осаждения Sc (III), Y (III), La (III) и Ce (III) раствор должен быть насыщен щавелевой кислотой.

Для осаждения менее растворимых оксалатов достаточно, чтобы раствор был 0,5 *N* по щавелевой кислоте. Осаждению оксалатов мешают щелочные металлы (в том числе ион NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Кроме того, растворимость оксалатов рзэ увеличивается в присутствии Fe, U(VI), Al и Cr. В присутствии ионов этих металлов отделение в виде оксалатов проводят прибавлением большого избытка щавелевой кислоты. Осаждение рзэ и тория производят из разбавленного (0,3—0,5 *N*) солянокислого раствора при нагревании. Раствор с осадком оставляют на ночь, затем осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты. Так как возможно соосаждение циркония с осадком рзэ, для полного их разделения требуется переосаждение. Рекомендуется также вливать испытуемый раствор в избыток щавелевой кислоты [743].

Следует отметить, что фторидный метод приводит к более полному разделению рзэ и циркония, чем оксалатный метод.

*Отделение циркония от некоторых анионов.* Фтористоводородная, фосфорная, кремневая, а в некоторых случаях серная кислоты мешают отделению и определению циркония. Поэтому часто перед отделением других металлов или определением циркония приходится эти кислоты отделять. Кремневую кислоту отделяют выпадением

риванием с  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ . Отфильтрованную кремневую кислоту промывают разбавленной соляной кислотой.

Небольшие количества кремневой кислоты можно отделить выпариванием раствора с  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Серную кислоту прибавляют для того, чтобы предотвратить улетучивание циркония в виде тетрафторида. При сплавлении с пиросульфатом калия не происходит полного отделения кремневой кислоты от циркония, так как при растворении плава в разбавленной кислоте небольшие количества кремневой кислоты остаются в растворе. Для отделения от фосфатов остаток после удаления кремневой кислоты выпаривают с  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сплавляют с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , плавл выщелачивают водой, при этом фосфорная кислота переходит в раствор. Остаток в виде  $\text{ZrO}_2$  сплавляют с пиросульфатом и получают сернистый раствор циркония. Для отделения циркония от фосфат-ионов можно сплавлять двуокись циркония со щелочью или с перекисью натрия. Небольшие количества  $\text{PO}_4^{3-}$  не мешают при осаждении циркония купфером или фениларсоновой кислотой. Ионы фтора удаляют выпариванием с избытком  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1—2 раза, тщательно смывая каждый раз стенки платиновой чашки. При выпаривании в присутствии большого избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не происходит потерь циркония [387]. Ионы  $\text{F}^-$  могут быть также удалены в виде летучего  $\text{BF}_3$  при добавлении к раствору, выпаренному до появления густого дыма серной кислоты, избытка  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и нагревании в течение 30 мин. при температуре около  $90^\circ\text{C}$ .

Ионы сульфата мешают осаждению циркония селеновой, мышьяковой, фталевой и другими кислотами, а также фотометрическому определению циркония арсеназо I, ализарином S и другими реагентами. Обычно ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  отделяют осаждением циркония аммиаком и растворением осадка в соляной кислоте. Отделение и промывание осадка следует проводить центрифугированием. В этом случае захваченные осадком ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  отделяются лучше.

#### Термогравиметрическое исследование аналитических осадков циркония и гафния

Дюваль с сотрудниками изучали термогравиметрически осадки, полученные осаждением циркония [760] и гафния [412] различными органическими и неорганическими осадителями. Они определяли состав полученных осадков, пределы температур образования весовой формы и на этом основании предложили термогравиметрические методы определения циркония и гафния. Так, например, при термическом разложении гидрооксидов циркония и гафния, полученных осаждением аммиаком (для циркония до  $120^\circ\text{C}$  и для гафния до  $199^\circ\text{C}$ ), происходит быстрая потеря воды, затем вес уменьшается более медленно (удаление конституционной воды), и образование  $\text{HfO}_2$  происходит при  $350^\circ\text{C}$ , а  $\text{ZrO}_2$  — при  $400^\circ\text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры вес двуокиси уже не изменяется. Таким образом, гидрооксиды, полученные осаждением аммиаком, прокаливаются при относительно низких температурах. Авторы исследовали около трех десятков осадков и предложили при автоматическом термогравиметрическом определении циркония по кривым термолиза в качестве осадителей миндальную кислоту, а также аммиак, анилин, диэтиланилин. Для гафния были изучены нормальный селенит, *n*-окси-

## Гравиметрическое определение циркония и гафния

Осадитель	Цирконий		Гафний	
	Весовая форма	Предел температуры, °C	Весовая форма	Предел температуры, °C
Аммиак * . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>400	HfO <sub>2</sub>	>350
Анилин * . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>972	—	—
Диэтиланилин * . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>223	—	—
Таннин . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>880	HfO <sub>2</sub>	665
Селенистая кислота * . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>900	HfO <sub>2</sub>	680
Миндальная кислота * . . . . .	Zr(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> СНОНСОО) <sub>4</sub>	60 — 188	Hf(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> СНОНСОО) <sub>4</sub>	90 — 260
То же . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>959	HfO <sub>2</sub>	>500
n-Оксифениларсоновая кислота	ZrO <sub>2</sub>	>969	HfO <sub>2</sub>	>660
Двузамещенный фосфат аммония	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	>850	HfP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	>750
Купферон . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>745	HfO <sub>2</sub>	>670
Пиридин . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>850	—	—
Иодат калия . . . . .	—	—	—	—
Фениларсоновая кислота . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>969	—	—
Нитробензойная кислота . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	1000	—	—
Хинолин . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	>878	—	—

\* Осадок пригоден для автоматической термогравиметрии.

фениларсонат и манделат. Полученные кривые аналогичны кривым для соответствующих соединений циркония. В табл. 7 приведены весовые формы для циркония и гафния и данные о предельных температурах их образования.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Отделение циркония от других элементов экстракционными методами может быть осуществлено двумя путями.

Первый путь — экстракция органическими растворителями комплексных соединений определяемых элементов (цирконий остается в водном растворе). Так, например, медь экстрагируется в виде пиридинроданидного комплекса хлороформом, вольфрам и молибден — в виде роданидных соединений — бутиловым или изобутиловым спиртом. Кадмий, кобальт и ванадий экстрагируются одно-

временно в виде диэтилдитиокарбаминатов этилацетатом и хлороформом. Серебро и свинец экстрагируются в виде дитизонатов четыреххлористым углеродом.

Разработан интересный метод экстракции вольфрама дитиоламиллацетатом [474]. Ниобий и тантал определяют в их сплавах с цирконием путем предварительного выделения в виде фторидных комплексов экстракцией изобутилметилкетонем [632, 763] или циклогексаном [95]. Кох [553, 554] разработал метод определения ряда примесей в цирконии путем их предварительной экстракции при помощи аммонийпирролидиндитиокарбамината, дитизона и хлороформа из основной массы вещества с последующим спектральным определением.

Второй путь — экстракция циркония органическими растворителями в присутствии маскирующих веществ (в водном растворе остаются сопутствующие элементы).

**Экстракция купфероната циркония хлороформом.** Такие элементы, как алюминий, магний, бериллий, цинк и другие, нельзя определить фотометрическими методами без отделения циркония, так как большинство применяемых реагентов либо образует окрашенные соединения и с цирконием, либо максимум оптической плотности с этими реагентами достигается в слабокислой или слабощелочной среде, когда цирконий подвергается гидролизу и осаждается. Наиболее целесообразно разделять эти элементы экстракцией купфероната циркония хлороформом. При этом вместе с цирконием экстрагируются железо, титан, ванадий, ниобий, тантал и др. Купферонат циркония относили к плохо экстрагируемым в хлороформе элементам [645]. Такие элементы, как тантал, ниобий, цирконий и другие, легко осаждающиеся купферомом в кислой среде, нелегко растворяются в органических растворителях [466], а цирконий умеренно растворяется в этилацетате. Основанием для таких выводов могло служить то обстоятельство, что при экстракции купфероната циркония хлороформом расслаивание фаз происходит медленно, а на границе раздела органической и водной фаз, за счет продуктов разложения купфероната в кислой среде, образуются белесые пленки, препятствующие четкому разграничению фаз. Для нахождения оптимальных условий экстракционного разделения циркония и других элементов Елинсон, Победина и Мирзоян [100] изучали распределение циркония между водным сернокислым раствором и хлороформом в присутствии купферона и показали, что наиболее полное отделение циркония достигается в том случае, если сернокислый (1 N) водный раствор купферона предварительно экстрагируется хлороформом, а экстракция циркония производится хлороформным раствором купферона. При этом быстрее достигается расслаивание органической и водной фаз, а на границе раздела фаз не появляются твердые пленки. Кроме того, при таком способе экстракции в хлороформ переходит чистый нитрозофенилгидроксиламин, а продукты разложения купферона,

не экстрагируемые хлороформом, остаются в водной фазе. Преимущество указанного способа экстракции заключается еще в том, что в хлороформном растворе купферона отсутствуют алюминий, магний и другие примеси, не экстрагируемые хлороформом в кислой среде; вследствие чего резко снижается оптическая плотность холостого раствора и увеличивается чувствительность метода.

Количественное отделение циркония от алюминия, магния, бериллия и других элементов достигается при экстракции купфероната циркония из 1 *N* сернокислого раствора. Увеличение концентрации кислоты резко снижает коэффициент распределения, а при кислотности менее 0,5 *N* частично экстрагируются купферонаты алюминия, магния и бериллия.

При менее чем полуторакратном избытке купферона, объеме хлороформа 10 мл, объеме водной фазы 30 мл и 1 *N* кислотности коэффициент распределения составляет ~500, т. е. при однократной экстракции около 0,2% Zr останется в водном растворе. Очевидно, что двумя экстракциями можно практически полностью извлечь цирконий из раствора. В избранных условиях практически не происходит потерь алюминия, магния, бериллия и цинка. После отделения циркония указанные элементы могут быть определены любым методом (см. стр. 196).

Попова и Корнилова [236] разработали методику разделения Zr и W экстракцией купфероната циркония в присутствии  $H_2C_2O_4$  для маскирования W. Метод был применен для определения Zr и W в тугоплавких сплавах.

**Экстракция циркония трибутилфосфатом.** Трибутилфосфат (ТБФ) — нормальный бутиловый эфир ортофосфорной кислоты  $PO(C_4H_9O)_3$  — образует комплексные соединения с некоторыми тяжелыми металлами и используется для экстракции. Он представляет довольно вязкую жидкость, плотность которой близка к плотности воды. Для облегчения расслоения ТБФ обычно разбавляют керосином, бензолом, уайт-спиритом (жидкость с плотностью 0,74, химически инертная, нерастворимая в воде). В 1953 г. Скадден и Баллов [717] экстрагировали ТБФ цирконий и ниобий из соляно- или азотнокислых растворов. Механизм реакции циркония с ТБФ изучали Левит и Фрайнд [601], экстрагируя цирконий раствором ТБФ в бензоле.

При экстракции циркония из солянокислого раствора трибутилфосфатным раствором бензола в органической фазе образуется соединение  $ZrCl_4(TBF)_2$ .

Экстрагируемость циркония при постоянных концентрациях хлорида и ионной силе увеличивается (хотя и незначительно) с повышением концентрации ионов  $H^+$ . С увеличением начальной концентрации циркония (при постоянной концентрации ТБФ в органической фазе) коэффициент распределения уменьшается, что указывает на большую степень полимеризации циркония в водной фазе, чем в органической. Экстракции благоприятствует увеличение общей концентрации ТБФ и концентрации хлорида, а также, в некоторой степени, увеличение кислотности. Так, например,

Олок и сотрудники [320], изучая экстракцию малых количеств циркония из азотнокислого раствора, установили, что при экстракции 19%-ным ТБФ в керосине из 8 *N* азотной кислоты константа распределения  $K_p = 2$ , а при экстракции из 13 *N* азотной кислоты  $K_p = 134$ .

Относительно экстракции циркония ТБФ из азотнокислых растворов существуют и другие представления. Соловкин [258] считает, что нитрат циркония сольватируется только одной молекулой ТБФ. Другие авторы [86] считают возможным образование двух сольватов —  $\text{Me}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{ТБФ}$  и  $\text{Me}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$  ( $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) при различной концентрации ТБФ в органической фазе. С увеличением концентрации ТБФ в органической фазе коэффициенты распределения  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  возрастают. Эта зависимость в логарифмических координатах представляется кривыми, идущими приблизительно параллельно для  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$ . Касательные, проведенные к этим кривым в области малых концентраций ТБФ, имеют тангенс угла наклона около единицы, в то время как касательные к кривым в области больших концентраций ТБФ имеют тангенс угла наклона около двух. Таким образом, в зависимости от концентрации ТБФ в органической фазе соли  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  и  $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$  сольватируются одной или двумя молекулами ТБФ. Коэффициенты распределения  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  при постоянной концентрации свободного ТБФ и  $\text{NO}_3^-$ -ионов уменьшаются с понижением концентрации водородных ионов. Характер уменьшения коэффициентов распределения в значительной степени зависит от природы высаливателей.

ТБФ экстрагирует также в различных условиях торий [676], уран [798], рзэ [808] и некоторые другие элементы [677].

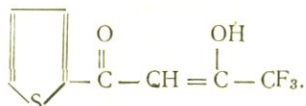
ТБФ в хлороформе экстрагирует цирконий из растворов, содержащих фториды, особенно если в раствор ввести большое количество нитрата алюминия [468].

**Экстракция циркония ди-*n*-бутилфосфатом.** Скадден и Баллов [717] показали, что из 1 *N* раствора азотной, соляной, серной и хлорной кислот, содержащего 2,5 *M*  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и 0,04 *M*  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , цирконий количественно экстрагируется за 15 мин. 0,06 *M* раствором ди-*n*-бутилфосфата (ДБФ) в ди-*n*-бутиловом эфире. Экстракция была подробно изучена Рольфом [696] и использована для отделения и определения микрограммовых количеств циркония в алюминий-магниево-железных сплавах (см. стр.156). Для экстракции циркония авторы применяли продажный препарат, содержащий 55% ДБФ и 45% моно-*n*-бутилфосфата, растворенный в хлороформе. Экстракцию циркония с ДБФ изучали при помощи  $\text{Zr}^{95}$ . Цирконий хорошо экстрагируется в присутствии фторидных ионов (фторборной кислоты). В отсутствие фторидных ионов цирконий экстрагируется неполностью, с неустойчивыми результатами, вероятно, вследствие гидролиза. Цирконий экстрагируется количественно из растворов в 1—10 *M*  $\text{HNO}_3$ . Начиная от рН 0,65 и выше, полнота экстракции циркония быстро уменьшается, при рН 1,4 экстраги-

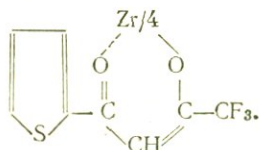
руется всего 1 % Zr. Для экстракции микрограммовых количеств циркония (30 мкг) достаточно  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора ДБФ в хлороформе. Цирконий количественно извлекается в течение 2 мин. При содержании в 10 мл раствора до 80 мг фторид-ионов, 142 мг сульфат-ионов, 20 мг тартрат-ионов и около 500 мг уранил-ионов, 40 мг оксалат-ионов и 20 мг цитрат-ионов извлекается 97—100 % Zr.

Рольф [697] показал, что ТБФ, очищенный от дибутил- и монобутилфосфата, при 1—4 N кислотности экстрагирует цирконий в значительно меньшей степени (от 0 до 62%), чем неочищенный ТБФ, и только при 10—12 N кислотности очищенный и неочищенный препараты ТБФ экстрагируют цирконий одинаково. Вероятно, при высокой кислотности в процессе экстракции в ТБФ образуются небольшие количества ДБФ, количественно экстрагирующего цирконий. Действительно, при добавлении к 10 мл ТБФ, очищенного от ДБФ, 0,8 мг ДБФ, экстрагировалось 100% Zr<sup>93</sup> (~30 мг). Таким образом, экстрагируемость циркония ТБФ автор связывает с наличием в нем ДБФ, образующегося в результате кислотного гидролиза ТБФ. Количество ДБФ возрастает с кислотностью и во времени. Для микрограммовых количеств циркония в азотнокислой среде ДБФ более пригоден, чем ТБФ [695]. Другие авторы [203, 320] показали, что если экстрагировать цирконий из солянокислого раствора (0,2 N HCl), то возможно полное извлечение малых количеств циркония 50%-ным раствором ТБФ в метилбутилкетоне, хлороформе и керосине. Хороший способ извлечения циркония из органической фазы — реэкстракция в 4 M раствор H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

**Экстракция циркония и гафния теноилтрифторацетоном (ТТА).** Цирконий и гафний образуют экстрагируемые комплексы с ТТА:



Этот реагент с цирконием и гафнием образует хелатный комплекс:



Комплексы легко растворимы в бензоле и экстрагируются преимущественно из 2 M раствора хлорной кислоты. Найдены коэффициенты распределения циркония и гафния при экстракции их из 2 M раствора хлорной кислоты растворами теноилтрифторацетона в бензоле [521]. При этой кислотности константы равновесия для экстрагирования циркония и гафния соответственно составляют  $9,4 \cdot 10^7$  и  $4,6 \cdot 10^6$ .

Для экстракции миллиграммовых количеств циркония ТТА следует раствор довести до концентрации 6 М HCl и экстрагировать цирконий равным объемом 0,5 М раствора ТТА в ксилоле 10 мин. Этим способом можно отделить цирконий от Al, Fe, рзз, Th и U. Следовые количества циркония количественно экстрагируются из 2 М HNO<sub>3</sub> 0,5 М раствором ТТА в ксилоле. Экстракции циркония мешают оксалаты, фториды, фосфаты и сульфаты [204, 642]. Миллиграммовые количества гафния полностью экстрагируются из 2 М раствора хлорной кислоты 0,1 М раствором ТТА в бензоле [521].

ТТА был успешно применен для разделения циркония и гафния. При последовательном экстрагировании из раствора, содержащего 59% Zr по отношению к гафнию, двумя порциями 0,025 М раствора теноилтрифторацетона, выход гафния в конечный продукт составил 27%, а содержание в нем циркония — менее 1—2% (по отношению к исходному гафнию).

**Экстракция циркония три-*n*-октиламином (ТНОА).** Цирконий количественно экстрагируется ТНОА из солянокислого раствора [375, 643]. Церраи и Теста [376] применили ТНОА для разработки чувствительного метода неводного фотометрического определения циркония (см. стр.157). Было установлено, что ТНОА полностью экстрагирует цирконий из раствора в 9—12 N HCl.

Оптимальные условия — экстракция 0,1 М раствором ТНОА из 11 N раствора HCl встряхиванием 10 мин. приблизительно равных объемов органической и водной фаз. Большое число элементов остается в водной фазе. Так как из 6 N HCl цирконий не экстрагируется ТНОА, то предварительной экстракцией ТНОА из 6 N HCl может быть отделен U от Zr, а экстракцией из 4 N HCl отделяются Fe, W, V, Mo, Cl и другие элементы. H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub> мешают.

**Экстракция циркония три-*n*-октилфосфиноксидом и три-*n*-бутилфосфиноксидом.** Цирконий экстрагируется раствором три-*n*-октилфосфиноксида в циклогексаноне из азотнокислого или солянокислого раствора [535].

Для отделения от Ti, Ni и Mo экстракцию циркония следует проводить из солянокислого раствора в присутствии ионов CNS<sup>-</sup>. При экстракции из азотнокислого раствора вместе с цирконием экстрагируются Ni, Th и U. Не мешают миллиграммовые количества фосфатов и сульфатов. Как и в случае с ТНОА, экстракция с три-*n*-октилфосфиноксидом удобна для последующего фотометрического определения циркония в органической фазе каким-либо чувствительным на цирконий органическим реагентом.

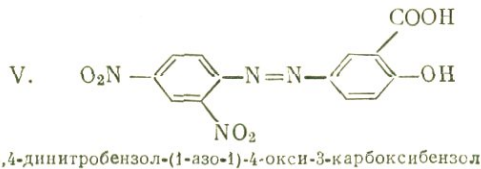
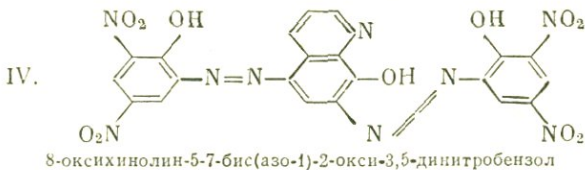
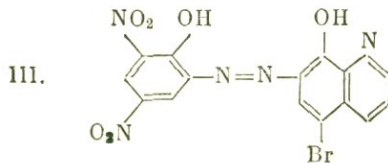
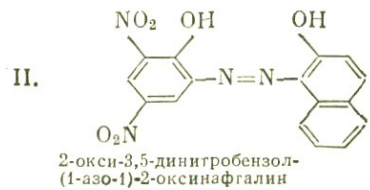
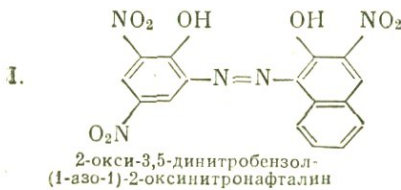
Аналогично цирконий экстрагируется раствором три-*n*-бутилфосфиноксида в четыреххлористом углеводе из азотнокислых растворов. Этот экстрагент был использован для радиохимического разделения Zr<sup>95</sup> и Nb<sup>95</sup> [787]. Цирконий экстрагируется из 2 N раствора HNO<sub>3</sub> равным объемом 0,005 М раствора три-*n*-бутилфосфиноксида в CCl<sub>4</sub>. Органическую фазу промывают равным объемом 2 N раствора HNO<sub>3</sub>, предварительно насыщенного 0,005 М раствором три-*n*-бутилфосфиноксида, разбавляют равным объемом CCl<sub>4</sub> и реэкстрагируют конц. HNO<sub>3</sub>. Резекстракт промывают CCl<sub>4</sub> для удаления остатков три-*n*-бутилфосфиноксида. Выход Zr<sup>95</sup> составляет 95%. Водную фазу, содержащую Nb<sup>95</sup>, промывают 0,005 М раствором три-*n*-бутилфосфиноксида, предварительно насыщенным 2 N раствором HNO<sub>3</sub>, затем также обрабатывают четыреххлористым углеводом для удаления остатков экстрагента и получают практически чистый раствор Nb<sup>95</sup>. В солянокислой среде не удается разделить цирконий и ниобий экстракцией этим методом.

**Экстракция циркония и гафния некоторыми полинитроокси- и карбоксисоединениями [375].** Цирконий и гафний экстрагируются в виде соединений, образующихся при действии гидрофобных

## Реагенты для экстракции циркония

Реагент	Мол. вес	Растворимость, г/л		рН 50%-ного извлечения	Извлечение, %
		в циклогексаноне	в 5%-ном ацетоне		
I	399	12,0	2,4	1,4	88
II	354	3,0	0,6	2,05	100
III	434	54	6,0	1,90	100
IV	564	2,4	0,3	2,80	95
V	332	200	4,7	2,75	100

Примечание:



органических комплексообразующих веществ. В соответствии с химической теорией экстракции, развиваемой Кузнецовым [174], для обеспечения хорошей экстрагируемости образующиеся соединения должны хорошо растворяться в экстрагенте и возможно хуже — в воде.

Экстрагирование циркония в виде соединений, образующихся при действии нерастворимых в воде органических реагентов, затрудняется переходом катионов циркония вследствие гидролиза при недостаточно высокой кислотности раствора с образованием полиядерных окси-оксоионов, и экстракционное равновесие часто устанавливается медленно. Устранить это затруднение можно, экстрагируя цирконий при возможно меньших рН в присутствии комплексообразующих веществ, содержащих в своей молекуле гидрофобные негатирующие заместители  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ . Эти гидрофобные группы повышают кислотность групп  $\text{OH}$  и  $\text{COOH}$ , увеличивая их способность взаимодействовать с легко гидролизующимися катионами — цирконием и гафнием — в более кислой среде. Именно поэтому теноилтрифторацетон, содержащий группу  $\text{CF}_3$ , и другие фторсодержащие реагенты типа 1-(3,4-дихлорфенил)-4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-гептафтор-1,3-гексадиона [428] хорошо экстрагируют цирконий и гафний.

Кузнецов и Фан Мин-э [174] рекомендуют применять для экстракции циркония более легко синтезируемые соединения, содержащие несколько нитрогрупп. При исследовании 16 таких соединений было показано, что цирконий при рН 3 количественно экстрагируется азосоединениями, полученными сочетанием диазония пикраминовой кислоты с  $\beta$ -нафтолом или с 5-бром-8-оксихинолином и 2,4'-динитро-4'-оксиазобензол-3'-карбоновой кислотой, растворенными в циклогексаноне. В табл. 8 приведены только те реагенты, которые обеспечивают 100%-ное или почти 100%-ное извлечение циркония.

**Отделение циркония от ниобия и тантала.** Для разделения циркония и ниобия экстракционным методом были исследованы различные экстрагенты [717, 809]. Ацетилацетон и хлороформ оказались неэффективными при экстракции из минеральных растворов. Этилацетат, содержащий 0,01 М  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола, экстрагирует из 1—8 М раствора соляной кислоты до 60% Nb, при этом цирконий не экстрагируется. Было найдено, что 0,06 М раствор ди-*n*-бутилфосфорной кислоты в ди-*n*-бутиловом эфире имеет преимущество перед другими экстрагентами: он извлекает около 99% Zr из 1 М раствора минеральных кислот и 0,004 М раствора щавелевой кислоты, оставляя при этом 98% Nb в водной фазе. Прибавление 30%-ной перекиси водорода уменьшает загрязнение ниобием до 1%. Экстрагируемость ниобия понижается при уменьшении концентрации моно-*n*-бутилфосфорной кислоты в экстрагенте. Если увеличить концентрацию экстрагента до 0,6 М, то из 1 М раствора минеральной кислоты и 0,004 М раствора оксалата экстрагируется 99% Zr и 95% Nb. В этих условиях также экстрагируются Sn(V), Ta(IV), Ho(III), Y, In. Цирконий экстрагируется из экстракта взбалтыванием с 4 М раствором  $\text{H}_2\text{F}_2$ .

Ниобий, а также и тантал могут быть отделены от циркония экстракцией изобутилметилкетонем из 10 М раствора  $\text{H}_2\text{F}_2$  и 6 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Цирконий остается в водной фазе [763].

Тантал может быть отделен от циркония экстракцией метилкетонам. Метод был применен для определения тантала в сплавах на основе урана и циркония [632]. К исследуемому раствору, содержащему до 100 мг Та, прибавляют 20 мл конц.  $H_2SO_4$ , 10 мл конц.  $H_2F_2$  и 4 г  $NH_4F$ ; раствор разбавляют до 100 мл. Экстракцию проводят в политеновой посуде два раза, порциями по 50 мл метилэтилкетона, предварительно приведенного в равновесие с водой. Вместе с танталом экстрагируются и ниобий.

**Экстракционные разделение циркония и гафния.** Эти методы наиболее эффективны. Распределение между двумя растворителями можно проводить непрерывно в компактной аппаратуре с автоматическим управлением. Экстракционные методы успешно применяются в технологии и в аналитической химии для разделения циркония и гафния, а также их отделения от других элементов с использованием главным образом фторированных дикетонов и амилфосфорных кислот.

*Разделение циркония и гафния экстракцией их роданидных соединений.* Экстракция в присутствии роданид-ионов позволяет путем 6—8 повторных операций повысить концентрацию гафния от 0,5 до 70—90% [448]. Мешают сульфат-ионы, уменьшающие коэффициент распределения. Если же проводить экстракцию из солянокислых растворов в присутствии роданида аммония, то процесс характеризуется небольшим фактором разделения, так как эфир извлекает из роданидов преимущественно гафний, а из хлоридов — цирконий.

Разработан [138] вариант роданидного метода, основанный на том, что роданид циркония (гафния) распределяется между водным раствором и различными органическими растворителями (эфир, кетоны, спирты и др.) в отсутствие ионов  $SO_4^{2-}$ . Гафний во всех случаях концентрируется в органическом растворителе. Присутствие небольших количеств ионов  $Cl^-$  мало влияет на полноту разделения. Это позволяет практически полностью разделять цирконий и гафний при небольшом числе повторных экстракций. Для технологии метод разделения циркония и гафния имеет то преимущество, что можно исходить из легко доступных хлоридов, полученных при обычном способе переработки руды. Повышение концентрации роданид-ионов увеличивает коэффициенты распределения гафния и циркония, но неодинаково — первого значительно больше, чем второго, что способствует полноте разделения. Необходимую высокую концентрацию роданид-ионов создают добавлением легко растворимых в воде  $NH_4SCN$ ,  $KSCN$ ,  $Ba(SCN)_2$  и др. Для успешного разделения также важно уменьшить гидролиз циркония и гафния в растворах. С целью предотвращения повышения температуры при растворении тетрахлоридов циркония и гафния производят охлаждение и перемешивание. Вместо безводных  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  можно брать хлорокись  $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ . При контакте исходного раствора с органическим растворителем большая часть ионов  $H^+$  в виде  $HSCN$  переходит в органическую фазу, вследствие чего может усилиться гидролиз солей  $Zr(Hf)$ ; поэтому органический растворитель предварительно насыщают  $HSCN$  до 1—2 *N* концентрации. Твердый безводный тетрахлорид циркония (гафния) или хлорокись, полученную в условиях, исключающих гидролиз, растворяют в концентрированном водном растворе легко растворимого роданида и экстрагируют органическим растворителем.

*Разделение циркония и гафния экстракцией их нитратов* [138]. Между водой и органическими растворителями (спирты, эфиры, кетоны или их смеси) нитрат циркония преимущественно переходит в органическую фазу, а нитрат гафния концентрируется в водном растворе. При многоступенчатом распределении можно получить практически чистые препараты солей обоих элементов. Высокую концентрацию ионов  $NO_3^-$  в растворе создают прибавлением легко растворимых

в воде  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и др. В качестве исходных солей можно применять нитраты, хлорокиси или тетрагидриды циркония и гафния. Вследствие легкой растворимости исходных солей в воде и азотной кислоте можно создать нужную концентрацию ионов  $\text{NO}_3^-$ . Это позволяет работать с концентрированными растворами и малыми объемами. Процесс экстракции ведут в условиях, исключающих гидролиз (перемешивание, охлаждение, высокие концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$ ). Несколькими ступенями экстракций удается достигнуть достаточно полного разделения Zr и Hf.

*Разделение циркония и гафния экстракцией трибутилфосфатом (алкилфосфатами).* Удовлетворительное выделение циркония с очень низким содержанием гафния достигается экстракцией из водных растворов, содержащих ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ . Цирконий извлекается преимущественно в органическую фазу, гафний же в основном остается в водной. В качестве растворителя применяли алкилфосфат, арилфосфат или их смеси [813]. Наиболее подходящим оказался трибутилфосфат, а также трикрезилфосфат, тригексилфосфат, триоктилфосфат, октадецилгидрофосфат, диоктилфенилфосфонат и др. Так как алкилфосфаты имеют высокую вязкость и большую плотность, затрудняющие разделение фаз, то их разбавляют менее вязкой органической жидкостью с плотностью меньше единицы (гексан, *n*-гептан, *n*-октан, диэтиловый, диизопрпиловый, дибутиловый эфиры, метилциклогексан,  $\text{CCl}_4$ , легкие нефтяные фракции с пл. 0,75 и т. кип. 75—82° С).

Исходные тетрагидриды и хлорокиси циркония и гафния растворяют в азотной кислоте и вводят ионы  $\text{Cl}^-$ . Концентрация азотной кислоты может изменяться в широких пределах. Лучшие результаты получают при концентрации 2,5—5 М  $\text{HNO}_3$ . Введение растворимых в воде нитратов и хлоридов (1—2 М  $\text{CaCl}_2$ ) улучшает процесс разделения. Чтобы поддержать практически постоянную концентрацию кислоты и высаливателя во время экстракции, экстрагенты насыщают высаливателями и кислотами. После проведения экстракции органическим растворителем для удаления следов гафния органическую фазу промывают раствором, состав которого по содержанию кислоты и высаливателя близок к составу исходного раствора. Цирконий извлекают из органической фазы водой, соляной или серной кислотами. Последняя наиболее эффективна. В разработанном методе экстракционного разделения циркония и гафния [813] экстракцию ведут из водного раствора, содержащего 2,5—5 М  $\text{HNO}_3$  и 1,5 М  $\text{CaCl}_2$ , смесью 60% трибутилфосфата и 40% дибутилового эфира. Органическую фазу, содержащую цирконий, отделяют от водной фазы; в последней преимущественно находится гафний. Цирконий из органической фазы рекстрагируют водой.

Для разделения циркония и гафния был применен метод противоточной экстракции из азотнокислых растворов, содержащих  $\text{NaNO}_3$ , раствором трибутилфосфата в уайт-спирте [311].

*Разделение циркония и гафния фракционной кристаллизацией и осаждением.* Для разделения циркония и гафния дробная кристаллизация может быть применена даже в том случае, когда различия в растворимости их соединений невелики. Наиболее эффективной оказалась дробная кристаллизация гексафторидов циркония и гафния [417]. Этот метод был применен Хевеши [512] для получения достаточно чистого гафния с целью определения его атомного веса.

Из методов фракционного осаждения более удовлетворителен фосфатный [589]. Он основан на меньшей растворимости фосфата гафния по сравнению с фосфатом циркония. Однако трудность разделения заключается в отфильтровывании студенистых (желатинообразных) осадков фосфатов. Эту трудность преодолели, когда был найден способ получения крупнозернистого легко отфильтровываемого осадка.

Цирконий и гафний предлагалось разделять дробным осаждением этилфосфатов, получаемых гидролизом триэтилфосфата в кипящей 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [361], дробным осаждением гидроокисей, основанным на их различной растворимости в растворах щелочей [503] и некоторыми другими способами [509]. Используя различную устойчивость оксалатных и сульфатных комплексных соединений, Шумб

и Питтман разработали [725] метод отделения гафния от циркония фракционным осаждением ферроцианидов из водных растворов, содержащих ионы оксалата и сульфата. При добавлении ферроцианида натрия к раствору солей циркония и гафния, содержащему щавелевую и серную кислоты, в первую порцию осадка уходит примерно 60% Hf.

*Разделение циркония и гафния методом фракционной перегонки.* Разделение циркония и гафния методом фракционной перегонки основано на различных температурах кипения их летучих комплексных соединений при атмосферном давлении. При реакции между тетрахлоридами циркония и гафния и хлорокисью фосфора образуются  $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$  с т. кип.  $360^\circ C$  и соответствующее соединение гафния с т. кип.  $355^\circ C$  [472]. При фракционной перегонке Грюн и Кац [472] получили первую фракцию (5%) с 16% Hf, в то время как исходный продукт содержал 2,5% Hf.

Этот метод имеет важное значение, так как предполагает использование в качестве исходных материалов безводных хлоридов, представляющих технический продукт. Для получения комплексных соединений в качестве исходного материала Хадсуэл и Хатчен [287] пользовались окисью циркония, к которой в небольшом избытке добавляли пятихлористый фосфор.

## МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Разделение циркония и гафния. Для разделения циркония и гафния применяют катиониты и аниониты. Стрит и Сиборг [766] первыми разработали эффективный метод разделения небольших количеств гафния и циркония при помощи катионита дауэкс-50, используя в качестве десорбента 6 M HCl.

Листер [603] изучал разделение циркония и гафния при помощи катионообменных смол дауэкс-50 и цеоскарб-225. Из опробованных десорбентов (серная, соляная, азотная, щавелевая и хлорная кислоты) наиболее подходящей оказалась серная кислота. Метод основан на некоторой разнице в устойчивости комплексных соединений циркония и гафния в сернокислых растворах. Изменяя концентрацию кислоты в процессе десорбции, можно достигнуть удовлетворительного разделения гафния и циркония. Маскирующие вещества значительно повышают коэффициенты разделения Zr и Hf.

Цирконий и гафний переводят в растворимые комплексные анионы (например, действием  $H_2F_2$  или лимонной кислоты). Эти комплексы адсорбируют на ионитах, затем хроматографически разделяют. Представляют интерес работы Крауса и Мура [574], а также Хаффмана и Лилли [523], которые изучали возможность использования для разделения циркония и гафния сильноосновных анионообменных смол. В качестве десорбентов они использовали смесь HCl и  $H_2F_2$ . Выход циркония, свободного от гафния, составлял 70%, а выход гафния с содержанием 0,03% Zr — 83% [523]. Были установлены коэффициенты распределения комплексных соединений циркония и гафния между смолой и смешанными растворами HCl и  $H_2F_2$  [522]. Оптимальные условия разделения этих элементов методом анионного обмена в смеси HCl и  $H_2F_2$  были определены Форшлингом [284]. В качестве анионита применялся амберлит IRA-400.

Эффективность хроматографических методов разделения циркония и гафния может быть значительно увеличена при использова-

нии соответствующих маскирующих веществ. Различие констант образования комплексных соединений циркония и гафния с различными аддендами увеличивает их коэффициент разделения.

Ласкорин и сотрудники [176] изучали возможность хроматографического разделения циркония и гафния на сульфокатионите КУ-2 из раствора  $H_2SO_4$  и  $H_2F_2$  и разработали промышленный метод разделения этих элементов. На рис. 3 и 4 показаны зависимости коэффициентов распределения от концентрации циркония и гафния,  $H_2F_2$  и  $H_2SO_4$ .

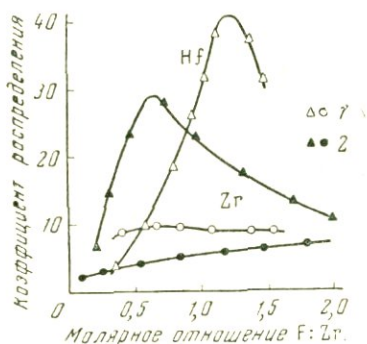


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения циркония (и гафния) от молярных отношений циркония и  $H_2F_2$ .

1 — 30 г/л Zr; 2 — 15 г/л Zr.

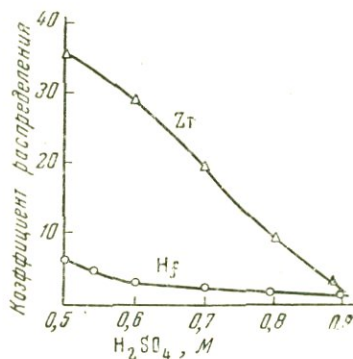


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения циркония и гафния от концентрации  $H_2SO_4$ .

Комплексы циркония с рядом оксикислот в несколько раз более прочны, чем аналогичные комплексы гафния [195]. Наибольшие различия наблюдаются между лимоннокислыми комплексами циркония и гафния, что вызывает заметную разницу в коэффициентах распределения их на катионите КУ-2. На этом основании Маров и др. [522] разработали метод разделения Zr и Hf.

Разделение проводили в динамических условиях на колонке длиной 250 мм и диаметром 10 мм, наполненной смолой КУ-2 зернением 0,25—0,50 мм. Смешивали навеску воздушно-сухого КУ-2 (два раза по 0,5 г) с раствором смеси перхлоратов Zr и Hf. Раствор перхлоратов, меченных  $Hf^{181}$  и  $Zr^{95}$  (+  $Nb^{95}$ ) в конц.  $HClO_4$  разбавляли до концентрации 1—1,5 моль/л  $HClO_4$ . В таком растворе было 1—3% Hf от количества Zr. После повторного встряхивания с катионитом в растворе оставалось около 5% Zr от исходного количества. Катионит с сорбированными элементами переносили в верхнюю часть колонки. Вымывание производили со скоростью 0,5—0,6 мл/мин·см<sup>2</sup> смесью 0,0256 M раствора лимонной и 1 M раствора хлорной кислоты. В этом случае коэффициент разделения — наиболее благоприятный. Анализ фильтратов, соответствующий различным точкам выходных кривых Zr и Hf, радиометрическим методом на 100-канальном анализаторе по  $\gamma$ -спектрам подтвердил отсутствие Hf в цирконии и Zr в гафнии (в пределах чувствительности метода, 0,01%). Замена хлорной кислоты на азотную не изменяет эффективности разделения. Соляная кислота ухудшает разделение, а замена хлорной кислоты 1 N раствором  $H_2SO_4$  прекращает разделение Zr и Hf.

Разделение ухудшается при увеличении концентрации лимонной кислоты и увеличении скорости вымывания в 3—4 раза. Предложенным методом достигается значительно большая скорость разделения, чем в аналогичной работе Бенедикта, Шумба и др. [345].

Для препаративного разделения циркония и гафния может быть использован метод избирательной адсорбции гафния на силикагеле из раствора тетрагидридов циркония и гафния в метиловом спирте [495].

Разработан хроматографический метод разделения циркония и гафния на бумаге [538]. Метод применяется при количественном анализе смеси циркония и гафния.

Исходный материал должен быть в виде смеси нитратов. В качестве растворителя применяют смесь 30 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 70 мл дихлорэтиленгликоля. Эффективное разделение достигается при весе окислов 0,15 мг. Раствор (0,02 мл) наносят пипеткой на полоску ватманской бумаги № 1 шириной 3 см, которую немедленно переносят в прибор для хроматографирования. Развитие хроматограммы продолжается 18 час. Бумажную полоску обрызгивают насыщенным раствором ализарина в этиловом спирте, содержащем 5 об. % 2 N HCl. При высушивании на желтом фоне реагента проявляются характерные красные полосы циркония и гафния. Чувствительность 2 мкг Zr и Hf.

В табл. 9 дана сравнительная характеристика методов хроматографического разделения циркония и гафния.

**Хроматографическое разделение гафния и циркония при их определении методом изотопного разбавления.** Предложен [135] способ определения гафния в цирконии методом изотопного разбавления с использованием хроматографического разделения при помощи катионита КУ-2. Применяют радиоактивный изотоп  $\text{Hf}^{181}$ .

Определение гафния в присутствии циркония этим методом возможно в минералах, концентратах, солях и сплавах.

0,1—0,2 г суммы окисей циркония и гафния, выделенной обычными методами из анализируемого материала, растворяют при нагревании в платиновой чашке в смеси 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 15 мл  $\text{H}_2\text{F}_2$ . К раствору добавляют точное по активности количество радиохимически чистого изотопа гафния  $\text{Hf}^{181}$ . Раствор выпаривают, остаток растворяют в конц. HCl, гидроокиси осаждают аммиаком; отфильтровывают их, промывают два раза водой и растворяют в 10 мл 2 N  $\text{HNO}_3$ . Раствор медленно добавляют к 1 г катионита КУ-2 при барботировании. Смолу, содержащую смесь циркония и гафния, переносят в верхнюю часть колонки диаметром 10 мм с катионитом КУ-2. На 100 мг исходной суммы окисей берут 10 г катионита КУ-2. Колонку промывают 0,7 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со скоростью 40 мл/час·см<sup>2</sup>. Раствор собирают по фракциям объемом 40 мл (желательно на автоматическом пробоотборнике) и измеряют активность аликвотной части каждой фракции на  $\gamma$ -счетчике. Для дальнейшего анализа отбирают фракцию с максимальной активностью. Гафний в отобранной фракции определяют гравиметрическим путем после осаждения аммиаком или фотометрически ализарином S. Содержание гафния в исходной смеси вычисляют по формуле  $x = \frac{Ay_1}{y_2}$ , где  $x$  — количество гафния в исходной навеске, мг;  $A$  — количество выделенного чистого гафния, мг;  $y_1$  — активность введенного чистого гафния, имп/мин;  $y_2$  — активность выделенного чистого гафния, имп/мин.

Методика опробирована на цирконях и эвдиалитах, содержание гафния в которых соответственно составляет 2 и 0,2%. Чувствительность метода при фотометрическом определении  $n \cdot 10^{-3}$  %, при гравиметрическом —  $n \cdot 10^{-2}$  %. Средняя относительная ошибка  $\pm 5$ —7%. Продолжительность определения — 20—24 часа, включая разложение образца и хроматографическое разделение.

## Разделение гафния и циркония методами ионного обмена

Ионит	Элюиант или растворитель	Количество смеси Zr и Hf	Степень разделения	Лите- ратура
Дауэкс-50 (катионит)	6 M HCl	50 мг окисей	Выход 66% HfO <sub>2</sub> ; содержание ~0,1% ZrO <sub>2</sub> ; общая производительность 80%	[766]
То же	6 M HCl	2 г окисей	Выход 42% HfO <sub>2</sub> (чистота 99,9%)	[660]
»	6 M HCl	Граммовые количества	Выход 25 г Zr; содержание < 0,01% Hf	[396]
»	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	900 мг	Полное разделение	[603]
KУ-2 (катионит)	0,65—0,75 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (F : Zr = 0,7 — 1,0)	20—30 г/л	99%-ный концентрат гафния и кондиционный цирконий	[176]
Дауэкс-1 (анионит)	0,5 и 1 M HCl	Следы Zr, 0,2 мг Hf	Выход около 16% Hf (чистота >95%)	[574]
KУ-2 (катионит)	0,0256 M раствор лимонной кислоты + 1 M раствор HClO <sub>4</sub>	90 мг Zr с 1—3% Hf	Полное разделение	[195]
Дауэкс-50 (катионит)	0,09 M раствор лимонной кислоты + 0,45 M HNO <sub>3</sub>	270 мг	Полное разделение; общий выход 97%	[345]
IRA-400 (анионит)	0,22 M HCl; 0,00008 M HClO <sub>4</sub>	400 мг	Полное разделение; выход 97% Zr	[523]
То же	0,2 M HCl; 0,1 M HClO <sub>4</sub>	30 мг	Выход 69% Zr; содержание < 0,01% Hf (общий выход 96%)	[284]
Дауэкс-2 (анионит)	9 M HCl	7,6 мг	Почти полное разделение	[520]
Силикагель	MeCl <sub>4</sub> в CH <sub>3</sub> OH, 1,2 M HCl в CH <sub>3</sub> OH для элюирования	455 мг MeCl <sub>4</sub>	Выход 22,5 г Zr; содержание 0,15% Hf	[495]
Бумага	30 мл HNO <sub>3</sub> + 70 мл дихлорэтиленгликоля	150 мкг	Полное разделение	[538]

**Хроматографическое отделение циркония и гафния от других элементов.** Отделение циркония в виде сульфатного комплекса от других элементов на анионите. Цирконий в форме сульфатного

комплекса сорбируют сернокислой формой анионита амберлита IRA-400 и затем вымывают его раствором соляной кислоты [567].

Колонку заполняют анионитом с размером зерен 0,1—0,3 мм и промывают последовательно 4 N раствором серной кислоты, водой и раствором серной кислоты той же концентрации, что и в анализируемом растворе. Анализируемый раствор, содержащий 400 мкг Zr в 100 мл, пропускают через колонку со скоростью 0,5 мл/мин, и после промывания колонки раствором серной кислоты той же концентрации, что и в анализируемом растворе, извлекают цирконий 4 N раствором соляной кислоты. Из 0,05—0,2 N раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> цирконий сорбируется количественно. Дальнейшее увеличение концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> уменьшает сорбцию циркония анионитом, а из 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> цирконий практически не сорбируется. Из 0,1 N раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до проскока сорбируется 10 мкг Zr. Сорбированный цирконий количественно извлекается при пропускании 100 мл 4 N HCl. Введение сульфата или фторида натрия не влияет на величину емкости анионита до проскока. В присутствии больших количеств сульфата аммония (более 10 г в 100 мл анализируемого раствора) цирконий количественно не поглощается. Более сильно понижается сорбция циркония в присутствии Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Количественная сорбция циркония наблюдается из раствора в 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащего менее 2,5 г/л NaCl и менее 1 г/л NaNO<sub>3</sub>. Метод применим для отделения циркония от всех элементов кроме Sn, V, Mo, W и U, которые также сорбируются, а затем полностью или частично вымываются соляной кислотой. Мешают даже небольшие количества ионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Метод может быть успешно применен для отделения циркония от Mg, Ca, Al, Cu, Zr, Cd, Ti<sup>4+</sup>, Th, Cr(III), Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co, Ni, рзэ.

*Отделение циркония в виде аскорбинатного комплекса от других элементов на анионите.* Сильноосновной анионит IRA-400 применен [568, 569] для отделения циркония в форме комплекса с аскорбиновой кислотой от других элементов.

Анионитовую колонку предварительно промывают 1 N раствором соляной кислоты, водой и 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты, pH которого добавлением аммиака доведен до 4. Анализируемый раствор, 2%-ный относительно аскорбиновой кислоты с pH 4, пропускают через колонку с анионитом со скоростью 0,5 мл/мин после промывания колонки 30 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты с pH 4 и 30 мл воды. Вымывают цирконий 100 мл 1 N HCl. Ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, особенно NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, препятствуют количественной сорбции циркония из раствора. Количественная сорбция Zr наблюдается при следующей концентрации солей Na в растворе: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ≤ 30 г/л, NaCl ≤ 2,5 г/л и NaNO<sub>3</sub> ≤ 1,0 г/л. Для определения циркония полученный элюат выпаривают на водяной бане, остаток обрабатывают конц. HNO<sub>3</sub>. Раствор вновь выпаривают и вторично обрабатывают HNO<sub>3</sub> с добавлением небольших количеств воды. Полученный раствор переводят в платиновую чашку, выпаривают досуха и прокалывают до ZrO<sub>2</sub>. Остаток растворяют с упариванием в нескольких миллилитрах H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, затем добавляют 10 мл 1 N HCl и титруют цирконий комплексометрически.

Метод применим для выделения циркония из различных вод, а также для отделения и количественного определения циркония в минералах после их сплавления с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и выделения кремневой кислоты. Разумеется, анализируемый минерал не должен содержать фосфор и элементы, мешающие определению циркония.

*Отделение циркония в виде цитратного комплекса от других элементов на анионите.* Разработаны методы отделения циркония от многих элементов, основанные на его сорбции в форме цитратного комплекса на анионитах, либо на элюировании циркония с катионита лимонной кислотой.

Браун и Риман [368] количественно отделяли цирконий от титана их поглощением катионитом, а затем элюированием циркония 1%-ным раствором лимонной кислоты при pH 1,75. Образование устойчивого анионного цитратного комплекса в 5%-ном растворе лимонной кислоты при pH 2,7 Томкинс и др. [783] использовали для отделения циркония от таких продуктов деления  $U^{238}$ , как Ce, Ba, Sr.

Для отделения циркония от ряда элементов в лимоннокислом растворе была использована сильноосновная анионная смола дауэкс-21К крупностью 50—100 меш [540]. Смола в хлоридной форме переводится в цитратную форму промыванием 50 мл 5%-ного раствора лимонной кислоты с последующим промыванием водой до полного отсутствия лимонной кислоты в промывном растворе. После этого смолу выгружают из колонки, высушивают сначала на воздухе, затем 1—2 часа при 100°С.

Для отделения циркония от Ba, Sr, Cr, Cd, Sb, Pb и Mo аликвотную часть исходного раствора, содержащего ~37 мг Zr, смешивали с 25 мл воды в колбе емкостью 50 мл и прибавляли столько лимонной кислоты, чтобы раствор был 5%-ным: pH довели до 2,7—3 при помощи 0,01 N раствора  $NH_4OH$  и 0,25 M раствора лимонной кислоты. Кислотность контролировали pH-метром. Раствор пропускали через колонку со смолой со скоростью 1 мл/мин, затем колонку промывали 100 мл воды, а цирконий элюировали 30 мл 0,25—2,0 N раствора  $HNO_3$  либо 300 мл 0,5—2,0 N раствора HCl. При этом цирконий вымывался количественно. Применение в качестве элюентов  $HClO_4$  или  $NH_4Cl$  не обеспечивало полного вымывания циркония. Ba, Sr, Pb, Cd и Cs не образуют анионных цитратных комплексов при pH 2,7—3, поэтому они легко отделялись от циркония. Практически отделяются от циркония все одно- и двухвалентные металлы, которые образуют цитратные комплексы только при pH 5,0; трех- и четырехвалентные металлы, взаимодействующие с цитрат-ионами, при pH 3,0 не отделяются количественно от циркония. Не полностью отделяются Sb, Th и U. Вместе с цирконием сорбируются молибдат и ванадат. Однако после вымывания циркония 300 мл 1 N раствора HCl колонку промывают водой, чтобы вымыть кислоту, а затем ванадат и молибдат элюируют 200 мл 10%-ного раствора  $Na_2CO_3$ . Аналогичное отделение можно осуществить при помощи комплексона III. Погрешность определения не превышает 4%.

*Анионообменное разделение Zr, Ti, Nb, Ta, W и Mo [334].* Метод основан на поглощении компонентов смеси анионитом I-8 и их последовательном элюировании солянокислыми растворами с добавкой аддендов.

Колонка длиной 15 см и диаметром 1,8 см заполняется 10 см слоем смолы с размером зерен 200—400 меш, предварительно промытой 50 мл 0,5 M раствора  $H_2C_2O_4$  в 1,5 M растворе HCl и соответствующим элюирующим раствором.

30—100 мл анализируемого раствора, 0,5 M по  $H_2C_2O_4$ , содержащего бисульфат, пропускают через колонку, которую затем промывают со скоростью 2—3 мл/мин 0,5 M раствором  $H_2C_2O_4$ , 1,5 M по HCl и 0,007 M по  $H_2O_2$ . В полученном элюате удаляют  $H_2C_2O_4$  выпариванием, осаждают элементы купферомом, переводят осадок в раствор и определяют титан (фотометрически в виде пероксидного комплекса) и цирконий (фотометрически хлораниловой кислотой). Пропускаям еще 550 мл элюирующего раствора того же состава вымывают Nb(V), который после нейтрализации элюата аммиаком осаждают таннином. Тантал вымывают 30 мл 0,5 M раствора  $H_2C_2O_4$  в 3 M HCl и определяют тем же методом, что и Nb. Для элюирования вольфрама используют 600 мл 0,1 M раствора лимонной кислоты в 4 M растворе HCl. Элюат выпаривают со смесью кислот  $HNO_3 + H_2SO_4$  и в остатке определяют W фотометрическим методом, применяя гидроксид. Затем вымывают молибден, пропуская 200 мл 1,9 M раствора  $NH_4Cl$ , 0,44 M по цитрату аммония. После разрушения цитрата молибден определяют фотометрически роданидным методом. Метод применен в анализе сталей.

*Отделение циркония от титана и других элементов методом катионообменной хроматографии.* Титан и цирконий не сорбируются анионитами из растворов 0,1—6 *N* HCl, в то время как в сравнительно разбавленных растворах HCl (0,1—1 *N*) цирконий полностью сорбируется на катионите [41]. Это указывает на то, что при данных условиях цирконий существует в растворе в виде положительно заряженных ионов. Сорбция титана из растворов в 0,1—1 *N* HCl невелика и не наблюдается из более кислых растворов. Различие сорбции титана и циркония в 1 *N* растворе HCl было использовано для разработки метода их разделения.

Колонку высотой 11 см, диаметром 0,5 см заполняют смолой КУ-2 в Н-форме, промывают 1 *N* раствором HCl и вносят в колонку анализируемый раствор в 1 *N* HCl, содержащий хлориды титана и циркония. Затем колонку промывают 1 *N* раствором HCl до полного извлечения титана, и цирконий элюируют 4 *N* раствором HCl. Удовлетворительное разделение титана и циркония наблюдается при отношении Ti : Zr от 1000 : 1 до 1 : 10 000. Значительно хуже разделяются элементы на катионите СБС: 4 *N* HCl элюирует Zr лишь на 80—85%, а для элюирования Ti требуется примерно в 2,5 раза больший объем 1 *N* HCl по сравнению с КУ-2. На катионите СБС может быть количественно отделен цирконий от железа и никеля, если предварительно цирконий перевести в комплексное соединение с карбонатом [5].

Аналогичный метод отделения небольших количеств циркония от больших количеств Ti, Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Fe<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn(IV), Hg<sup>2+</sup>, Be, Mg, Li, K, Rb, уранила и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> при помощи катионита был разработан Стреловым [765]. Метод основан на сорбировании катионов смолой AG 50 W × 8 и последовательном вымывании примесей 2 *N* раствором HCl, а циркония — 5 *M* раствором HCl. Набиванец [207] использовал различное состояние ионов титана и циркония в сульфатных растворах для разработки метода их разделения. Метод основан на поглощении циркония анионитом ЭДЭ-10П из 0,1 *N* раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В этих условиях Ti, а также V, Fe, Al, Cu, Co, Zn, Cd и Be проходят в фильтрат.

*Отделение магния от циркония методом ионного обмена.* Цирконий в форме оксалатных комплексных анионов не адсорбируется катионитом СБС, в то время как магний на нем задерживается [88].

Катионит СБС загружается в колонку, представляющую собой стеклянную трубку высотой 400 мм и диаметром 12—15 мм, снабженную стеклянным краном. В колонку загружают около 40 г смолы (размер зерна 1—2 мм) в Н-форме. После растворения просы в H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и выпаривания с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до появления белого дыма (для удаления фтора) аликвотную часть раствора нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до появления исчезающей муты. Затем прибавляют сухую шавелевую кислоту (1—1,5 г) до образования прозрачного раствора. Раствор пропускают через колонку со скоростью 5 мл/мин. Адсорбированный магний смывают 150 мл 26%-ного раствора соляной кислоты. В полученном растворе определяют магний титриметрическим или фотометрическим методами (в зависимости от количества). Ti, Al, Fe и Ca не мешают отделению магния; малые количества кальция остаются с магнием, но не мешают его определению.

*Отделение алюминия от циркония методом ионного обмена.* Метод отделения алюминия от циркония при помощи катионитов основан на зависимости обменной емкости катионитов от pH раство-

ра и величины заряда поглощаемых ионов [297]. Наибольшей поглощательной способностью по отношению к цирконию обладает катионит КУ-1 при максимальной кислотности 1,5 N HCl. Смола СБСР поглощает цирконий из 1,25 N HCl, а вофатит — из 0,75 N HCl. Алюминий поглощается из менее кислых растворов. Наибольшая разность в кислотности наблюдается для сульфогля, катионитов КУ-1 и МСФ-1. На сульфогле цирконий поглощается из 1 N HCl, а алюминий — из 0,25 N HCl. Если пропускать смесь 1 N солянокислых растворов солей алюминия и циркония через колонку с сульфоглем в Н-форме со скоростью 5 мл/мин, то цирконий полностью адсорбируется на смоле, а алюминий останется в растворе. Из смолы цирконий может быть выделен промыванием колонки соляной кислотой (1 : 4). Опыты производились только на искусственных смесях, влияние других элементов не учитывалось.

Предложен [460] метод разделения циркония и алюминия при помощи анионита дауэкс-1. Метод основан на различной адсорбционной способности фторидных комплексов циркония и алюминия на этой смоле. Если пропускать через колонку со смолы дауэкс-1 раствор циркония и алюминия в 0,6 M HCl и 0,8 M H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, то цирконий полностью адсорбируется на смоле, а алюминий переходит в фильтрат. Цирконий может быть вымыт 3 N раствором HCl. Вместе с алюминием в фильтрат перейдут и другие элементы, не образующие достаточно устойчивых фторидных комплексов. Поэтому перед определением алюминия производится отделение купфероном. Купферонаты железа и других элементов отделяют от алюминия экстракцией хлороформом.

*Отделение урана от циркония распределительно-хроматографическим экстрагированием.* Уран отделяют от циркония методом распределительно-хроматографического экстрагирования в силикагелевых колонках [193]. Этот метод состоит в сочетании двух процессов, осуществляемых в одной простой колонке: экстрагирования растворенного вещества из слоя неподвижного исходного раствора при помощи подвижного растворителя (эфира) и очистки экстракта в очистительном слое.

В колонку (рис. 5) загружают высотой 6 см зернистый силикагель, пропитанный 0,5 N раствором азотной кислоты и содержащим 800 г/л нитрата аммония. На каждые 3 см сухого силикагеля расходуют 1 мл раствора. Силикагель при этом, впитывая весь раствор, должен остаться сыпучим. Анализируемый раствор выпаривают в небольшом стакане до влажной пасты, прибавляют 1 мл раствора нитрата аммония (800 г/л) и всыпают такое количество силикагеля,

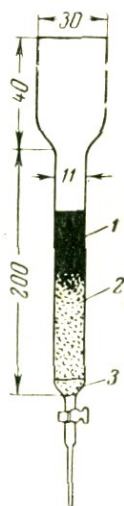


Рис. 5. Колонка для распределительно-хроматографического экстрагирования:

1 — разделительный слой; 2 — очистительный слой; 3 — стеклянная вата.

чтобы он, впитав весь раствор, также не потерял сыпучести. Пропитанный анализируемым раствором силикагель засыпают в колонку, экстрагируют нитрат уранила эфиром, предварительно приведенным в равновесие с насыщенным раствором нитрата аммония в 0,3—0,5 *N* азотной кислоте. Всего пропускают (порциями по 5—6 мл) около 50 мл эфира. Перед окончанием процедуры контролируют полноту экстракции урана люминесцентным методом.

В полученном растворе после удаления эфира определяют уран фотометрическим или титриметрическим методом.

*Отделение циркония от ниобия методом распределительной хроматографии.* Для отделения циркония от ниобия применен метод распределительной хроматографии с обращенными фазами [255], т. е. с неподвижной органической фазой. Метод как бы объединяет экстракционный и хроматографический методы и по четкости разделения превосходит каждый из них в отдельности.

В качестве неподвижной фазы был использован трибутилфосфат, сорбированный на силикагеле. Элюирующим агентом служила азотная кислота. Опыты проводились с радиоактивными  $Zr^{95}$  и  $Nb^{95}$  без носителей. В качестве сорбента

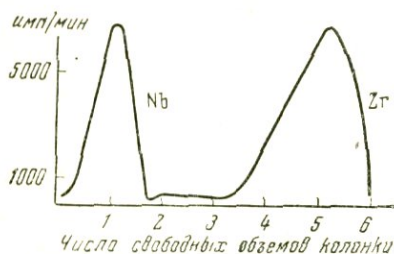


Рис. 6. Отделение Nb от Zr при помощи 4,6 *M* раствора  $HNO_3$ .

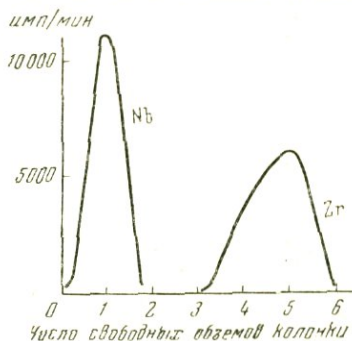


Рис. 7. Отделение Nb от Zr при помощи 4,6 *M* раствора  $HNO_3$  и 0,3%  $H_2O_2$ .

был взят силикагель с зернами диаметром  $\sim 0,08$  мм, специально подготовленный для сорбции органических веществ (ТБФ). Для этого силикагель обрабатывали диметилдихлорсианом, а потом сушили при  $100^\circ C$ . Полученный силикагель хорошо сорбировал органические жидкости (1 г силикагеля сорбировал  $\sim 0,6$  мл ТБФ). Для разделения Zr и Nb применяли колонки диаметром 0,5 см, содержащие 0,5 г силикагеля и 0,3 мл ТБФ; высота слоя сорбента 5 см. После наполнения силикагелем в колонку вводили ТБФ, насыщенный  $HNO_3$ . Колонку промывали раствором  $HNO_3$ , насыщенным ТБФ, до удаления воздуха. Испытуемый раствор (0,05—0,1 мл), содержащий активные изотопы, вводили в верхнюю часть колонки, а потом колонку промывали  $HNO_3$ , насыщенной ТБФ. Скорость вымывания  $\sim 0,12$  мл/мин  $см^2$ . Капли элюата собирали и выпаривали на подложках из специальной технической бумаги. Активность измеряли на торцовых счетчиках. Цирконий и ниобий разделяют при помощи 4,6 *M*  $HNO_3$ . Как видно из рис. 6, разделение происходит четко. Этим методом можно получить очень чистый ниобий; радиохимическая чистота циркония не будет превышать 98%. Применение более концентрированной  $HNO_3$  ухудшает разделение. Для лучшего разделения была использована способность ниобия взаимодействовать с  $H_2O_2$ . Лучшие результаты получают при использовании 0,1—0,3%  $H_2O_2$  и

4,6 М  $\text{HNO}_3$ . При такой концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  выходная кривая ниобия представляет высокий узкий пик. Кривая для циркония почти не перемещается, но делается более размытой и асимметричной (рис. 7). Это затруднение устраняется тем, что колонку промывают разбавленной  $\text{HNO}_3$  сразу же после появления ниобия.

Полученные данные позволили предложить распределительно-хроматографический метод разделения циркония и ниобия.

*Другие хроматографические методы разделения циркония и ниобия.* Краус и Мур [576] отделяли цирконий и протактиний от ниобия и тантала путем их сорбции на анионите дауэкс-1 в виде фторидных комплексов и элюирования смесью  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{F}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации. При вымывании смесью 9 М  $\text{HCl} - 0,004$  М  $\text{H}_2\text{F}_2$  десорбируются цирконий и протактиний, дальнейшее промывание колонки смесью 9 М  $\text{HCl}$  и 0,18 М  $\text{H}_2\text{F}_2$  приводит к вымыванию ниобия; тантал элюируется смесью 4 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 1 М раствора  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Этим методом можно легко отделить миллиграммовые количества циркония от других элементов.

Следы циркония отделяют от ниобия [575] на анионите дауэкс-1 с использованием в качестве элюэнта смесь 1 М  $\text{HCl}$  и 0,5 М  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Изучалась возможность отделения циркония от ниобия при помощи анионита дауэкс-2 [520]; ниобий вымывается из колонки с анионитом 1,5—4 N раствором  $\text{HCl}$ , а цирконий 6—7 М  $\text{HCl}$ .

Коркиш [563] предложил аналогичный метод сорбции фторидного комплекса циркония на сильноосновном анионите дауэкс-1 для отделения от  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sr}$  при определении циркония в сплавах.

Разработаны методы разделения циркония и протактиния в виде хлоридных комплексов на анионитах дауэкс-2 и амберлит IRA-400 [608] и дауэкс-1 [536].

Молнар и Тоц [641] разделяли торий, цирконий и ниобий на сильноосновном анионите Мукион РА (Венгрия).

В колонку с анионитом высотой 7,6 см, диаметром 0,8 см вводят 0,1—0,2 мл анализируемой смеси в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , содержащей 0,03 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем элюируют раствором такого же состава со скоростью 0,22 мл/см<sup>2</sup>·мин. Торий количественно извлекают 120 мл элюэнта. Разделение  $\text{Zr}$  и  $\text{Nb}$  производится вымыванием  $\text{Zr}$  1,2 М раствором  $\text{HCl}$ , а затем  $\text{Nb}$  — 4 М раствором  $\text{HCl}$ . Можно также ввести смесь  $\text{Th}$ ,  $\text{Zr}$  и  $\text{Nb}$  в колонку длиной 18 см и после удаления  $\text{Th}$  произвести элюирование 0,2 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом сначала вымывается  $\text{Zr}$ , а затем  $\text{Nb}$ . С использованием радиоизотопов  $\text{Th}^{231}$ ,  $\text{Zr}^{95}$  и  $\text{Nb}^{95}$  были определены в статических условиях коэффициенты распределения между сернокислым раствором (0,01 М) и анионитом Мукион РА. При концентрации элюэнта 0,05 М коэффициент распределения для  $\text{Nb}$  равен 3457, для  $\text{Zr}$  — 2640 и для  $\text{Th}$  — 97; с увеличением концентрации элемента и концентрации свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  величина  $K_p$  во всех случаях уменьшается.

*Разделение радиоактивных гафния и тантала методом анионо-обменной хроматографии.* При облучении тантала потоком быстрых нейтронов, наряду с радиоактивным  $\text{Ta}^{182}$ , образуется значительное количество радиоактивного  $\text{Hf}^{181}$  (41—44% от общей активности  $\text{Ta}$  и  $\text{Hf}$ ) по реакции  $\text{Ta}^{181}(n, p)\text{Hf}^{181}$  [659]. Применяемый для ядерно-физических исследований в качестве радиоактивного индикатора  $\text{Ta}^{182}$  также может содержать небольшие количества радиоак-

тивного изотопа  $\text{Hf}^{181}$ . Большая величина периода полураспада  $\text{Hf}^{181}$  (40 дней) и  $\text{Ta}^{182}$  (111,2 дня) не требует очень быстрых методов их разделения и позволяет использовать метод хроматографии. Метод, предложенный Руденко и Калинкиной [246], заключается в следующем.

В наполненную водой хроматографическую колонку из плексигласа вносят анионит марки 2Н-2Ф в хлоридной форме. Высота уплотненного слоя анионита составляет 100 см. После его промывания раствором 9 М  $\text{HCl}$  и 0,5 М  $\text{H}_2\text{F}_2$  в колонку вносят порцию анионита, адсорбировавшую в отдельном сосуде гафний

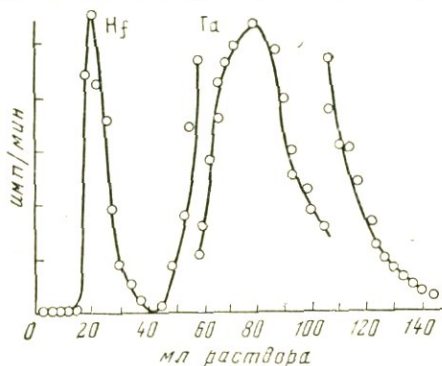


Рис. 8. Кривые вымывания Hf и Ta из колонки с анионитом 2Н-2Ф.

Для Ta кривая уменьшена в 4 раза.

и тантал из их раствора в смеси кислот указанных выше концентраций и промывают таким же раствором. Такой прием адсорбции гафния и тантала отдельной порцией анионита улучшает процесс их разделения. Десорбция гафния и тантала проводится тем же раствором — 0,5 М  $\text{H}_2\text{F}_2$  и 9 М  $\text{HCl}$ . Скорость вытекания раствора — 0,3 мл/см<sup>2</sup>·мин, что для данной колонки составляет ~0,06 мл в 1 мин. Выходящий из колонки раствор протекает через прямоугольную плексигласовую кювету емкостью 0,5 мл, помещенную под счетчиком  $\gamma$ -лучей. Гафний элюируется первым. Приведенные на рис. 8 данные относятся к разделению 150 мкг Hf и 20 мкг Ta. Продолжительность — 40—45 час. На таких колонках могут быть разделены и большие концентрации этих элементов.

*Разделение циркония и урана методом анионообменной хроматографии* [76]. Метод основан на поглощении циркония и урана анионитом ЭДЭ-10П в хлоридной форме и последующем избирательном извлечении урана раствором солянокислого гидроксил-амина, а циркония — раствором  $\text{HCl}$ .

Анализируемый раствор сульфатов Zr и U нейтрализуют аммиаком, вводят  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до концентрации 0,2—0,3 моль/л, разбавляют до 50 мл водой и пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку длиной 13 см, диаметром 1,3 см, заполненную анионитом ЭДЭ-10П; затем колонку промывают раствором гидроксил-амина до полного вымывания урана, а цирконий десорбируют 3 N раствором  $\text{HCl}$ . После этого цирконий определяют комплексометрическим методом, а уран — фотометрически перекисью водорода. Метод может быть применен для определения Zr и U в присутствии Fe, Th, Ti, рзэ.

Погрешность определения Zr составляет 3%, U — 7%.

## ВЫДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ

При получении металлического циркония методом электролиза расплавленного фтороцирконата калия небольшие количества калия загрязняют металл. Двуокись циркония, полученная после вскрытия сырья сплавлением с бифторидом калия, также содержит калий. Определение калия в таких материалах химическим путем в присутствии циркония довольно затруднительно. При химических методах отделения калия, как и вообще щелочных и щелочноземельных металлов, объемистые осадки гидроокиси циркония с большой адсорбционной способностью увлекают часть этих металлов, и отделение не будет количественным.

Для выделения калия из двуокиси циркония применяют метод высоковольтного электролиза [102]. Этот метод был применен для определения щелочных и щелочноземельных металлов в нерастворимых в воде окисях и гидроокисях [293, 505]. Ряд исследований по применению высоковольтного электролиза для очистки и анализа веществ выполнили Каргин и Матвеева [126].

Для выделения калия из двуокиси циркония может быть использована установка, состоящая из трехкамерного электролизатора типа Паули и выпрямителя тока типа ВВС-1 с контрольно-измерительными приборами (миллиамперметр и киловольтметр) или других схем, позволяющих подавать напряжение до 2000 в при силе тока до 300 ма.

Электролизатор (рис. 9) изготовляют из толстостенного стекла, кварца и плексигласа; он имеет три камеры. В боковые камеры вставлены платиновые

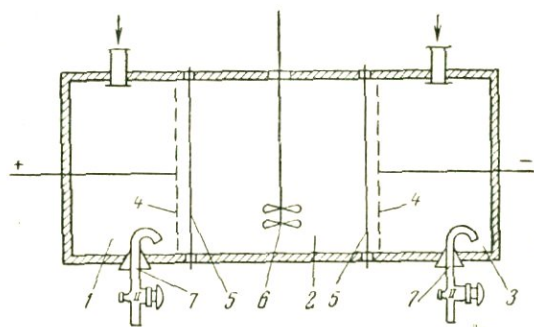


Рис. 9. Трехкамерный электролизатор:

1 — анодная камера; 2 — средняя камера; 3 — катодная камера; 4 — платиновый электрод; 5 — диафрагма на резиновой прокладке; 6 — мешалка; 7 — кран.

электроды (в виде сеток или пластинок), расстояние между которыми 6—8 см. Камеры отделены одна от другой диафрагмами из целлофана, укрепленными резиновыми прокладками. Прибор скреплен металлической оправой. Для проверки на герметичность в каждую камеру поочередно вливают воду. Для очистки электролизатор присоединяют к выпрямителю, а во все три камеры наливают дистиллированную воду так, чтобы она покрывала электроды и была везде на

одном уровне. Далее включают выпрямитель, через 3—5 мин. подают высокое напряжение, постепенно повышая его до 1500—1800 *в*, и отмечают изменение показаний миллиамперметра по мере очистки целлофана и воды. Затем в боковых камерах меняют воду, продолжают очистку воды, находящейся в средней камере, пока ток не снизится до 5—8 *ма* при напряжении 1500—1800 *в*, после чего сливают воду из боковых камер и вновь наполняют их чистой водой.

Для выделения калия из двуокиси циркония отбирают такую навеску, чтобы в ней содержалось не более 3 *мг* К. В этом случае ток не будет превышать 150 *ма*. Двуокись циркония смешивают с очищенной в электродиализаторе дистиллированной водой и загружают в среднюю камеру прибора в виде суспензии. При определении калия в металле или солях циркония пробы переводят в двуокись. Фтороцирконат калия переводят в сульфат выпариванием с серной кислотой, а сульфат прокаливают до двуокиси циркония. После загрузки пробы включают напряжение, регулируя его так, чтобы ток не превышал 150 *ма*. Напряжение постепенно повышают до 1500—1800 *в*, а очистку считают законченной, когда ток при максимальном напряжении упадет до 5—8 *ма*.

Не выключая напряжения (чтобы избежать обратной диффузии), в мерную колбу сливают катодную жидкость, содержащую калий. Затем сливают анодную жидкость, снова наполняют боковые камеры дистиллированной водой и при максимальном напряжении повторяют очистку. Катодную жидкость сливают в ту же колбу и выключают ток.

Обычно электролиз продолжается 30—40 мин. Вторая порция воды почти не содержит калия. В полученном растворе калий определяют методом пламенной фотометрии или осаждением тетрафенилборатом натрия [119].

## ОТДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

Цирконий можно отделить от многих элементов электролизом на ртутном катоде. Этот метод позволяет отделить малые количества циркония от больших количеств тяжелых металлов. При электролизе слабокислого раствора на ртутном катоде выделяются Fe, Ni, Co, Cr, Mo, Re, Cu, Zn, Ga, Ge, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ir, Pt, Mn, Hg, Tl, Bi и Pb. В растворе вместе с цирконием остаются Ti (IV), Th (IV), U (VI), W (VI), Al (III), Be (II), рзэ, щелочноземельные и щелочные металлы и др. В растворе с цирконием также останутся  $H_2SiO_3$ ,  $H_3BO_3$  и  $H_3PO_4$ . Некоторые металлы отделяются неполностью (As, Sb, Ru, Os и др.). Соединения селена и теллура восстанавливаются до элементарного состояния и отделяются фильтрованием. Электролиз может быть проведен в обычном электролизере.

Анализируемый раствор выпаривают до паров серной кислоты, а затем разбавляют водой с таким расчетом, чтобы в 50—100 *мл* содержалось 0,25—0,50 *мл* серной кислоты. В прибор наливают ртуть (200 *г*), вводят туда раствор и ведут электролиз при плотности тока 0,15 *а/см*<sup>2</sup>. Ртуть медленно перемешивают и электролиз ведут до отрицательной реакции на отделяемые элементы. По окончании электролиза раствор сливают, ртуть промывают водой, не прерывая тока. После этого анализируют раствор вместе с промывными водами [72].

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

До внедрения в аналитическую практику комплексонометрических методов титриметрические методы для определения циркония применялись редко. Ранее предложенные методы были косвенными и сводились к определению аниона кислоты после выделения из раствора циркония. Такие методы не находили широкого практического применения из-за малой селективности. Прямое оксидиметрическое титрование циркония невозможно, поскольку цирконий в растворе обладает одной устойчивой валентностью, но имеются косвенные оксидиметрические методы.

Из титриметрических методов следует отметить фторидный, нодатный, висмут-фосфатный, фосфатно-8-оксихинолиновый и селенитный. Первый из них — прямой, а остальные косвенные титриметрические методы. Значительный интерес представляют широко применяемые комплексонометрические методы определения циркония. Амперометрические методы определения циркония пока не получили большого распространения.

### ФТОРИДНЫЙ МЕТОД

Этот метод был предложен Успенской, Гульдиной и Зверьковой [280], позже доработан и уточнен другими авторами [348, 716]. Метод основан на том, что образующийся в сильно солянокислой среде с ализарином S фиолетовый цирконализариновый лак при титровании раствором фторида натрия разрушается и появляется желтая окраска, свойственная раствору ализарина S. Раствор фторида натрия стандартизируют по раствору с известным содержанием циркония. Образование и разрушение лака зависит от концентрации соляной кислоты в растворе. Чем больше в анализируемом растворе соляной кислоты, тем меньше расходуется на титрование раствора фторида натрия. Стандартизация раствора фторида натрия и титрование циркония нужно выполнять в одинаковых условиях. Метод применяется, когда не требуется большая точность.

## ИОДАТНЫЙ МЕТОД

Иодат циркония постоянного состава, полученный Черниковым и его сотрудниками (стр. 76), может быть использован для титриметрического определения малых количеств циркония благодаря высокой чувствительности. Полученное при осаждении циркония иодатом калия из азотнокислого раствора соединение  $2\text{Zr}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  растворяют в подкисленном растворе иодида калия, а выделившийся иод ( $9\text{JO}_3^- + 45\text{J}^- \rightarrow 27\text{J}_2$ ) оттитровывают тиосульфатом. Таким образом, одному атому циркония соответствует 27 г-экв иода, т. е. 1 мл 0,1 N раствора тиосульфата эквивалентен 0,3378 мг Zr. Метод применяют при определении циркония в рудах [301].

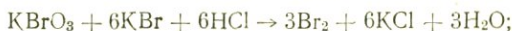
## ВИСМУТ-ФОСФАТНЫЙ МЕТОД

Метод основан на осаждении фосфата циркония измеренным объемом раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и титровании избытка  $\text{PO}_4^{3-}$  раствором перхлората висмута  $\text{BiOClO}_4$  в присутствии пропиленаминтиомочевини или насыщенного хлороформного раствора диаллилдитиокарбамингидразина [771]. Метод дает хорошие результаты при определении 50—100 мг Zr. Авторы приписывают осадку формулу  $5\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Однако его состав может меняться. Авторы считают, что осадок определенного состава получается при pH 1—3. Избыток осадителя оттитровывают без отделения осадка. Если присутствует титан, то вводят поправку при помощи эмпирического фактора (1 г  $\text{TiO}_2$  соответствует 1,4 г  $\text{ZrO}_2$ ). Примеси тория (до 0,3%) не мешают.

## ФОСФАТНО-8-ОКСИХИНОЛИНОВЫЙ МЕТОД

Этот метод сочетает в себе фосфатный метод выделения циркония и определение циркония 8-оксихинолином. Детально метод разработан Виноградовым и Шпинель [61].

Фосфатно-оксихинолиновый метод основан на растворении осадка фосфата циркония в щавелевой кислоте, осаждении циркония 8-оксихинолином из оксалатного раствора и титровании 8-оксихинолина бромид-броматной смесью:



1 г-экв Zr равен  $\frac{91,22}{16} = 5,7$ , т. е. 1 мл 0,01 N раствора  $\text{KBrO}_3$  соответствует 0,057 мг Zr.

При наличии титана фосфат осаждают в присутствии перекиси водорода; последнюю также прибавляют и к промывной жидкости. Торий не мешает, если фосфат циркония осаждают из 20%-ного (по объему) сернокислого раствора. Ниобий не осаждается, если при выделении 8-оксихинолината циркония прибавлять большой избыток аммиака. В этих условиях тантал образует белый осадок, нерастворимый в соляной кислоте, и поэтому не мешает дальнейшему определению циркония. Другие элементы (за исключением гафния) не осаждаются в виде фосфатов из сильно сернокислых растворов.

При отсутствии мешающих элементов возможно непосредственное осаждение циркония 8-оксихинолином и определение циркония взвешиванием 8-оксихинолината. Коэффициент пересчета 8-оксихинолината циркония на цирконий равен 0,1376.

Предварительное осаждение в виде фосфата циркония излишне в присутствии молибдена, вольфрама, ванадия. Цирконий можно осаждать органическими кислотами, например фениларсоновой. Метод применим для сплавов, содержащих цирконий, а также для циркониевых руд и полупродуктов.

### СЕЛЕНИТНЫЙ МЕТОД

Цирконий осаждают в виде селенита  $Zr(SeO_3)_2$ , затем осадок растворяют в смеси  $H_2SO_4$  и  $H_3F_2$ . Образующуюся селенистую кислоту титруют иодометрически [387]. Селен удерживают в растворе в виде коллоида прибавлением большого количества крахмала. Выделившийся иод титруют тиосульфатом. По другому варианту [347] титрование осуществляют в присутствии сероуглерода. Раствор тиосульфата стандартизируют по иодату или бромату калия.

### КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

**Условия титрования ионов циркония комплексом III.** Из комплексонов наибольшее практическое значение имеет этилендиаминотетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее двунариевая соль — комплексон III. В водном растворе комплексон III ( $Na_2H_2Y$ ) с ионами металлов  $Me^{2+}$ ,  $Me^{3+}$ ,  $Me^{4+}$  взаимодействует с образованием  $MeY^{2-}$ ,  $MeY^-$ ,  $MeY$  [729, 730, 810]. 1 г-моль комплексона III реагирует с 1 г-молем металла независимо от его валентности; при этом всегда выделяется два грамм-иона водорода. Связь между центральным ионом и комплексоном осуществляется не только через атомы кислорода, но и через атомы азота [314]. Прочность комплексов со многими металлами объясняется образованием нескольких связанных между собой устойчивых пятичленных колец [39, 728]. Гидролиз циркония и гафния даже при pH 9—10 может быть легко предотвращен добавлением комплексона III [644].

Большое значение комплексон III имеет для титриметрического определения циркония. Комплексон III образует с цирконием

устойчивый в кислой среде комплекс при отношении 1:1. Растворимое соединение  $ZrY$  может быть выделено; оно устойчиво в сильноокислых растворах. При  $pH$  2 даже  $1 \cdot 10^{-3}$   $M$  растворы комплексона III дают осадки в случае добавления соли циркония. При  $pH$  1—7, наряду с соединением  $ZrY$  (1:1), могут образоваться и другие растворимые и нерастворимые комплексные соединения циркония —  $Zr_3Y_2$ ,  $Zr_2Y$ ,  $Zr_3Y$  и т. д. [354]. При прямом титровании слабых кислот (pH 1—7) растворов циркония раствором комплексона III часто наблюдается помутнение раствора вследствие образования малорастворимого комплекса. Поэтому целесообразно определять цирконий не прямым титрованием, а титрованием избытка комплексона каким-либо титрантом в присутствии индикатора при подходящем pH.

При комплексометрическом титровании максимально достигаемая точность определяется величиной константы нестойкости образующегося комплекса и начальными концентрациями реагирующих веществ. До настоящего времени константа нестойкости комплекса  $ZrY$  еще точно не установлена. Морган и Юстус [644], сопоставляя комплекс циркония с комплексом меди, нашли для  $ZrY$  значение константы образования равным  $2,5 \cdot 10^{19}$ . Эта величина далека от истинной и явно занижена. Позже Фритц и Джонсон [462] показали, что комплексонат циркония значительно устойчивее соответствующего комплекса тория с  $pK = 23,2$  и даже железа с  $pK = 25,1$ ; по-видимому, значение  $pK$  для комплекса  $ZrY$  должно быть близко к 30.

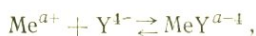
Таблица 10

Величины отрицательных логарифмов ( $pK$ ) констант нестойкости комплексонатов при  $20^\circ C$  и ионной силе  $\mu = 0,1$  в среде  $KNO_3$  или  $KCl$  [730]

Катион	Комплекс	$pK$	Катион	Комплекс	$pK$
$Na^+$	$NaY^{3-}$	1,66	$Cd^{2+}$	$CdY^{2-}$	16,46
$Li^+$	$LiY^{3-}$	2,79	$Zn^{2+}$	$ZnY^{2-}$	16,50
$Ag^+$	$AgY^{3-}$	7,20	$Pb^{2+}$	$PbY^{2-}$	18,04
$Ba^{2+}$	$BaY^{2-}$	7,76	$Y^{3+}$	$YY^-$	18,09
$Sr^{2+}$	$SrY^{2-}$	8,63	$Ni^{2+}$	$NiY^{2-}$	18,62
$Mg^{2+}$	$MgY^{2-}$	8,69	$VO^{2+}$	$VOY^{2-}$	18,77
$Ca^{2+}$	$CaY^{2-}$	10,96	$Cu^{2+}$	$CuY^{2-}$	18,80
$V^{2+}$	$VY^{2-}$	12,70	$Ga^{3+}$	$GaY^-$	20,30
$Mn^{2+}$	$MnY^{2-}$	14,04	$Hg^{2+}$	$HgY^{2-}$	21,80
$Fe^{2+}$	$FeY^{2-}$	14,33	$Sc^{3+}$	$ScY^-$	23,10
$La^{3+}$	$LaY^-$	15,50	$Th^{4+}$	$ThY$	23,20
$Ce^{3+}$	$CeY^-$	15,98	$In^{3+}$	$InY^-$	24,90
$Al^{3+}$	$AlY^-$	16,13	$Fe^{3+}$	$FeY^-$	25,10
$Co^{2+}$	$CoY^{2-}$	16,31	$V^{3+}$	$VY^-$	25,90

При выборе оптимальных условий комплексометрического титрования циркония и устранения помех со стороны других ионов следует учитывать константы нестойкости или  $pK$  констант нестойкости соответствующих комплексных соединений (табл. 10).

При титровании циркония к анализируемому раствору прибавляют в качестве индикатора какое-либо органическое соединение (эриохромцианин, арсеназо и др.), образующие с цирконием интенсивно окрашенное комплексное соединение, менее прочное, чем с комплексом III. После того как весь цирконий вступит в реакцию с комплексом III, произойдет изменение окраски вследствие разрушения окрашенного соединения циркония. По расчетам, приведенным Флашка [450], при ошибке титрования 0,1% и концентрации ионов металла около 0,01 М для выполнения комплексометрического титрования константа образования комплекса с титруемым металлом должна иметь минимальное значение  $10^8$ , в то время как для комплекса с индикатором — минимальное значение  $10^4$ . Таким образом, четкое изменение окраски индикатора при титровании циркония раствором комплексона III может быть достигнуто в том случае, если константа устойчивости соединения циркония с индикатором будет по крайней мере в  $10^4$  раз меньше константы устойчивости комплексоната циркония. Посторонние ионы не будут мешать титрованию циркония только в том случае, если константы образования их комплексонатов будут минимум в  $10^{10}$ — $10^8$  раз меньше константы образования комплекса циркония. Кажущаяся константа образования комплекса зависит от концентрации водородных ионов в растворе. Если процесс комплексообразования ионов металлов с  $H_4Y$  выразить уравнением



то при одной и той же общей концентрации  $H_4Y$  в растворе концентрация ионов  $Y^{4-}$ , необходимая для образования комплексного соединения с ионом металла, будет тем больше, чем выше рН раствора. Поэтому, чем устойчивее комплексное соединение  $MeY^{a-4}$ , тем при большей концентрации водородных ионов в растворе оно может образоваться. Цирконий выгодно отличается от всех других ионов тем, что он образует наиболее прочное соединение с комплексом III и может быть оттитрован в более кислых средах, чем другие ионы металлов. Поэтому очень немногие посторонние ионы мешают комплексометрическому титрованию циркония. Таким образом, комплексометрические методы определения циркония достаточно селективны.

Выведено [133, 193] уравнение для расчета максимальной концентрации водородных ионов в растворе, при которой ионы металла будут количественно (с ошибкой титрования  $\pm 0,01\%$ ) связаны в комплексное соединение  $MeY^{a-4}$  в случае прибавления эквивалентного количества комплексона III. В основу этого уравнения

положены общие количественные характеристики комплексометрического титрования [312, 313].

В табл. 11 приведены рассчитанные Моисеевым [193] нижние пределы значений рН для ряда комплексов, при которых еще возможно титрование того или иного иона металла комплексоном III с погрешностью  $\pm 0,1\%$ .

Таблица 11

Величина  $pH_{\text{мин}}$  для 99,9%-ного выхода  $MeY^{a-4}$

$C_0$  — концентрация металла

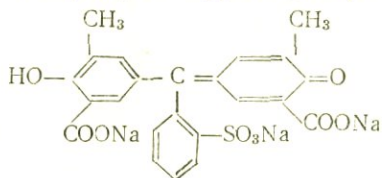
$MeY^{a-4}$	$pH_{\text{мин}}$		$MeY^{a-4}$	$pH_{\text{мин}}$	
	$C_0=1 \cdot 10^{-2} M$	$C_0=1 \cdot 10^{-3} M$		$C_0=1 \cdot 10^{-2} M$	$C_0=1 \cdot 10^{-3} M$
PuY	0,83	1,10	VOY <sup>2-</sup>	3,13	3,56
VY <sup>-</sup>	0,89	1,14	PbY <sup>2-</sup>	3,26	3,73
UY	0,96	1,17	ZnY <sup>2-</sup>	3,98	4,47
FeY <sup>-</sup>	1,10	1,35	CdY <sup>2-</sup>	4,00	4,50
InY <sup>-</sup>	1,13	1,39	CoY <sup>2-</sup>	4,10	4,57
ThY	1,57	1,86	AlY <sup>-</sup>	4,17	4,64
SnY	1,59	1,89	CeY <sup>-</sup>	4,23	4,75
GaY <sup>-</sup>	2,43	2,73	FeY <sup>2-</sup>	5,07	5,61
LuY <sup>-</sup>	2,57	2,96	MnY <sup>2-</sup>	5,22	5,77
LaY <sup>-</sup>	4,49	5,00	CaY <sup>2-</sup>	7,83	8,83
CuY <sup>2-</sup>	2,94	3,37	MgY <sup>2-</sup>	9,68	—
NiY <sup>2-</sup>	3,01	3,45	SrY <sup>2-</sup>	9,77	—

Для установления точки эквивалентности при прямом титровании ионов металлов комплексоном III используют металлохромные индикаторы. Большинство металлохромных индикаторов представляет многоосновные кислоты, а титруемые ионы металлов способны образовывать гидроксокомплексы. Поэтому максимальный выход продуктов взаимодействия ионов металлов с этими индикаторами наблюдается при строго определенных значениях рН. Если титрование проводить при рН максимального выхода окрашенного комплекса, то можно достигнуть контрастного изменения окраски индикатора точно в точке эквивалентности. При титровании циркония и других элементов в качестве индикаторов применяют ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий и т. д. Эти индикаторы, предложенные главным образом Кербелем с сотрудниками [560, 562], а позже и другими авторами, образуют с катионами ряда металлов окрашенные внутрикомплексные соединения и позволяют с большой точностью и избирательностью титровать цирконий комплексоном III в кислой среде. Особенно эффективным индикатором оказался ксиленоловый оранжевый.

Комплексометрические методы определения циркония и гафния можно разделить на две группы: 1) методы, основанные на

прямом титровании циркония раствором комплексона III в присутствии металлохромного индикатора, и 2) методы, основанные на обратном титровании избытка комплексона III раствором какой-либо соли.

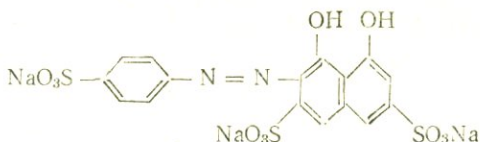
**Прямое титрование комплексонам III.** *Титрование в присутствии эриохромцианина.* В методе, разработанном Фритцем и Фулда [463], в качестве индикатора используется эриохромцианин (натриевая соль диметилсульфооксифуксондикарбоновой кислоты):



Титрование идет при pH 1,3—1,5. Реакция протекает строго стехиометрически в отношении 1:1.

К анализируемому раствору, содержащему 0,003—0,005 моль/л Zr, прибавляют 2—3 капли 0,4%-ного водного раствора эриохромцианина и титруют 0,05 M раствором комплексона III до исчезновения розовой окраски. Железо (III) восстанавливают металлическим цинком, затем титруют цирконий в атмосфере азота. Мешают Ag, Cu, Sn, Sb, Ti и Th, фосфаты, сульфаты и фториды, а также молибдаты и вольфраматы.

*Титрование в присутствии натриевой соли 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновой кислоты (SPADNS)*

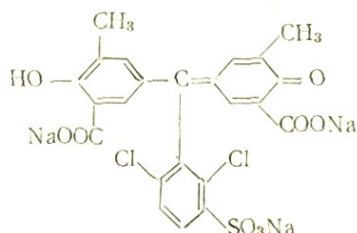


Реагент предложен Бенерджи как индикатор для комплексометрического титрования циркония [338, 339, 341]. Он хорошо растворяется в воде и имеет в кислых растворах красную окраску, а в присутствии ионов циркония окраска переходит в пурпурно-розовую. Титрование комплексонам III ведут при pH 1,5—2,5 и комнатной температуре. При более высокой температуре вследствие гидролиза разрушается окрашенное соединение циркония с индикатором. При титровании прибавляют 2 капли 0,4%-ного водного раствора индикатора.

Раствор, содержащий 8—36 мг Zr, доводят до pH 2—2,2 и разбавляют 0,01 N раствором HCl до 50 мл. Прибавляют 2 капли раствора индикатора и титруют при энергичном перемешивании 0,05 M раствором комплексона III до перехода первоначальной пурпурно-розовой окраски в оранжево-красную. Переход окраски в точке эквивалентности очень четкий. Метод применим для определения циркония в уране. Не мешают Ce, La, Hg, Pb, Ni, Co, V. Мешают Fe, Al, Zn, Ti и другие катионы, а также сульфаты, вольфраматы, молибдаты и т. д. Трехвалентное железо восстанавливают аскорбиновой кислотой. Однако Fe<sup>2+</sup> при отношении Fe<sup>2+</sup>: Zr = 2 : 1 также мешает (исчезает окраска индикатора).

Для прямого титрования циркония комплексом был использован близкий по свойствам индикатор 2-(4-сульфонафтил-азо)-1,8-диокси-2'-нитрозо-нафталин-3,6-дисульфокислота [410]. Анализируемый раствор, содержащий  $Zr(NO_3)_4$ , разбавляют водой до 25 мл, прибавляют 0,01 *N* раствор NaOH или HCl до pH 2—2,4, вводят 1 мл 0,05%-ного раствора индикатора и титруют 0,02 *M* раствором комплексона III до перехода красно-коричневой окраски в желтую. Мешают Fe, Th, Ce, Sn, Al,  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , щелочноземельные элементы и большие количества Cu и Ag. Трехвалентное железо восстанавливают аскорбиновой кислотой.

*Титрование в присутствии хромазуrola S.* Хромазуrol S (натриевая соль 2,6-дихлордиметилсульфоксифуксондикарбоновой кислоты)



был предложен как индикатор для комплексометрического определения циркония [654], а также Al, Fe и Cu. Он образует с катионами интенсивно окрашенные соединения. Сам реагент в кислом растворе (pH 1—4) имеет оранжево-красную окраску, а соединение с цирконием в кислой среде (pH 2)—фиолетово-красную. Однако переход окраски в оранжевую при титровании не очень отчетлив.

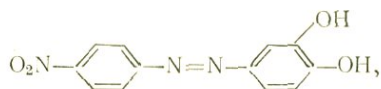
*Титрование в присутствии солохром фиолетового R.* Солохром фиолетовый R (1-(3-окси-1-нафтилазо)-2-оксibenзол-5-сульфокислота) был предложен как индикатор для прямого титрования циркония [566]. Титрование проводят в 1 *N* растворе HCl, нагретом до кипения.

Анализируемый раствор (около 50 мл), содержащий 1—50 мг Zr в 1 *N* HCl, нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин., прибавляют по каплям 0,1%-ный раствор  $SnCl_2$  до полного восстановления  $Fe^{3+}$ , а затем вводят 0,1%-ный раствор солохром фиолетового R, по 0,5 мл на каждые 10 мл раствора, и нагревают раствор 1 мин. В присутствии ионов  $F^-$  прибавляют несколько миллилитров раствора  $ThCl_4$  с 25 мг/мл Th в 1 *N* растворе HCl и снова нагревают 1 мин. Горячий раствор титруют 0,01 или 0,001 *M* раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в желто-оранжевую. При определении 1—50 мг Zr погрешность составляет 1—0,1%. Мешают  $Fe^{3+}$ , Sn (II), V (V), Mo, W, Ti, фосфаты, фториды, большие количества сульфатов и нитратов, большие количества Cu, Co и Ni (своей окраской).

Для прямого комплексометрического титрования циркония и гафния применим другой индикатор этой группы — солохром черный 6BN [564].

*Титрование в присутствии *p*-нитробензолазопирокатехина.*  
 Почти все применяемые в прямых методах индикаторы образуют с ионами циркония окрашенные соединения при сравнительно низких рН 1—5 (за исключением солохром фиолетового), когда возможен гидролиз циркония, вследствие чего переход окраски индикатора в точке эквивалентности становится неконтрастным. Кроме того, титрование при низких кислотностях недостаточно селективно для циркония.

Метод, разработанный Полуэктовым с сотрудниками [232], выгодно отличается от методов, описанных выше, тем, что титрование ведется в сильнокислой среде (2 *N* HCl). В этих условиях цирконий с комплексом III образует устойчивое соединение, в то время как другие элементы не взаимодействуют с ним. Поэтому указанный метод более широко применим, чем другие прямые комплексометрические методы. В качестве индикатора применяют *p*-нитробензолазопирокатехин



желтые растворы которого дают с цирконием малиново-розовое окрашивание.

К аликвотной части раствора (10 мл) прибавляют соляную кислоту до 2 *N* концентрации (концентрация HCl может изменяться от 1,5 до 2,2 *N*), нагревают в колбе емкостью 50 мл до кипения, добавляют около 0,2 мл 0,02%-ного этанольного раствора индикатора и титруют из микробюретки 0,05 *M* раствором комплекса III до перехода малиново-розовой окраски в желтую. К концу титрования раствор снова нагревают до кипения, добавляют еще 1—2 капли индикатора, причем обычно снова появляется окраска, и дотитровывают раствором комплекса III до желтой окраски.

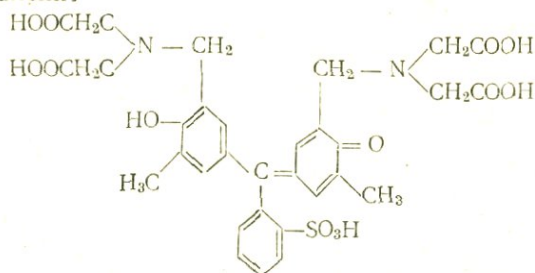
В 10 мл раствора можно титровать от 0,5 до 40 мг Zr. Большие количества циркония можно титровать при увеличенном объеме раствора. Необходимо раствор соли циркония предварительно выпаривать досуха на водяной бане с конц. HCl.

Не мешают Th<sup>4+</sup>, Ti (IV), Fe<sup>2+</sup>, Sn(IV), Mo (VI), Nb (V), Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sb (III), Bi (III), Cu (II), Ni (II), Ge (IV), рзэ, Hg (II) и другие элементы в количествах, равных количеству циркония. Мешает, разрушая индикатор, Fe<sup>3+</sup>. Его восстанавливают гидросиламином при кипячении. Мешают тантал и вольфрам, так как образующиеся осадки адсорбируют соединения циркония с индикатором. Сильные окислители и восстановители разрушают индикатор; поэтому в растворе недопустимо присутствие ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Также мешают щавелевая, фтористоводородная и другие кислоты. Хотя авторы указывают, что 10—20 мг SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не влияют на результаты титрования, практически всегда приходится их отделять. Для этого аликвотную часть раствора отбирают в центрифужную пробирку и на холоду осаждают цирконий аммиаком. Осадок отделяют центрифугированием и промывают несколько раз 2%-ным раствором хлорида аммония, к которому добавлено несколько капель аммиака. Промывание также ведут при центрифугировании осадка. Промытый осадок в пробирке растворяют в нужном количестве соляной кислоты и далее поступают, как описано выше.

Раствор комплекса III стандартизируют по раствору соли циркония. Аналогично титруется и гафний. Количество гафния должно быть учтено при стандартизации и титровании пробы. Описан синтез *p*-нитробензолазопирокатехина [232, 807].

*Титрование в присутствии эриохром черного Т.* Горюшина и Романова [78] несколько усовершенствовали метод Полуэктова, применив в качестве индикатора более доступный эриохром черный Т (смесь эриохром черного с NaCl в отношении 1:50). Обычно этот индикатор применяли при титровании комплексом III в щелочной среде. Однако авторы показали, что наблюдается весьма четкий переход окраски при титровании комплексом в 1,5—2,0 *N* кислой среде, причем можно пользоваться разбавленными растворами комплексона III (0,01 и 0,02 *M*), а следовательно, проводить определение циркония в широком интервале его концентраций. Титрованию в присутствии эриохром черного Т, в отличие от других индикаторов, не мешают большие количества сульфатов (~200 мг SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Аналогично эриохром черному Т в качестве индикатора может быть использована карминовая кислота.

*Титрование в присутствии ксиленолового оранжевого.* Ксиленоловый оранжевый [3,3-бис-ди(карбоксиметил)аминометил-*o*-крезолсульффталин]



получают конденсацией крезолового красного с формальдегидом и иминоднуксусной кислотой. В кислых растворах ксиленоловый оранжевый образует с катионами соединения, окрашенные в красный или фиолетово-красный цвет. Сам ксиленоловый оранжевый в кислых растворах (до pH 5—6) окрашен в лимонно-желтый цвет. Переходы окраски при титровании в присутствии ксиленолового оранжевого очень резки; поэтому он превосходит все до сих пор предложенные индикаторы [238]. В кислых растворах в присутствии ксиленолового оранжевого титруются Bi, Th, Sc, Pb, Zn, La, Cd, Hg. Кербель и Пршбил [561] разработали методику определения циркония титрованием в 1 *M* азотнокислом растворе. Однако при проверке выяснилось, что в этих условиях переход окраски индикатора происходит медленно и результаты для циркония получаются заниженными [635].

Метод определения циркония в сплавах, окислах и технических солях разработали Клыгин и Коляда [132]. Титруют цирконий раствором комплексона III в среде 0,5 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрации 8 · 10<sup>-2</sup> *M* сульфата натрия при 80—90° С. Внутренним индикатором служит ксиленоловый оранжевый. Наблюдается отчетливый переход окраски из малиновой в желтую при строго стехиометрическом от-

ношении 1:1. Концентрация серной кислоты и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  при титровании циркония комплексом в присутствии ксиленолового оранжевого сказывается на контрастности перехода окраски индикатора в точке эквивалентности. Отчетливое изменение окраски будет наблюдаться при той концентрации серной кислоты, при которой имеет место максимальная оптическая плотность соединения ксиленолового оранжевого с цирконием. Оптическая плотность достигает максимума в  $0,25 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  (рис. 10), а затем постепенно уменьшается с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Таким образом, этот индикатор может быть использован в среде  $0,1\text{—}0,6 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ . Практически любые количества ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (до  $5 \text{ г Na}_2\text{SO}_4$ ) не влияют на результаты. Метод позволяет определять от  $1,5$  до  $20 \text{ мг Zr}$  в присутствии  $200 \text{ мг U}$ ,  $200 \text{ мг Al}$  и  $5 \text{ мг Fe(III)}$ . Не мешают до  $10 \text{ мг}$  ионов, образующих комплексонаты с  $pK$  не более  $25$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ); до  $50 \text{ мг}$  ионов, образующих комплексонаты с  $pK$   $25\text{—}18$  ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ); практически в любых количествах

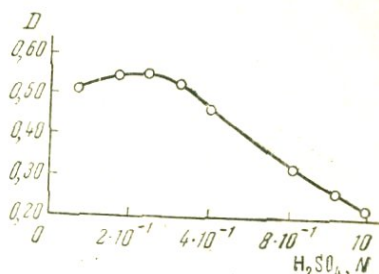


Рис. 10. Оптическая плотность комплекса циркония с ксиленоловым оранжевым в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Концентрации:  $8,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{Zr}$ ;  
 $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л ксиленолового оранжевого;  
 $l=1,0 \text{ см}$ ,  $\lambda=536 \text{ мкм}$

ионов с  $pK$  комплексонатов менее  $17$ . Не мешают  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Мешают  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Метод применим для определения циркония в сплавах, окислах и технических солях.

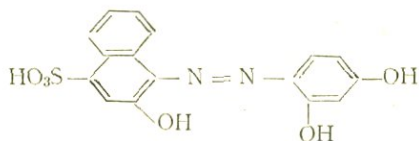
$1,0\text{—}1,5 \text{ г}$  сплава циркония с алюминием растворяют в  $30\text{—}35 \text{ мл HCl}$  (пл. 1,19) с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$  и последующим упариванием раствора до  $20 \text{ мл}$ . Раствор переносят в мерную колбу емкостью  $100 \text{ мл}$ , разбавляют водой до метки и перемешивают. При анализе сплавов циркония с ураном, технических фторидов и оксидов циркония  $0,1\text{—}1,0 \text{ г}$  сплава помещают в фарфоровую или платиновую чашку, добавляют  $3\text{—}5 \text{ г}$  бисульфата натрия, несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сплавляют в муфельной печи при  $600\text{—}800^\circ \text{C}$  до получения прозрачного расплава, добавляя в процессе плавления, если необходимо, еще несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Плав выщелачивают горячей водой, переводят в мерную колбу емкостью  $100 \text{ мл}$ , разбавляют водой до метки и перемешивают. В коническую колбу емкостью  $250 \text{ мл}$  отбирают аликвотную часть раствора, содержащую  $2\text{—}20 \text{ мг Zr}$ , приливают  $50 \text{ мл 1 N H}_2\text{SO}_4$  и добавляют  $1,5 \text{ г}$  сульфата натрия. Раствор нагревают до кипения и кипятят  $5\text{—}10 \text{ мин.}$ , затем прибавляют  $80 \text{ мл}$  воды, нагревают до кипения, вводят  $1,0 \text{ мл 0,05\%}$ -ного водного раствора ксиленолового оранжевого и титруют  $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  раствором комплексона III до перехода окраски из малиновой в чисто желтую.  $1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  раствора комплексона III соответствуют  $0,9122 \text{ мг Zr}$ . Чувствительность метода  $1 \text{ мг Zr}$ . Относительная погрешность при определении  $2 \text{ мг}$  составляет  $\pm 1,8\%$ , а для  $15\text{—}20 \text{ мг}$  —  $\pm 0,2\%$ . Продолжительность определения после разложения материала  $15\text{—}20 \text{ мин.}$

Основным недостатком метода, как и всех других прямых методов титрования циркония комплексом с внутренними индикато-

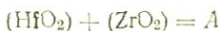
рампи, является нечеткий переход окраски в точке эквивалентности. Более эффективно применение ксиленолового оранжевого как индикатора при обратном титровании избытка комплексона III раствором какой-либо соли.

Метод прямого титрования циркония комплексонам III в присутствии ксиленолового оранжевого Лукьянов и Князева [186] применили для определения циркония в медноциркониевых сплавах. Медь маскируют тиомочевинной. Методика сводится к растворению сплава в азотной и серной кислотах, добавлению тиомочевины и прямому титрованию циркония раствором комплексона III в присутствии ксиленолового оранжевого, как описано выше. Методика может быть применена к анализу медноциркониевых лигатур, содержащих 1—5% Zr, а также к другим медным сплавам, содержащим помимо циркония небольшие количества Cd, Cr, Ni, Pb, Mn и Al.

*Титрование в присутствии сульфонафтализорезорцина.* Комплексометрический метод определения гафния в смеси с цирконием разработали Кононенко и Полуэктов [142]. Он основан на определении гафния в смеси с цирконием по весу суммы окислов и количеству комплексона III, расходуемого на титрование  $Zr + Hf$ . Титрование проводится в присутствии сульфонафтализорезорцина (4-сульфо-2-оксинафталин<1-азо-4>1,3-диоксибензола)



Титрование ведут до перехода окраски из малиновой в кирпично-красную. Посторонние ионы мешают меньше. Титрование возможно в присутствии до 200—250 мг  $SO_4^{2-}$  и до 100 мг Sn(II) и Sn(IV). Это позволяет определять гафний в присутствии  $Fe^{3+}$  после его восстановления двуххлористым оловом. В условиях титрования гафний и цирконий взаимодействуют с комплексонам III в отношении 1:1. Расчет ведут, исходя из веса суммы окислов



и расхода раствора комплексона III на их титрование

$$\frac{(HfO_2)}{210,6} + \frac{(ZrO_2)}{123,22} = a \cdot K \cdot M,$$

где  $a$  — расход комплексона на титрование,  $мл$ ;  $K$  — коэффициент, учитывающий разбавление;  $M$  — молярность раствора комплексона III; 210,6 и 123,22 — молекулярные веса окислов гафния и циркония.

Содержание этих окислов равно

$$\frac{0,00812 A - a \cdot K \cdot M}{0,00336} = \text{мг HfO}_2;$$

$$\frac{a \cdot K \cdot M - 0,00476 A}{0,00336} = \text{мг ZrO}_2.$$

Метод дает возможность определить гафний в смеси окислов циркония и гафния за 1,5—2 час.

Навеску анализируемого материала (5—100 мг) помещают в платиновую чашку, смачивают водой и растворяют в 2—3 мл HCl. Раствор выпаривают с добавлением 3 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) на электроплитке, покрытой асбестом, до прекращения выделения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Добавляют 5—10 мл воды и снова выпаривают досуха, не доводя раствор до кипения; выпаривание с водой повторяют. Затем сухой остаток растворяют в 10—15 мл 2 N HCl при нагревании, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл в зависимости от навески. Чашку споласкивают HCl несколько раз, присоединяя промывную жидкость к раствору в колбе, и разбавляют той же кислотой до метки. После перемешивания отбирают 10 мл раствора, добавляют 40 мл 2N HCl, нагревают до кипения и титруют комплексом III в присутствии сульфонафталязорезорцина (0,1% -ный водный раствор). Сумму циркония и гафния выделяют из другой аликвотной части осаждением фениларсоновой кислотой и прокаливанием полученных фениларсоноватов при 1000° С. Количество гафния в смеси с цирконием может быть найдено с удовлетворительной точностью. Метод применим для определения от 2,5 до 98% HfO<sub>2</sub>. Аналогичный метод определения гафния в смеси с цирконием по весу суммы окислов и количеству комплекса III, расходемого на титрование суммы циркония и гафния, был ранее предложен Оттендорфером [667] с той лишь разницей, что комплексометрическое определение суммы циркония и гафния проводили обратным титрованием избытка комплекса солью тория.

**Обратное титрование избытка комплекса III.** Непрямые комплексометрические методы основаны на прибавлении к анализируемому раствору точно отмеренного количества титрованного (обычно 0,05 M) раствора комплекса III и оттитровывании избытка раствором какой-либо соли с внутренним индикатором. Чаще всего для такого титрования применяют соли висмута, тория или железа, которые образуют устойчивые комплексы с комплексом III в кислых растворах, обычно при pH 2—3, а иногда и в более кислых (0,3—0,5 N) средах.

При оттитровывании избытка комплекса III наблюдается четкий, контрастный переход окраски индикатора в точке эквивалентности. Можно добавить избыток комплекса III в кислый (~2 N HCl) раствор, а затем уже регулировать кислотность до нужного pH. Таким приемом исключается образование малорастворимых комплексонатов циркония (см. стр. 110) и предотвращается гидролиз циркония.

Поэтому методы обратного титрования в настоящее время применяются все более широко.

*Титрование избытка комплекса III раствором соли трехвалентного железа.* При определении циркония в сульфатных растворах для титрования избытка комплекса III может быть применен раствор соли трехвалентного железа. В качестве индикаторов пригодны

салициловая кислота [627, 775], двунариевая соль пирокатехин-3,5-дисульфоновой кислоты [614] и бензогидроксамовая кислота [627]. В присутствии салициловой кислоты титрование ведут при рН 6. Точку эквивалентности трудно заметить визуально (переход окраски от коричневой к желтой), поэтому конечную точку титрования устанавливают фотометрически. При определении циркония в сплавах с ураном Милнер и Фенна [636] предварительно выделяли цирконий осаждением миндальной кислотой.

В качестве индикатора для титрования избытка комплексона III раствором  $\text{Fe}^{3+}$  применяли 2-окси-3-нафтойную кислоту [671].

К раствору, содержащему 5—10 мг Zr, прибавляют 0,1 М раствор комплексона III с некоторым избытком, вводят разбавленный раствор аммиака до рН 6, кипятят 1 мин., охлаждают до 30—35° С, прибавляют ацетатную буферную смесь до рН 4, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 1 мл 2%-ного раствора 2-окси-3-нафтойной кислоты, затем титруют избыток комплексона III 0,1 М раствором  $\text{FeCl}_3$  до появления зеленоватой или синей окраски. Многие элементы мешают.

При определении циркония в сплавах с ниобием и танталом [628] последние мешают титрованию избытка комплексона III раствором  $\text{Fe}^{3+}$  (рН 5,6), поэтому большую часть ниобия и тантала предварительно отделяют экстракцией метилизобутилкетонем из раствора 10 М  $\text{H}_2\text{F}_2$  и 6 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Коэффициенты распределения для тантала, ниобия и циркония в этих условиях соответственно составляют 250, 67 и  $2,5 \cdot 10^{-2}$ .

*Титрование избытка комплексона III раствором соли тория.*

При определении циркония в некоторых сплавах, а также в рудах и концентратах титруют избыток комплексона III раствором соли тория в присутствии арсената (уранона) или ксиленолового оранжевого при рН 2,3—2,5 [185]. Прибавляют избыток комплексона III к сильноокислому (2 N HCl) кипящему раствору соли циркония. После осаждения циркония аммиаком или щелочью и растворения гидроокиси в 2 N HCl не мешают Zn, Cu, Al,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  (до 500 мг), Ni, Co, Mn,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  (до 200 мг),  $\text{Fe}^{3+}$  (до 5 мг), Ti (в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  до 15 мг). Мешают во всех случаях торий и висмут, фтористоводородная, щавелевая, винная, лимонная и другие органические кислоты.

Если в анализируемом материале содержатся Zn, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , Sn,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , то поступают следующим образом. Навеску анализируемого материала (0,1—0,2 г), в зависимости от содержания циркония, сплавляют в платиновой чашке с 1—3 г бифторида калия в муфеле до получения прозрачного плава. По охлаждении добавляют к плаву 15—20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и упаривают на песчаной бане до обильного выделения паров серной кислоты. Сернистый раствор переносят из чашки в стакан емкостью 300 мл, к раствору прибавляют 20%-ный раствор едкого натра до полного осаждения гидроокиси циркония и еще избыток в 5—10 мл. Объем раствора с осадком должен быть не менее 200 мл. Осадок отфильтровывают через неплотный фильтр (белая лента) и промывают 6—8 раз 5%-ным раствором едкого натра. Промытый осадок смывают с фильтра горячим 2 N раствором соляной кислоты в стакан, в котором производилось осаждение, и нагревают до полного растворения осадка (объем раствора не должен превышать

100 мл). Кипятят раствор 2—3 мин., добавляют аскорбиновую кислоту для восстановления  $Fe^{3+}$ , а к кипящему раствору приливают пипеткой 0,05 M раствор комплексона III, кипятят 2—3 мин., охлаждают до комнатной температуры, затем добавляют 1—2 капли 1%-ного этанольного раствора  $\alpha$ -динитрофенола. Раствор нейтрализуют аммиаком до появления ярко-желтой окраски, далее осторожно, по каплям, вводят соляную кислоту (1 : 2) до исчезновения окраски (рН 2,3—2,4). Добавляют 6—8 капель 0,1%-ного водного раствора арсената I (или 2—3 капли 0,5%-ного раствора ксиленолового оранжевого) и оттитровывают избыток комплексона III раствором нитрата тория до перехода ярко-розовой окраски в сине-фиолетовую.

В присутствии Zn, Cr, Cu, Co, Ni, Ti (не более 15 мг) и  $PO_4^{3-}$  цирконий осаждают аммиаком. В этом случае к исходному сернокислому раствору добавляют 1,5—3 мл 30%-ной  $H_2O_2$  и (на холоду) 25%-ный раствор аммиака до полного осаждения гидрата окиси циркония, сверх того — еще 3—5 мл (объем раствора не менее 250 мл). Отфильтровывают осадок гидроокиси через неплотный фильтр (белая лента) и промывают 6—8 раз холодным 2%-ным раствором  $NH_4Cl$  с добавкой небольшого количества аммиака и  $H_2O_2$ . Осадок смывают с фильтра горячим 2 M раствором соляной кислоты в стакан, в котором проводили осаждение. Далее поступают, как описано выше.

Погрешность метода не превышает  $\pm 0,6\%$ . Метод нашел практическое применение для анализа руд, концентратов, медноциркониевых лигатур, содержащих от 2 до 40% Zr.

#### *Титрование избытка комплексона III раствором соли висмута.*

При титровании избытка комплексона раствором соли висмута наиболее эффективный индикатор — ксиленоловый оранжевый. В точке эквивалентности наблюдается резкий переход окраски от желтой к ярко-красной, поэтому указанный метод имеет значительные преимущества перед другими методами титрования избытка комплексона III. В одном из вариантов [547] избыток комплексона III прибавляют к раствору нитрата или перхлората циркония при рН 1—2, затем титруют раствором нитрата висмута. Однако Милнер и Эдвардс [634] показали, что лучшие результаты получаются, если сначала прибавлять избыток комплексона III к кислому анализируемому раствору, а затем доводить рН до 1—3. Определению мешают ионы  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , а также  $Cl^-$  (вследствие возможного осаждения  $BiOCl$ ).

Титрование в присутствии ксиленолового оранжевого может быть выполнено и в более кислых растворах (0,3—0,5 M). В этом случае ионы  $SO_4^{2-}$  не мешают.

При титровании раствором соли висмута индикаторами могут служить тиомочевина [462] или иодид калия [631]. В присутствии тиомочевины титрование ведут при рН 2. Иодид калия применяют при рН 1—5. При титровании избытка комплексона III раствором нитрата висмута в первую очередь будут мешать те элементы, которые образуют комплексонаты с константами устойчивости, близкими к константе комплексообразования циркония. Мешают более 10 мг  $Fe^{3+}$  ( $pK \sim 25$ ) и Th ( $pK$  23,2), а также большие количества Mo, Co, Ni, In, Sc и других элементов ( $pK$  18—25). Практически не влияют любые количества элементов, образующих комплексонаты с  $pK$  меньше 17 ( $Ce^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и др.). Комплекс-

сонат алюминия имеет  $pK \sim 16$ , но это соединение при титровании избытка комплексона III солью висмута разрушается довольно медленно, поэтому в присутствии больших количеств алюминия (более 10 мг) переход окраски индикатора неотчетлив. Титрованию мешают сильно окрашенные ионы. Мешают окислители и восстановители, разрушая индикатор. При титровании избытка комплексона III солью висмута в присутствии тиомочевины прибавлением винной кислоты устраняют влияние небольших количеств ниобия и тантала [462]. Влияние тория и титана несколько уменьшается введением ионов  $SO_4^{2-}$  после прибавления избытка комплексона III к соли циркония. Ионы  $Fe^{3+}$  восстанавливают до  $Fe^{2+}$  аскорбиновой кислотой. При титровании солью висмута в присутствии иодида калия мешающее действие ионов  $F^-$  устраняют прибавлением соли бериллия. Для отделения циркония от ряда элементов, мешающих его определению ( $Fe^{3+}$ ,  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Mo$  и др.), Милнер и Бейкон [631] предложили осаждать цирконий в виде фтороцирконата бария.

Разработан метод определения циркония в сплавах на основе ниобия и урана [89, 631]. В условиях титрования ( $pH \sim 3$ ) ниобий гидролизует и мешает определению циркония, а уран в больших количествах препятствует определению вследствие своей интенсивной окраски. Цирконий отделяют от ниобия и урана в виде фтороцирконата бария. Наиболее полно фтороцирконат бария осаждается из раствора, содержащего до 15 вес. %  $HNO_3$  и около 4 вес. %  $H_2F_2$ .

Величина навески зависит от содержания циркония. Удобнее всего титровать растворы с содержанием от 3 до 50 мг Zr. Навеску сплава (0,1—0,3 г) растворяют в платиновой чашке при нагревании в 3—5 мл  $HNO_3$  (пл. 1,4) и 2 мл  $H_2F_2$ . Раствор переносят в пробирку для центрифугирования (из плексигласа или люстероида) емкостью 50 мл при помощи 15 мл 5%-ного раствора  $HNO_3$ . К раствору прибавляют 3 мл  $H_2F_2$  и такое же количество воды, чтобы в полученном растворе концентрация  $HNO_3$  не превышала 15 об. %, а объем раствора (2—35 мл) позволял осаждать фтороцирконат бария в центрифужной пробирке.

Для отделения циркония от ниобия к полученному раствору прибавляют 1 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты (для восстановления  $Fe^{3+}$ ) и осаждают цирконий в виде фтороцирконата бария, прибавляя 5 мл 10%-ного раствора нитрата бария. Раствор с выпавшим осадком перемешивают, оставляют на 10 мин. и центрифугируют. Осадок дважды промывают насыщенным водным раствором фтороцирконата бария, прибавляя каждый раз по 10 мл раствора. Затем осадок в пробирке растворяют в 2 мл насыщенного раствора борной кислоты и в 3—4 мл горячей  $HNO_3$  (пл. 1,4). Раствор переносят в колбу Эрленмейера для титрования, смывая стенки пробирки водой. Если после разбавления водой до 50—60 мл осадок растворился неполностью, колбу подогревают на плитке. К полученному раствору прибавляют 10 мл 1 N раствора нитрата бериллия и 0,05 M раствора комплексона III с таким расчетом, чтобы связать весь цирконий и иметь в растворе 4—5 мл его избытка. Раствор разбавляют до 150—200 мл водой, нейтрализуют аммиаком до  $pH$  2,8—3,2 (по индикаторной бумаге). К нейтрализованному раствору прибавляют 2 мл 20%-ного раствора иодида калия и титруют 0,05 N раствором нитрата висмута до появления исчезающей желтой окраски.

Метод позволяет определять более 1% Zr в сплавах с ниобием ураном и в других материалах (рудных, отвалах) с относительной средней квадратичной ошибкой около 2% для сплавов, содержащих 10% Zr.

Титрование избытка комплексона III раствором нитрата висмута в присутствии тиомочевины было использовано при определении циркония в циркониевых сиккативах [514]. После растворения 0,3 г материала в 25 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1 : 4) при нагревании (но не до кипения) к полученному раствору прибавляют 10 мл 10%-ного тартрата аммония и 10 мл 0,05 М раствора комплексона III; вводят разбавленный аммиак (1 : 3) до pH 2, кипятят 5 мин., разбавляют водой до 10 мл, прибавляют 1,3 г тиомочевины и титруют 0,05 М раствором нитрата висмута. Перед окончанием титрования проверяют pH и, если нужно, доводят вновь до pH 2. Метод дает такие же результаты, как и гравиметрический метод с миндальной кислотой.

Метод определения циркония и гафния в сплавах с вольфрамом или в металлическом вольфраме разработан Ласнером и Шарфом [594]. Он основан на титровании избытка комплексона III раствором нитрата висмута в присутствии ксиленолового оранжевого при pH 2—3.

5 г сплава, содержащего 0,5—5% Zr, Hf или Th, растворяют в смеси конц.  $HNO_3$  и  $H_2F_2$ . В присутствии тория раствор выпаривают досуха, остаток сплавления с пиросульфатом калия, а плав растворяют в воде. Если присутствует лишь цирконий и гафний, раствор выпаривают с 10 мл конц.  $H_2SO_4$ , разбавляют водой и осаждают их 10%-ным раствором КОН. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей КОН, растворяют при 90°С в 20 мл  $HNO_3$  (1 : 1). Раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 200 мл. К аликвотной части раствора добавляют избыток 0,05 М раствора комплексона III, к раствору прибавляют аммиак до pH 2—3, немного смеси ксиленолового оранжевого с  $KNO_3$  в отношении 1 : 100 и титруют 0,05 М раствором нитрата висмута до перехода желтой окраски в красную. Для контроля оттитрованный раствор можно вновь титровать комплексонами III до появления желтой окраски раствора.

В зависимости от содержания циркония, гафния или тория погрешность определения составляет 0,4—4%.

После того, как было установлено, что титан, связанный с перекисью водорода в комплекс  $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$ , образует с комплексонами III весьма устойчивое соединение ( $pK \sim 20,4$ ) [652], стало возможным определять титан комплексометрически [96]. Спектрофотометрически было показано, что пероксититанил-комплексонами III комплекс вполне устойчив при pH 0,5, а аналогичный тройной пероксидный комплекс ниобия [318], устойчивый при pH 1,5—2,5, разрушается при pH  $\sim 0,5$ . На этом основании был разработан комплексометрический метод определения титана в ниобии и других тяжелых металлах [96]. Однако цирконий связывается комплексонами III и определяется точно так же, как и титан, с той лишь разницей, что цирконий образует комплекс и в отсутствие перекиси водорода, в то время как титан без перекиси водорода не реагирует с комплексонами.

Таким образом, последовательным титрованием двух аликвотных частей раствора в отсутствие и присутствии перекиси водорода можно определить цирконий в присутствии титана и титан в присутствии циркония. Наиболее подходящим титрантом при кислотности 0,2—0,3 N по  $H_2SO_4$ , как было показано Ченгом [385], является раствор нитрата висмута в присутствии ксиленолового оранжевого.

Метод предложен для определения титана и циркония в тройных сплавах  $Zr - Ti - U$ ,  $Zr - Ti - Mo$ ,  $Zr - Ti - W$ ,  $Zr - Ti - Al$  и других сплавах, не содержащих ниобия.

Навеску сплава (0,1—0,2 г) помещают в жаростойкий стакан емкостью 100 мл, прибавляют 1—2 г сульфата аммония, 2—3 мл серной кислоты (пл. 1,84) и нагревают на плитке до полного растворения, а затем раствор выпаривают почти досуха (до влажной пасты) \*. Остаток растворяют в воде без прибавления перекиси водорода и доводят водой в мерной колбе емкостью 100 мл до метки. Далее отбирают в колбы для титрования одинаковые аликвотные части раствора и в одну из колб прибавляют перекись водорода, затем прибавляют 1 N раствор серной кислоты до концентрации 0,32 N. К обоим растворам из бюретки прибавляют небольшими порциями точно отмеренный объем 0,025 M раствора комплексона III в таком количестве, чтобы на обратное титрование избытка комплексона III расходовалось около 3—4 мл 0,025 M раствора нитрата висмута. После прибавления комплексона III растворы хорошо перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем к растворам прибавляют по 3 капли 0,5%-ного водного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,025 M раствором нитрата висмута до перехода окраски индикатора в оранжево-красную. В результате первого титрования (без  $H_2O_2$ ) находят содержание циркония, при втором титровании (с  $H_2O_2$ ) определяют сумму титана и циркония, а по разности вычисляют содержание титана.

При содержании менее 1 мг Zr или Ti в титруемой пробе определение может быть произведено 0,01 M растворами комплексона III и нитрата висмута. Переход окраски индикатора в точке эквивалентности еще достаточно заметен, а ошибка определения уменьшается.

Раствор комплексона III стандартизируют по раствору нитрата висмута, который готовят растворением химически чистого металлического висмута в азотной кислоте. Для приготовления 0,025 M раствора точную навеску (2,6125 г) металлического висмута растворяют в ~22 мл  $HNO_3$  (пл. 1,4). Раствор разбавляют до 50—60 мл, кипятят до полного удаления окислов азота, затем количественно переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, прибавляют 0,5—1,0 г мочевины и доводят водой до метки. Раствор можно также стандартизировать по раствору соли циркония (или титана).

Метод позволяет определить не менее 0,5 мг Zr или Ti. Погрешность метода характеризуется средней квадратичной ошибкой, составляющей для сплавов, содержащих от 5 до 30% Zr (или Ti), около 0,3%. Продолжительность определения 15—20 мин. после разложения пробы.

**Другие комплексонометрические методы.** Заслуживает внимания метод титрования избытка комплексона раствором соли меди в присутствии 1-(2-пиридил-азо)-нафтола. Японскими химиками [435] предложен вариант такого метода с предварительным отделением циркония.

Амперометрическое титрование циркония проводят путем титрования избытка комплексона III раствором соли висмута по току восстановления на ртутном капельном электроде при потенциалах от  $-0,1$  до  $-0,3$  в [67]. При таком потенциале большинство элемен-

\* Навеску сплава на основе урана (Ti — Zr — U) растворяют в 3—5 мл HCl (пл. 1,19) с добавлением нескольких капель  $HNO_3$  (пл. 1,4). К раствору прибавляют 1—2 мл  $H_2SO_4$  (пл. 1,84) и выпаривают до паров  $H_2SO_4$ .

тов не дает диффузионного тока. Кроме того, так же как и цирконий, висмут образует устойчивый комплексонат при рН 1—2, когда двухвалентные ионы не взаимодействуют. Для титрования может быть использована любая полярографическая установка. В качестве индикаторного применяют ртутный капельный электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный каломельный. Контакт между электродами осуществляется электролитическим ключом с насыщенным раствором КСl в агар-агаре.

В стакан емкостью 100 мл, содержащий раствор циркония, вводят избыток комплексона III. Раствор разбавляют водой до 40—45 мл. Затем прибавляют 1 г ацетата аммония и 2 г винной кислоты (для предотвращения гидролиза соли висмута). Раствор нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$  по тропеолину 00 до розовато-желтой окраски (рН 2); объем раствора доводят до ~50 мл (титрование до 5 мг Zr проводят в растворе объемом 30 мл). Далее избыток комплексона III титруют из микробюретки 0,02 или 0,05 M раствором соли висмута, полученным растворением металлического висмута в избытке азотной кислоты. Раствор соли висмута стандартизируют по комплексону III амперометрическим путем. Титрование ведут при внешней эдс, равной —0,3 в. В начале титрования прибавление титранта не вызывает изменения тока вплоть до точки эквивалентности. При достижении этой точки ток резко возрастает. В конце титрования рН раствора достигает значения 1,7—1,8. Не мешают Ti, Nb, Cr и Cu в количествах, равных количеству Zr, а также небольшие количества Fe. Мешает Al. Погрешность метода составляет  $\pm 1\%$ .

Метод амперометрического титрования избытка комплексона III солью висмута применен [296] для определения циркония в сплавах с ниобием. Не мешают тридцатикратные количества Nb и двадцатикратные количества Mo и W. Таким образом, наряду с анализом сплавов Zr — Nb амперометрический метод может быть применен и к анализу сплавов Zr — Nb — Mo, Zr — Nb — W при содержании не менее 2—3% Zr.

Навеску сплава (0,3 г) растворяют в платиновой чашке в 20 мл азотной кислоты (1 : 1) с добавлением нескольких миллилитров  $\text{H}_2\text{F}_2$  при нагревании на песчаной бане. По растворении сплава добавляют 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и упаривают раствор до получения влажных сульфатов. После охлаждения добавляют 2 г бисульфата калия, нагревают чашку на электрической плитке до получения расплава и заканчивают сплавление в муфеле. Полученный сплав выщелачивают 20%-ным раствором винной кислоты в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем этим же раствором до метки. В стакан емкостью 100 мл отбирают 5 или 10 мл раствора, добавляют 10 мл HCl (1 : 1) и кипятят 1—2 мин. Образующаяся при этом муть исчезает при последующем разбавлении раствора водой. По охлаждению раствор разбавляют водой до ~40 мл, прибавляют 1 г ацетата аммония, избыток 0,01 M раствора комплексона III, 2—3 капли раствора тропеолина 00 и нейтрализуют аммиаком до розовато-желтой окраски (рН 2). При содержании циркония ~4% отбирают аликвотную часть (5—10 мл), добавляют 5—10 мл комплексона III; далее титруют цирконий амперометрически, как описано выше.

При содержании <2% цирконий предварительно отделяют от большей части ниобия сплавлением навески с карбонатом калия.

Кроме описанных был также разработан метод прямого амперометрического титрования циркония раствором комплексона III на фоне <1 N растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  или HCl по току окисления комплексона на вращающемся танталовом микроэлектроде при  $\pm 1,2$  в относительно насыщенного каломельного электрода [286].

## ДРУГИЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Верма и Пол [789] разработали метод определения циркония, основанный на осаждении циркония *n*-хлорминдальной кислотой в виде  $Zr [ClC_6H_4CH(OH)COO]_4$ . Осадок после высушивания можно взвесить. Для титриметрического определения полученный осадок хлорманделата циркония разлагают аммиаком при нагревании, затем раствор с осадком подкисляют, прибавляют отмеренное количество  $Ce(SO_4)_2$  в избытке, а избыток титруют стандартным раствором соли Мора. 1 *г-моль* хлорманделата циркония эквивалентен 8 *г-молям* сульфата церия. Этот метод был применен для определения циркония в рудах и сталях.

Шнеер и Гартман [731, 732] предложили два варианта титриметрического определения циркония в рудах. По первому варианту цирконий осаждают миндальной или бромминдальной кислотой из солянокислого раствора. Осадок растворяют в насыщенном растворе карбоната натрия. Выделенную миндальную или бромминдальную кислоту окисляют 0,03—0,06 *М*  $KMnO_4$  до бензойной или бромбензойной кислоты в растворе, содержащем 0,3—1 *М*  $Na_2CO_3$ , 0,6—1,6 *М*  $NaOH$ . После выдержки в течение 10 мин. при комнатной температуре раствор разбавляют, подкисляют разбавленным раствором  $H_2SO_4$ , вводят щавелевую кислоту, избыток которой титруют раствором перманганата. 1 *мл* 0,1 *N* раствора  $KMnO_4$  соответствует 0,5136 *мг*  $Zr$ . Этим методом можно определить от 2 до 20 *мг*  $Zr$  с относительной погрешностью  $\pm 1\%$ . Другие катионы не мешают.

По второму варианту вместо перманганата в качестве окислителя используют бихромат натрия  $Na_2Cr_2O_7$ . Окисление проводят в среде конц.  $H_2SO_4$  до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Для этого к раствору в конц.  $H_2SO_4$  прибавляют избыток  $Na_2Cr_2O_7$  в 70—90%-ной  $H_2SO_4$  (по весу), нагревают 20 мин. при 110° С, разбавляют водой, а избыток  $Na_2Cr_2O_7$  оттитровывают раствором соли Мора. 1 *мл* 0,1 *N*  $Na_2Cr_2O_7$  соответствует 67,07 *мкг*  $Zr$ . Этим методом можно определить 1—5 *мг*  $Zr$  с погрешностью 2%. Поэтому при содержании  $> 0,5$  *мг*  $Zr$  вводят поправку + 2%. Метод пригоден для определения циркония в монацитовых песках и минералах, содержащих 0,02—10%  $Zr$ . Мешают  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , оксалат, тартрат и цитрат.

Дхар и Дас Гупта [422] осаждали цирконий оксалгидроксамовой кислотой и растворяли осадок при нагревании в соляной кислоте. Образовавшийся при этом гидроксиламин определяют при помощи соли трехвалентного титана\*. Недостатки метода — малая доступность оксалгидроксамовой кислоты и малая чувствительность (удаётся определять более 10 *мг*  $Zr$ ). Возможно определение 0,07—0,4 *мг/мл*  $Zr$  титрованием раствором ферроцианида калия [285] в присутствии нитрозо-*R*-соли. При этом образуется желтый осадок ферроцианида циркония  $Zr [Fe(CN)_6]$ . В точке эквивалентности красная окраска раствора переходит в желтую. Погрешность ~ 0,3%. Многие ионы мешают.

Теоретические основы амперометрии и практика проведения анализов изложены в специальных руководствах [83, 136, 158, 261]. Предложено несколько реагентов для амперометрического титрования циркония с ртутным капельным и платиновым вращающимся электродами: купферон [278, 432, 433], фторид натрия [277], *m*-нитрофениларсоновая кислота [559], тартазин [683],  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол [806]. Амперометрическое титрование с использованием комплексона рассмотрено на стр. 124.

Цирконий можно титровать амперометрически раствором  $K_4Fe(CN)_6$  по току его окисления на вращающемся платиновом микроэлектроде [294].

Илвинг и Олсон [432, 433] определяли цирконий прямым титрованием купфероном в сернокислой среде (1 : 10) с использованием в качестве индикатора ртутного каплющего электрода при напряжении — 0,84 *в* (нормальный каломельный электро ) по диффузионному току восстановления купферона. Метод может быть применен в присутствии многих других катионов и анионов, в частности фторидов и фосфатов. Реакция осаждения циркония купфероном в кислой среде протекает

\* К раствору прибавляют отмеренный объем титрованного раствора соли  $Ti^{3+}$ , а избыток титана оттитровывают раствором  $Fe^{3+}$ .

стехиометрически с образованием  $Zr(C_6H_5NNOO)_4$ . Титрование мешают  $Fe^{3+}$ ,  $V(V)$  и  $Sn(IV)$ . Другие катионы не мешают. Для амперометрического титрования была также использована способность циркония и гафния переходить в осадки купферонатов даже в том случае, если они связаны ионами  $PO_4^{3-}$  и находятся в растворе в виде взвесей фосфатов циркония и гафния. Это удобно в тех случаях, когда необходимо, например, определять цирконий в растворах, содержащих уран и ниобий.

Разработано два варианта амперометрического титрования циркония: 1) титрование растворов циркония; 2) титрование взвеси фосфатов.

По первому варианту [666] раствор, содержащий от 0,02 до 0,1 ммоль (2—10 мг) циркония, вносят в стакан для титрования и разбавляют до 50 мл  $H_2SO_4$  (1 : 10). В течение 10 мин. пропускают азот для удаления растворенного кислорода, после чего начинают титрование, пропускавая азот после каждого добавления реагента. Показания гальванометра записывают через 1—1,5 мин. после прибавления реагента. Если содержание ионов фтора превышает содержание циркония в 30—35 раз, то перед разбавлением раствора циркония серной кислотой добавляют раствор соли алюминия\*.

По второму варианту [433] к анализируемому раствору прибавляют разбавленную  $H_2SO_4$  (1 : 10) до объема 10 мл; если присутствуют оксалаты (после отделения от редкоземельных элементов), то прибавляют 25 мл конц.  $HNO_3$  и выпаривают до густого дыма  $H_2SO_4$ . Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки водой. Аликвотную часть, содержащую ~10 мг Zr, переносят в центрифужную пробирку емкостью 125 мл, прибавляют 50 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ , 3 мл 30%-ной  $H_2O_2$  и 25 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ , насыщенной  $NH_4H_2PO_4$  (примерно 25 г на 100 мл кислоты). Перемешивают, центрифугируют, затем несколько раз промывают осадок фосфата циркония, центрифугируя его с раствором, содержащим 50 мл указанного выше раствора фосфата в серной кислоте, 50 мл 10%-ной  $H_2SO_4$  и 3 мл пергидроля. После промывания взбалтывают осадок с 50 мл 10%-ной  $H_2SO_4$  и титруют купфероном. Можно также отфильтровать осадок фосфата циркония через небольшой бумажный фильтр и после промывания погрузить осадок вместе с фильтром в 10%-ную серную кислоту, измельчить фильтровальную бумагу мешалкой, затем титровать образующуюся суспензию раствором купферона. Гафний определяют вместе с цирконием; уран и ниобий — из алиquotных частей первоначального раствора полярографически. Купфероновый метод применен [432] для определения циркония в магнневых сплавах, в которых определяют кислотнорастворимый и кислотнорастворимый цирконий, применяя различные способы разложения навески сплава.

Четко выраженные диффузионные волны дает купферон также при окислении на вращающемся платиновом микроаноме при наложении определенного потенциала. Предложен [278] метод амперометрического титрования купфероном с применением платинового электрода. Процесс титрования значительно улучшает добавление хлорида натрия, не изменяя при этом положения точки эквивалентности. Изменение кислотности раствора от 0,1 до 0,3 N не влияет на результаты. Определение циркония не мешают Al, Cr, Mn, Zn, Ni, F и другие элементы, а также двухкратное, по сравнению с цирконием, количество меди. Мешают  $Fe^{3+}$ ,  $Ti(IV)$ ,  $V(V)$ , окислители, способные окислять купферон, и восстановители, дающие анодный диффузионный ток при 0,8 в.

Солянокислый или сернокислый раствор соли циркония, содержащий 6 мг  $ZrO_2$ , помещают в стакан емкостью 100 мл; прибавляют  $H_2SO_4$  до концентрации 2—3 N и объема 30—35 мл. Добавляют 3 г NaCl, опускают в раствор платиновый электрод и ключ от насыщенного каломельного полуэлемента; накладывают эдс 0,8 в, включают мешалку и титруют из микробюретки раствором купферона при комнатной температуре и скорости вращения платинового электрода около 900 об/мин. Приливают по 0,2 мл раствора купферона с промежутками в 1 мин. Вычерчивают кривую титрования в таком масштабе, чтобы можно было отсчитать тысячные доли миллиметра, и производят расчет.

\* 5 г  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  растворяют в 50 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ .

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Фотометрические методы определения циркония и гафния основаны на образовании их ионами окрашенных соединений с различными органическими реагентами. Если до 1950 г. таким единственным полезным методом был метод определения циркония или гафния ализарином или ализаринсульфонатом, то в последние годы предложено более двух десятков реагентов, пригодных для фотометрического определения циркония и гафния. Фотометрические методы определения циркония широко применяют при анализе руд, минералов, продуктов их переработки, при анализе металлов и сплавов, содержащих цирконий, а также при определении гафния в цирконии или циркония в гафнии.

Взаимодействие органических реагентов с ионами циркония (гафния) хорошо объясняется общими принципами, разработанными Кузнецовым [159—162, 169]. В сильноокислых средах цветные реакции с окрашенными гидроксилсодержащими реагентами дают только те элементы, ионы которых легко гидролизуются: Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U<sup>4+</sup>. В умереннокислых растворах (кроме перечисленных) цветные реакции дают Bi, Sb, Ge, Ti, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> и т. д., в слабокислых и нейтральных — Cu, Zn, Co, Fe<sup>2+</sup>, рзэ, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и т. д., а в щелочных — Ca, Sr, Mg.

К образованию окрашенных комплексов способны реагенты, имеющие характерные атомные группировки, склонные к комплексообразованию, и хромофорную группу. Если окраска комплексного соединения обусловлена хромофорным действием входящих в это соединение групп, то ее интенсивность зависит в первую очередь от ионного состояния комплексного соединения. Переход окрашенной молекулы в состояние иона, в котором заряд или его часть локализуется на хромофорных атомах, вызывает резкое усиление интенсивности окраски. Это положение, установленное для органических красителей [66, 272], было развито дальше В. И. Кузнецовым в приложении к хелатным окрашенным комплексам, образуемым органическими реагентами с неорганическими ионами [160, 165—168].

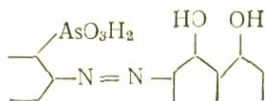
При выборе условий максимальной контрастности цветных реакций следует учесть зависимость окраски от pH раствора. В случае хелатных солей увеличение pH уменьшает диссоциацию или ионное состояние соли (образование неионизованных связей) и связанную с ним окраску. Для кислородсодержащих реагентов вида ROH (например, ализарин S, хлораниловая кислота) наиболее яркая окраска растворов хелатных солей наблюдается приблизительно при pH начала гидролиза.

Бабко и Василенко [23—25] исследовали прочность комплексов и чувствительность важнейших реагентов, образующих окрашенные комплексы с ионами циркония. В качестве критерия при сравнении реагентов на цирконий принято отношение ( $E_{MeR}/E_{HR}$ ) молярных коэффициентов погашения комплекса и реагента при той же длине волны, при которой наблюдается наибольшая разность окрасок комплекса и реагента ( $\lambda_{opt}$ ). Эти величины связаны с природой реагента и характеризуют его чувствительность. Большое значение имеет также та концентрация водородных ионов ( $pH_{opt}$ ), при которой наблюдается наибольшая разница между значениями оптической плотности реагента и его комплекса с цирконием. Лучшим будет реагент, интенсивность окраски комплекса которого мало меняется с изменением pH в определенном интервале.

В табл. 12 приведены реагенты, применяемые для фотометрического определения циркония (гафния).

Приведенные в табл. 12 реагенты в основном относятся к трем группам органических красителей: трифенилметановым соединениям, азосоединениям и оксикетоновым красителям.

Особенно характерны как реагенты для циркония азосоединения с сочетанием таких группировок, как остаток мышьяковой кислоты —AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> и группы OH в орто-положении к азогруппе (арсеназо I, арсеназо III и др.):



а также трифенилметановые красители: ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, пирокатехиновый фиолетовый и др. Как видно из табл. 12, эти реагенты имеют максимальные величины отношений  $E_{MeR}/E_{HR}$  и являются наиболее чувствительными на цирконий и гафний. Практическим критерием чувствительности может быть угол наклона прямой, характеризующей зависимость интенсивности окраски комплекса циркония от концентрации элемента при толщине слоя 1 см. Эта зависимость для некоторых комплексов показана на рис. 11 [23]. Чем больше упомянутый угол, тем чувствительнее реагент.

Легко гидролизующиеся цирконий и гафний образуют окрашенные соединения со многими реагентами в кислых средах. Так как в менее кислых средах с этими же реагентами образуют окрашенные

Таблица 12

## Реагенты для фотометрического определения циркония и гафния

Реагент	pH <sub>опт</sub> или кон- центрация кислоты	$\lambda_{MeR}$ , мкм	Молярный коэффициент погашения		$E_{MeR}/E_{HR}$	чувствитель- ность, мкг/мл	Литерату- ра
			комплекс $E_{MeR}$	реагент $E_{HR}$			
Ксиленоловый оранжевый (КО)	1,5	560	52 000	1100	47	0,02	[25]
Соединение КО с Zr	0,2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	535	34 000	~1100	30	0,2	[382, 384]
	0,8 N HClO <sub>4</sub>	535	24 200	~1100	22	0,1	[385a]
Соединение КО с Hf	0,3 N HClO <sub>4</sub>	540	48 700	~1100	44	—	[382, 384]
	0,2—1 N HCl	540	—	—	—	0,1	[188]
	0,2 N HClO <sub>4</sub>	530	15 700	—	—	0,2	[385a]
Метилтимоловый синий (МС) с Zr	1,5	600	50 000	1100	45	0,04	[25]
	0,2 N HCl	580	—	—	—	0,2	[187]
	0,2 N HClO <sub>4</sub>	580	21 700	—	—	0,1	[385a]
Соединение МС с Hf	3	570	18 700	—	—	0,2	[385a]
Пирокатехиновый фиолетовый	5,0	600	31 000	800	40	0,08	[25]
	5,2	625	30 000— 40 000	800	45	0,1	[451, 816]
	5,6	620	25 000	800	31	0,2	[25]
<i>n</i> -Нитробензол- азопирокатехин	1,8	540	58 000	1300	44	0,02	[25]
Стильбазо	1,5	570	63 000	3000	21	0,06	[25]
	2,5	535	11 720	—	—	5,4	[134]
Эриохромцианин	1,8	555	53 000	2400	22	0,08	[25]
Фенилфлуорон	2	550	19 000	500	38	0,04	[25]
	0,5 N HCl	535	14 000	—	—	0,12 в HCl 0,8 в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	} [105, 545]
<i>n</i> -Сульфобензол- азопирокатехин	1,5	520	23 000	600	40	0,04	
Кверцетин	1	440	20 000	700	29	0,08	[25]
	—	—	33 000	700	47	—	[481]
Арсеназо III:							
с Zr	9 N HCl	665	120 000	—	—	0,01	[250]
с Zr	1 N HCl	680	12 500	500	25	0,1	[25]
с Hf	1 N HCl	625	13 600	—	—	—	[90]

Таблица 12 (продолжение)

Реагент	pH <sub>опт</sub> или концентрация кислоты	$\lambda_{MeR}$ , мик	Молярный коэффициент погашения		$E_{MeR}/E_{HR}$	Чувствитель- ность, мкг/мл	Литерату- ра
			комплекс $E_{MeR}$	реагент $E_{HR}$			
Арсеназо III:							
с Zr	1 N HCl	625	16 000	500	32	0,1	[90]
с Hf	9 N HCl	665	95 000	—	—	0,02	[250]
Арсеназо I	1,5	580	9 700	500	19	0,08	[169]
Алюминон	2	550	8 000	800	10	0,12	[25]
Ализарин	1,8	540	7 000	500	14	0,12	[25, 482]
	0,2 N HCl	530	—	—	—	1,0	[230]
Гематоксилин	1,8	520	4 000	400	10	0,2	[25]
Хлораниловая кислота	1 N HCl	560	2 500	500	5	0,4	[25]
	1—2 M HClO <sub>4</sub>	330	20 000	—	—	0,2	[363, 776]
	1 N HCl	525	4 000	—	—	0,4	[464, 488]
<i>n</i> -Нитробензолазо- хромотроповая кислота	2	580	3 000	500	6	—	[25]
Кислотный хром- синий	2	590	6 200	1600	4	0,4	[25]
Торон	2	570	3 000	1700	2	0,5	[25]
	2% HCl	555	—	—	—	—	[517]
Сульфобензилазо- хромотроповая кислота	0,9 — 1,4	580	18 900	—	—	0,02	[226]
Хромазурол S	2,0 — 2,4	560	7 800	800	10	0,05	[322, 467]
Морин	2 N HCl	Флу- оре- спе- нция	9 000	—	—	0,02	[795]
Устойчивый серый РА	—	—	10 000	—	—	—	[539]
Флавонол	0,2 N HClO <sub>4</sub>	365	22 000	—	—	0,2	[324, 516]
Нитрозо-R-соль	—	—	1 400	—	—	—	[474]
Карминовая кис- лота	—	—	5 000	—	—	—	
1-(2-Пиридилазо)- 2-нафтол	0 — 0,2 (экстракция)	560	32 000	—	—	0,4	[696]

Таблица 12 (окончание)

Реагент	pH <sub>Опт</sub> или концентрация кислоты	$\lambda_{MeR}$ , мкм	Молярный коэффициент погашения		$E_{MeR}/E_{HR}$	Чувствительность, мкг/мл	Литература
			комплекс $E_{MeR}$	реагент $E_{HR}$			
Солохром черный RN	0,3 N HCl	560	—	—	—	0,25	[565]
Солохром темно-синий B	0,3 N HCl	620	—	—	—	0,5	[565]
Солохром черный AS	0,3 N HCl	610	—	—	—	4	[565]
Кислотный хром чисто-голубой B	2—5	540	—	—	—	2—2,5	[310]
2-(3,6-Дисульфо-8-оксинафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	Сильнокислая среда	540	823 (в $(NH_4)_2CO_3$ ) 686 (в триэтанол-амине)	—	—	— 4	[411]
Неоторон	1,6—2,0	578	2 400	—	—	20	[720]
9-Метил-2,3,7-триокси-6-флуорон	1,9—2,2	500	24 810	—	—	0,7—2,5	[612]
Тиазол-азохромotropовая кислота (Na-соль)	2,0	625	—	—	—	0,1	[506]
o-Карбоксифенилазохромotropовая кислота (хромotrop-2C)	1,5	580	3 363	—	—	2	[611]
Галленифталеин	2	625	—	—	—	0,8	[146]
4-Сульфобензол-2-азохромotropовая кислота	2 мл HCl (1,12) в 50 мл H <sub>2</sub> O	625	—	—	—	100	[146]
Пурпуругаллин	3 M HClO <sub>4</sub>	330	34 000	—	—	0,09—1	[11]
2,2', 4'-Триоксиназо-бензол-о-сульфо-новая кислота	HCl (до 7N)	490	21 100	—	—	—	[455]

соединения и многие другие менее гидролизующиеся элементы, то наиболее селективными будут те реагенты, которые образуют с цирконием (гафнием) окрашенные соединения в более кислых растворах. Увеличением кислотности можно значительно повысить селективность реагента. Таким образом, по чувствительности, а также по селективности выделяются ксиленоловый оранжевый, арсеназо III, метилтимоловый синий, хлораниловая кислота, пирокатехиновый фиолетовый (в присутствии комплекса II) и некоторые дру-

гие реагенты. Эти реагенты образуют с ионами циркония сравнительно прочные окрашенные комплексы, а интенсивность их окраски мало меняется при небольших колебаниях кислотности. Так, например, с увеличением кислотности чувствительность ксиленолового оранжевого мало меняется, а селективность заметно возрастает. Комплексы циркония с ксиленоловым оранжевым, пирокатехиновым фиолетовым образуются в присутствии ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , в то время как с другими реагентами (ализарин S, алюминон и др.) ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  мешают. Арсеназо III по чувствительности уступает ксиленоловому оранжевому, однако арсеназо III — самый селективный реагент, так как образует окрашенный комплекс с Zr в сильнокислых средах (2—12 N HCl).

Из фотометрических методов следует отдать предпочтение методам с применением ксиленолового оранжевого и арсеназо III, позволяющим с большой точностью и чувствительностью определять малые количества циркония и гафния в любых материалах и в различных средах, а также методу с применением пирокатехинового фиолетового. В солянокислой среде с успехом могут быть применены также арсеназо I и ализарин S.

Особое значение приобретают методы непосредственного фотометрического определения циркония в органической фазе после его экстракции дибутилфосфатом, триоктиламином, теноилтрифторацетоном и др. В качестве реагентов для циркония в органических растворах успешно применяют 1-(2-пиридилазо)нафтол и ксиленоловый оранжевый. Эти методы отличаются большой селективностью.

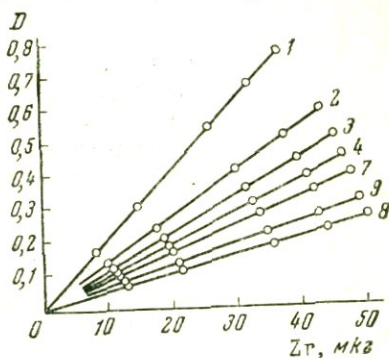
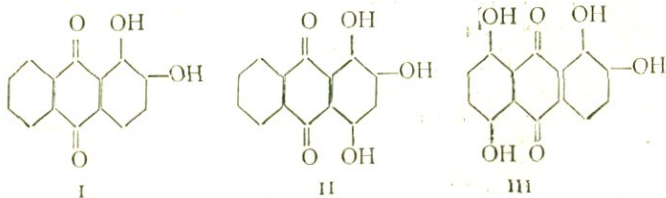


Рис. 11. Оптическая плотность растворов комплексов циркония с органическими реагентами в зависимости от концентрации циркония.

Номера соответствуют реагентам в табл. 12: 1 — ксиленоловый оранжевый; 2 — метилтимоловый синий; 3 — пирокатехиновый фиолетовый; 4 — п-нигробензолазопирокатехин; 7 — фенилфлуорон; 8 — п-сульфобензолазопирокатехин; 9 — кверцетин

### АЛИЗАРИНОВЫЙ МЕТОД

Оксиантрахиноны [ализарин (I), пурпурин (II), хинализарин (III)]



при определенной кислотности образуют малорастворимые интенсивно окрашенные соединения со многими катионами. Соединение циркония, в отличие от соединений других металлов, устойчиво при относительно высокой кислотности раствора. Из всех антрахинонов наиболее пригоден ализаринсульфонат (ализарин S), который в этанольной среде образует с цирконием устойчивый коллоидный раствор. Оптическая плотность растворов окрашенного комплекса пропорциональна концентрации циркония до  $4 \text{ мкг}$  в  $1 \text{ мл}$ . Ализариновое соединение циркония имеет наименьшую величину частиц по сравнению с соединениями других антрахинонов. При стоянии происходит коагуляция. Конечная кислотность раствора сильно влияет на интенсивность окраски. Губели и Якоби [482] предлагают определять цирконий в  $0,2 \text{ N}$  солянокислой или хлорнокислой среде. Однако авторы считают результаты плохо воспроизводимыми из-за полимеризации циркония. При  $\text{pH } 3-1$  в солянокислой среде присутствуют трехатомные ионы циркония. При более высокой кислотности наблюдается деполимеризация. Нагревание раствора  $10 \text{ мин.}$  в  $3,5 \text{ N}$  соляной кислоте вызывает деполимеризацию и увеличение скорости реакции. Медленное развитие окраски циркония с ализарином S на холоду и необходимость предварительного нагревания раствора для ускорения реакции отмечаются и в других работах [230, 616]. Константа диссоциации комплексного соединения циркония с ализарином S равна  $1,5 \cdot 10^{-7}$  при  $\text{pH } 1,0$  [482]. Фториды, сульфаты, фосфаты, вольфраматы и органические оксикислоты ослабляют или уничтожают окраску соединения ализарина S с цирконием вследствие образования очень устойчивых комплексов. Титан и торий также образуют окрашенные соединения (последний в меньшей степени при высокой кислотности). Железо не мешает, если оно восстановлено до двухвалентного. Для устранения влияния ряда элементов при определении циркония Полуэктов [230] предложил применять комплексон III, который в определенных условиях связывает цирконий в растворимый бесцветный комплекс, не изменяя окраски соединений других металлов. Поэтому раствором для сравнения при фотометрическом определении циркония служит тот же раствор, но с добавкой комплексона III.

При высоком содержании мешающих элементов цирконий предварительно выделяют фениларсоновой кислотой из  $1 \text{ N}$  солянокислого раствора. Описан [476, 615] спектрофотометрический метод с применением ализарина ( $\lambda = 530 \text{ мμ}$ ).

Навеску ( $100 \text{ мг}$ ) руды или другого материала помещают в платиновую чашку, в которой предварительно расплавлено  $2 \text{ г}$   $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , и сплавляют  $30 \text{ мин.}$  в муфельной печи при  $900-1000^\circ \text{ C}$ . Затем прибавляют к плаву  $3,5 \text{ г}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и снова нагревают до расплавления. Плав при нагревании выщелачивают водой, переносят раствор с осадком в стакан, нагревают до кипения и охлаждают. Осадок отфильтровывают и промывают  $5-6$  раз  $2\%$ -ным раствором хлорида натрия. Осадок с фильтра смывают в стакан небольшим количеством воды, фильтр промывают  $12,5 \text{ мл}$   $5 \text{ N}$  соляной кислоты (точно отмеренный объем), а затем водой (объем раствора должен быть не более  $40 \text{ мл}$ ). Стакан покрывают стеклом и нагревают до

растворения осадка. После охлаждения раствор переливают в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки и перемешивают.

В две мерные колбы емкостью 50 мл вводят по 10 мл анализируемого раствора, добавляют по 2 мл 25%-ного раствора хлоргидрата гидроксилamina, нагревают на кипящей бане 2—3 мин., охлаждают и прибавляют по 2,5 мл 5*N* раствора соляной кислоты. В одну из колб приливают 1 мл 0,05 *M* раствора комплексона III. Растворы перемешивают, добавляют в обе колбы по 5 мл 0,1%-ного раствора ализарина S и погружают на 3 мин. в кипящую водяную баню. После этого растворы в колбе охлаждают, разбавляют водой до метки, затем измеряют оптическую плотность относительно того же раствора, но содержащего комплексон III. Измерения проводят на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром в кюветах с толщиной слоя 5 см. Количество циркония находят по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 50 мл помещают стандартные растворы, содержащие 0; 50; 100; 150 и так далее до 500 мкг Zr, прибавляют по 5 мл 5*N* раствора соляной кислоты, разбавляют водой до ~40 мл и прибавляют по 5 мл 0,1%-ного раствора ализарина S, а затем доводят водой до метки. Растворы перемешивают, помещают колбы на 3 мин. в кипящую водяную баню, затем охлаждают, если нужно, доводят водой до метки и измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной слоя 5 см относительно раствора холостой пробы.

Фотометрическим методом с использованием ализарина S цирконий определяли в рудах, минералах, металлах и сплавах [271, 291, 403, 630, 811].

**Определение циркония в плутониево-урановых сплавах, содержащих продукты деления [370].** Ализарин S был использован для фотометрического определения циркония в плутониево-урановых сплавах, содержащих продукты деления Zr, Mo, Ru, Rh, Pd. Мешающие определению циркония плутоний и палладий отделяют методом ионообменной хроматографии, а рутений — выпариванием с хлорной кислотой. Молибден и родий не мешают.

Навеску сплава растворяют в 6 *N* HCl в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (1—2 капли 1 *N* раствора H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), раствор разбавляют водой до определенного объема. К aliquотной части полученного раствора, содержащей 40—100 мкг Zr, прибавляют конц. HNO<sub>3</sub> до 10 *N* концентрации, выдерживают 10—12 час. и пропускают со скоростью 1—2 мл в 1 мин. через колонну размером 6 см × 6 мм, заполненную анионитом AG-1-X 10 в Cl-форме с размером зерен 200—400 меш, предварительно промытую 10 *N* раствором HNO<sub>3</sub> (25—30 мл). После пропускания раствора колонку промывают 25—30 мл 10 *N* раствора HNO<sub>3</sub> со скоростью 6 мл/мин. Элюат проверяют на содержание плутония изменением активности раствора (Pu<sup>239</sup> + Am<sup>241</sup>). Свободный от плутония (или содержащий менее 60 мкг Pu) элюат упаривают до 5 мл с пятью каплями HClO<sub>4</sub>, охлаждают, прибавляют 0,2 мл конц. HNO<sub>3</sub>, нагревают 20—30 мин. с обратным холодильником для полного растворения циркония, охлаждают, разбавляют водой до ~15 мл, прибавляют 5 мл 0,0125%-ного раствора ализарина S, разбавляют водой до 25 мл, выдерживают 1,5 часа, затем измеряют оптическую плотность при 520 мкм относительно 0,12 *N* раствора HNO<sub>3</sub>, содержащего ализарин S.

В отсутствие плутония для определения циркония в таких же урановых сплавах предложен другой метод [590], основанный на осаждении циркония фторосиликатом бария, обработке осадка раствором HClO<sub>4</sub> и добавлении ализаринового красного. Однако метод не имеет преимуществ перед описанным выше методом.

### АЗОАРСОНАТНЫЙ МЕТОД

*n*-Диметиламиноазофениларсоновая кислота образует с цирконием окрашенный осадок, который после отмывания можно разложить щелочами (NH<sub>4</sub>OH, NaOH) и затем измерить оптическую плот-

ность желтого раствора щелочной соли [209]. Анализируемый раствор должен содержать цирконий в виде иона  $Zr^{4+}$ . Только при этих условиях для осадка будет стехиометрическое отношение циркония к реагенту равным 1 : 2. Так как в растворах циркония могут находиться и другие ионы (вследствие гидролиза и полимеризации), то перед осаждением азофениларсоновой кислотой анализируемый раствор выпаривают с соляной кислотой почти до суха.

Осаждению циркония не мешают щелочные, щелочноземельные металлы,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  (до 100 мг),  $Th^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ , U (VI), V (V) и др. Может присутствовать до 1 мг Ti, если добавлена перекись водорода. Небольшие количества молибдена и вольфрама маскируют перекисью водорода. Большие количества Ta (V), Nb (V), Ti (IV), Mo (VI) и W (VI) отделяют от циркония, осаждая его едким кали в присутствии перекиси водорода с использованием в качестве коллектора гидроокиси железа.

Применяют следующие специальные реактивы:

- 1) *n*-диметиламиноазофениларсоновую кислоту (0,1 г препарата растворяют в 100 мл этанола и 5 мл конц. HCl);
- 2) щелочной раствор тартрата калия-натрия (смесь равных объемов 10%-ного раствора тартрата калия-натрия и 20%-ного раствора едкого кали);
- 3) стандартный раствор соли циркония (0,1 мг/мл Zr; растворяют хлорокись циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ; для получения раствора с содержанием 0,01 мг/мл Zr первый раствор разбавляют 2N HCl).

Аликвотную часть анализируемого раствора (5—10 мл, до 200 мкг Zr) выпаривают с 5 мл 2 N соляной кислоты и приливают 2 мл раствора азофениларсоновой кислоты. Нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане, по охлаждению раствор фильтруют через маленький плотный фильтр, стараясь не переносить осадка на фильтр. Осадок в стакане промывают холодной разбавленной соляной кислотой (1 : 100), а затем промывают фильтр до получения бесцветной промывной жидкости. Осадок в стакане и на фильтре обрабатывают до полного растворения небольшими порциями в 1—2 мл щелочного раствора тартрата калия-натрия. Стаканчик и фильтр промывают водой, к которой добавляют немного щелочного раствора тартрата калия-натрия. Фильтрат доводят водой до определенного объема (от 10 до 100 мл) и измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с синим светофильтром. Содержание циркония находят по калибровочному графику, который получают аналогично, исходя из стандартного раствора соли циркония. Если в растворе находится не более 1 мг Ti, W или Mo, то цирконий осаждают в присутствии 1—2 капель 3%-ной перекиси водорода.

В присутствии Nb (V), Ta (V) и более чем по 1 мг W (VI), Mo (VI) и Ti (IV) цирконий отделяют едким кали в присутствии перекиси водорода. Для этого к 5 мл анализируемого раствора в центрифужной пробирке прибавляют 5 мг Fe (в виде  $FeCl_3$ ), затем 2 капли пергидроля и 0,5 мл 10%-ного едкого кали. Перемешав раствор, его центрифугируют. Осадок промывают в центрифужной пробирке один раз 2%-ным раствором хлорида калия. Отделив раствор, осадок растворяют в 2 мл горячей 1 N HCl. После этого дважды переосаждают цирконий едким кали в присутствии перекиси водорода, как описано выше. Осадок три раза промывают 2%-ным раствором хлорида калия и, отделив осадок центрифугированием, растворяют его в 2 мл 2 N HCl. Далее осаждают цирконий азофениларсоновой кислотой, как описано выше.

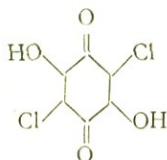
Метод надежен и достаточно чувствителен; он применяется при определении циркония в минералах и рудах [209], сталях [501], алюминиевых сплавах [531].

Цирш [672] определял цирконий по избытку реагента. После осаждения циркония точно отмеренным количеством *n*-диметиламиноазофениларсоновой кисло-

ты и отделения образовавшегося осадка оптическую плотность фильтрата измеряют при 500 мкм. Этот метод не имеет преимуществ перед методом Назаренко [209], так как оптическая плотность раствора меняется в зависимости от характера примесей в нем.

## ХЛОРАНИЛАТНЫЙ МЕТОД

### Хлораниловая кислота



или ее натриевая соль в 1—2 М растворе хлорной кислоты образует с ионами циркония соединения интенсивно красно-фиолетового цвета [776]. Светопоглощение окрашенного соединения циркония можно измерять при 330—350 мкм. Оно достигает максимальной величины спустя 15 мин. после смешения растворов соли циркония и хлораниловой кислоты. При концентрации циркония  $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$  М концентрация хлораниловой кислоты в растворе должна быть не ниже  $10^{-4}$  М. В 2 М хлорной кислоте аналогично цирконию с хлораниловой кислотой реагируют Hf(IV), U(IV), Th(IV) и Sn(IV). Титан в этих условиях дает бледно-розовое окрашивание, а Fe<sup>3+</sup> черно-фиолетовое. Хлораниловая кислота не взаимодействует с ионами Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и K<sup>+</sup> при этой кислотности. Хлораниловую кислоту применяли для определения циркония в некоторых металлах и сплавах [464, 777].

Значительный интерес представляет методика определения циркония в сплавах с плутонием [363]. Цирконий отделяют осаждением *n*-бромминдальной кислотой с последующим определением хлораниловой кислотой.

Навеску сплава растворяют в HCl и H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и выпаривают с серной кислотой до появления густых белых паров. Остаток растворяют в 2 М HCl и доводят объем мерной колбе (25 или 50 мл) до метки. Аликвотную часть раствора, содержащую до 100 мкг Zr, переносят в центрифужную пробирку и доводят той же кислотой до 3 мл (кислотность 1—2 М HCl), прибавляют 2 мл гидросиламина и нагревают на водяной бане 30 мин. К теплomu раствору прибавляют 5 мл раствора *n*-бромминдальной кислоты и вновь нагревают 30 мин., осадок центрифугируют и растворяют в 3 каплях 70%-ной HClO<sub>4</sub> и 2 каплях конц. HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор переносят из центрифужной пробирки в мерную колбу емкостью 25 мл, промывая пробирку 2 М раствором хлорной кислоты, и доводят этим же раствором до метки. В мерную колбу емкостью 10 мл вводят 3 мл раствора хлораниловой кислоты (90 мг хлораниловой кислоты растворяют в 100 мл воды) и доводят до метки раствором из колбы емкостью 25 мл. Далее измеряют оптическую плотность раствора в кювете (толщиной слоя 30 мм при 350 мкм, сравнивая с раствором, приготовленным разбавлением 3 мл хлораниловой кислоты до 10 мл 2 М раствором хлорной кислоты. Содержание циркония находят по калибровочному графику. Для получения калибровочного графика исходят из известных количеств раствора циркония.

При определении циркония в стали [488] раствор для отделения мешающих элементов подвергают электролизу на ртутном катоде. Навеску (0,2—0,5 г) стали

с 0,1—1,5% Zr растворяют в 20 мл 6 M HCl, прибавляют 7 мл 72%-ного раствора HClO<sub>4</sub>, выпаривают до выделения обильных паров хлорной кислоты, разбавляют водой до 20 мл и подвергают электролизу на ртутном катоде 50 мин. током в 0,5 а. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 8 мл 0,1%-ного раствора хлораниловой кислоты, 5 мл 72%-ной хлорной кислоты, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 525 мкм. При содержании менее 0,1% Zr 0,5—1 г стали растворяют в 25—50 мл 6 M HCl, прибавляют 46 мл 72%-ного раствора HClO<sub>4</sub>, выпаривают до появления густых паров хлорной кислоты, разбавляют водой до 50 мл и подвергают электролизу. После электролиза раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл 72%-ного раствора хлорной кислоты и 13 мл  $2 \cdot 10^{-4}$  M раствора хлораниловой кислоты, разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ АРСЕНАЗО I

Взаимодействие циркония с реактивом арсеназо I, предложенным В. И. Кузнецовым, рассмотрено на стр. 49. Этот реагент применяют для фотометрического определения циркония [169]. В отличие от соединений, образующихся при взаимодействии арсеназо I с рзэ, алюминием и другими элементами в слабокислой среде (рН 4—7,5), комплексы циркония и гафния устойчивы в довольно кислых растворах (0,05—0,1 N HCl). При рН 1,5—1,8 мешают титан, а также F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, органические оксикислоты, ослабляющие или уничтожающие окраску.

Навеску анализируемого вещества переводят в раствор точно так, как было описано на стр. 134. Аликвотную часть соляно- или азотнокислого раствора, содержащую не более 0,2 мг Zr, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и добавляют кислоту с таким расчетом, чтобы в конечном объеме (100 мл) ее концентрация была 0,08—0,1 N. К раствору прибавляют 5 мл 0,02%-ного водного раствора арсеназо I. Перед прибавлением реагента вводят 5 мл 0,5%-ного раствора желатин. Раствор разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре или фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 5 см и желтым светофильтром (область пропускания 550—572 мкм). Содержание циркония находят по калибровочному графику, который строят аналогично. Если в растворе присутствуют ионы Fe<sup>3+</sup>, то их предварительно восстанавливают до Fe<sup>2+</sup>, прибавляя к раствору 0,5 мл солянокислого раствора гидроксилamina и нагревая на кипящей водяной бане 1—2 мин.

При наличии тантала, ниобия, титана и других примесей в анализируемой пробе можно прибегнуть к рекомендованному приему [230], используя в качестве раствора сравнения раствор пробы, к которому прибавлен, помимо тех же реагентов, также комплексон III (1 мл 0,05 M водного раствора), связывающий цирконий в бесцветный комплекс, как при определении ализарином.

Метод применяют для определения циркония в рудах [164], а также в алюминиевых и магниевых сплавах.

Арсеназо I позволяет определять гафний и цирконий в их смеси [141]. С увеличением кислотности значение оптической плотности, измеренное в максимуме поглощения обоих комплексов, понижается, но более резко у соединения гафния (рис. 12). В 1 N HCl величина оптической плотности меньше в два раза для циркония и в 19 раз для гафния, чем в 0,25 N кислоте. Таким образом, для определения содержания гафния в смеси с цирконием следует измерить оптическую плотность растворов с различным содержанием гафния в опре-

деленном объеме (например, 60 мкг смеси окислов в 10 мл раствора) в присутствии арсеназо I при различной концентрации соляной кислоты — 0,25 N ( $E_1$ ) и 1 N ( $E_2$ ) — и построить калибровочный график, отложив по оси ординат отношение величин оптических плотностей, полученных при этих концентрациях кислоты, а по оси абсцисс — содержание окиси гафния в смеси (рис. 13). Как видно из графика,

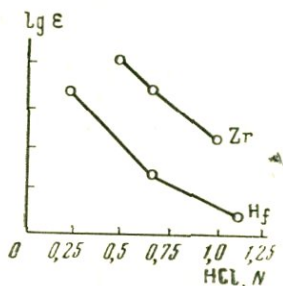


Рис. 12. Зависимость светопоглощения комплексов циркония и гафния с арсеназо I от кислотности раствора

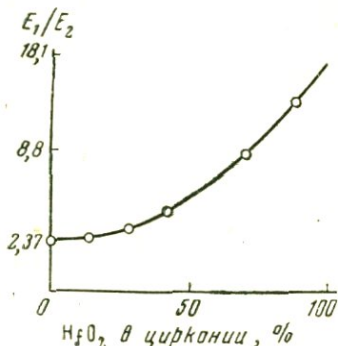


Рис. 13. Зависимость содержания  $HfO_2$  в смеси окислов  $ZrO_2 + HfO_2$  от отношения величин оптических плотностей при 0,25 и 1N HCl.

метод может быть применен для определения от 20 до 100% Hf. При содержании  $HfO_2$  менее 20% отношение оптических плотностей в растворах 0,25 и 1,0 N HCl мало зависит от концентрации гафния.

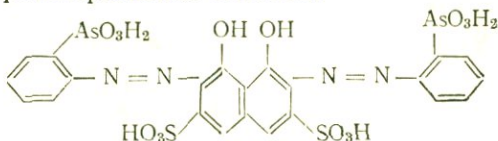
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТОРОНА

Торон [бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота], ранее примененный для фотометрического определения тория [164], был предложен для определения циркония [517]. Он образует окрашенное соединение с ионами циркония в минеральноокислой среде. Однако окраска развивается довольно медленно (2 часа), и для ускорения процесса раствор нагревают 5 мин. до 75° С. При содержании 1—5 мл 70%-ной хлорной кислоты в 100 мл раствора измерение оптической плотности можно проводить не позднее чем через 1 час после нагревания. Не мешают  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Ti^{4+}$ .

Раствор, содержащий 10—100 мкг Zr и 1,5—2% HCl, помещают в мерную колбу емкостью 10 мл. В присутствии  $Fe^{3+}$ , Sn(IV) или хромата вводят 5 капель 20%-ного раствора солянокислого гидросиламина. Затем прибавляют 7 капель конц. HCl и 1,0 мл 0,2%-ного водного раствора торона. Раствор разбавляют до метки водой, нагревают до 75° С и выдерживают при этой температуре 5 мин. По охлаждении измеряют светопоглощение раствора при 555 мкм относительно раствора, содержащего в 10 мл дистиллированной воды 7 капель конц. HCl и 1,0 мл реагента.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ АРСЕНАЗО III

Арсеназо III (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 2,7-бис-  
<-азо-2> фениларсоновая кислота)



получен в 1959 г. Саввиным [249].

Арсеназо III образует с рядом катионов, в том числе с ионами циркония и гафния, особо прочные внутрикомплексные соединения и позволяет определять эти элементы в сильноокислых растворах и даже в присутствии некоторых комплексообразующих веществ. В молекуле арсеназо III (как и в арсеназо I и II) удачно сочетаются в одной функциональной группировке простые группировки  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ - и азогруппы. Группировки  $\text{AsO}_3\text{H}_2$  способствуют образованию прочного комплекса в кислой среде, азогруппа обеспечивает окраску, а оксигруппы способствуют образованию второго шестичленного цикла при взаимодействии с катионом элемента, существенно упрочняющего комплекс и способствующего углублению окраски.

Арсеназо III обычно получают в форме двунатриевой соли. Реагент представляет кристаллический темно-красный порошок, растворимый в воде или разбавленных кислотах, а также в воде, подщелаченной карбонатом натрия. Реагент устойчив как в сухом виде, так и в растворе. Окислители и сильные восстановители разрушают реагент. Окраска водных растворов арсеназо III зависит от pH. Кислые растворы (4—10 N HCl) бывают розовыми или темно-красными. Для фотометрического определения обычно применяют 0,01—0,1%-ный водный раствор арсеназо III. При pH 5 и выше реагент принимает фиолетовую или синюю окраску. Зеленая окраска наблюдается в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [250].

Цирконий и гафний образуют окрашенные соединения с арсеназо III в среде 2—10 N HCl, давая прочный комплекс изумрудно-зеленого цвета. В этих условиях отсутствует гидролиз и полимеризация циркония; реагент достаточно селективен. Определению мешают только  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ . Цирконий и гафний реагируют с арсеназо III при избытке реагента в молярном отношении 1:2.

В большинстве случаев при определении циркония в сложных материалах, например, в рудах, сплавах на основе Cu, Al, Mg и Ti в присутствии Nb, Ta и других элементов, нет необходимости отделять сопровождающие элементы. Фотометрическое определение может быть выполнено непосредственно после разложения пробы. Комплекс циркония с арсеназо III очень устойчив, поэтому сульфаты, фосфаты и другие анионы влияют мало. Оксалаты и фториды маскируют цирконий. Чувствительность 0,01—0,05  $\text{мкг/мл}$  Zr.

Влияние кислотности и молярных отношений  $Zr$  : арсеназо III на интенсивность окраски показано на рис. 14 и 15 [250].

Большинство определений производили при кислотности  $2 N HCl$ , если концентрация циркония достаточно высока (0,1% и выше). Когда содержание циркония мало ( $< 0,01\%$ ), определение ведут при  $9 N HCl$ . Во многих случаях цирконий определяют при кислотности,

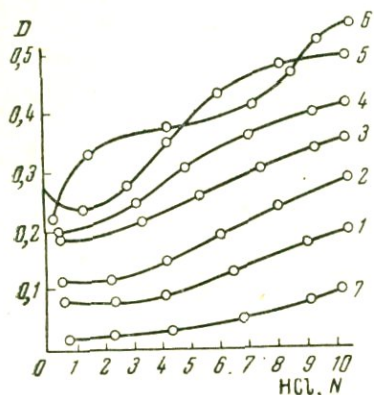


Рис. 14. Влияние концентрации  $HCl$  и молярных отношений на интенсивность окраски.

Концентрация арсеназо III равна  $0,9 \cdot 10^{-5} M$ ; СФ-4, 665 мкг;  $l = 10$  мм; отношение арсеназо III к цирконию: 1 — 0,25 : 1; 2 — 0,5 : 1; 3 — 1 : 1; 4 — 2 : 1; 5 — 10 : 1; 6 — 100 : 1; 7 — реагент.

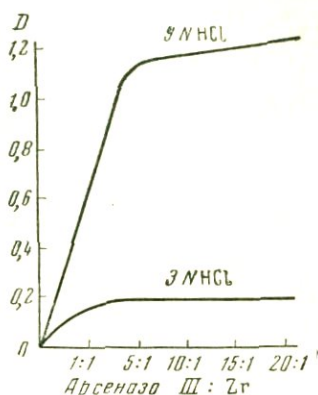


Рис. 15. Влияние молярных отношений арсеназо III к цирконию на интенсивность окраски растворов комплекса.

Концентрация арсеназо III  $0,9 \cdot 10^{-5} M$ . Оптическую плотность измеряли относительно воды.

соответствующей азеотропной смеси  $HCl$  ( $\sim 6,1 N HCl$ ) [172]. Так как титан при отношении  $Zr : Ti = 1 : 1000$  не мешает определению циркония с использованием арсеназо III, то титановую кислоту используют как соосадитель при концентрировании циркония.

**Определение циркония в рудах.** Горюшина и Романова [79] применили арсеназо III для определения малых количеств циркония в рудах. Определение выполняют в  $2 N HCl$ . Перед определением  $2 N$  солянокислый раствор нагревают до кипения. Окраска, развивающаяся в растворе после добавления арсеназо III, устойчива в присутствии желатины 2 часа. Определение микрограммовых количеств циркония возможно в присутствии более  $100$  мг  $Al$ ; до  $20$  мг  $Sn$  (IV), до  $10$  мг  $Ti$ ,  $Be$  и  $Ni$ ; до  $5$  мг  $Cu$  и  $Fe$  (III) в растворе объемом  $50$  мл; после восстановления  $SnCl_2$  допустимо содержание до  $15$  мг  $Fe$ . Мешают уран и торий. Метод применим для определения циркония в рудах и побочных продуктах обогащения (хвосты, шламы, фракции с высоким содержанием титана, железа, алюминия и т. п.).

0,1—0,2 г анализируемого материала помещают в платиновую чашку, в которой находится 5 г смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^*$ . После перемешивания чашку помещают в муфель, нагретый до  $800^\circ\text{C}$ , и сплавляют при этой температуре 7—10 мин. Вращением чашки распределяют плав таким образом, чтобы он застыл по стенкам тонким слоем. После охлаждения прибавляют воду и нагревают на песчаной бане. Раствор с осадком переносят в стакан (при необходимости выщелачивание повторяют), разбавляют водой до 100—150 мл и нагревают для лучшей коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют в 2*N*  $\text{HCl}$ . Раствор переводят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доводят объем раствора до метки той же кислотой. Для фотометрического определения отбирают в стакан емкостью 50 мл аликвотную часть раствора, содержащую ориентировочно 5—25 мг  $\text{Zr}$ , и нагревают до кипения. По охлаждению переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 3 мл 1%-ного раствора желатинны \*\* и 1 мл 0,1%-ного водного раствора арсената III (готовят растворением реагента в воде при нагревании и последующем добавлении 15 мл  $\text{HCl}$  (1 : 5)), доводят объем до метки 2*N*  $\text{HCl}$  и измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-М, в кюветках с толщиной слоя 2 см и красным светофильтром.

Градуировочный график строят следующим образом. В стакан емкостью 50—100 мл отбирают пипеткой 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл стандартного раствора соли циркония, содержащего 50 мкг  $\text{ZrO}_2$  в 1 мл \*\*\*, туда же приливают по 10 мл 2*N*  $\text{HCl}$ , затем нагревают растворы до кипения. После охлаждения растворы переводят в мерные колбы емкостью 50 мл, приливают 3 мл 1%-ного раствора желатинны, 1 мл 0,1%-ного раствора арсената III, а объем раствора доводят до метки 2*N*  $\text{HCl}$ . Одновременно готовят раствор сравнения, беря 10 мл 2*N*  $\text{HCl}$  и повторяя те же операции. Чувствительность метода —  $4 \cdot 10^{-3}\%$ . Относительная погрешность — 5%. Продолжительность одного определения составляет 1—1,5 часа.

**Определение циркония в алюминиево-магниево-сплавках.** Метод был разработан Кузнецовым и Саввиным в 1961 г. [173].

Навеску сплава (0,2—2 г), содержащую 2—4 мкг  $\text{Zr}$ , растворяют в 6*N*  $\text{HCl}$  с добавлением  $\text{HNO}_3$  для растворения меди. Выпаривают пробу до влажных солей, прибавляют 1 мл раствора титанз, содержащего 5 мг/мл  $\text{Ti}$ , 5 мл 6*N*  $\text{HCl}$  и разбавляют водой до 50—100 мл. Прибавляют 13 мл 40%-ного раствора  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и контролируют pH индикаторной бумагой. pH должен находиться в пределах 2—2,5. Раствор выдерживают на горячей бане 30—60 мин. Небольшой хлопьевидный осадок гидроокисей титана и циркония отфильтровывают через фильтр диаметром 7 см и промывают водой. Переносят фильтр вместе с осадком в стакан, в котором производилось осаждение, прибавляют 10 мл 6*N*  $\text{HCl}$ , нагревают раствор 15—20 мин., время от времени перемешивая небольшой стеклянной палочкой. Отфильтровывают гомогенную бумажную пульпу, собирая фильтрат в колбу на 50 мл. Стакан и фильтр промывают три раза 2,5—3 мл 6*N*  $\text{HCl}$ . Важно учесть расход раствора при промывании, так как объем 6*N*  $\text{HCl}$ , который может быть использован для промывания, лимитируется 9—10 мл. Прибавляют 1 мл раствора арсената III, перемешивают, затем прибавляют 30 мл конц.  $\text{HCl}$  и разбавляют 6*N*  $\text{HCl}$  до метки. Закрывают колбу плотно пробкой, чтобы избежать потерь  $\text{HCl}$ . Затем измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при 665 мкм в 10 мм кювете или на фотоколориметре с красным светофильтром в кювете на 20 мм. Первый раствор для калибровочного графика принимается в качестве стандарта.

\* Готовят растиранием в фарфоровой ступке смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1,5 : 1$ .

\*\* При анализе материалов с высоким содержанием кремния желатину можно не добавлять (чтобы избежать коагуляции кремневой кислоты); оптическую плотность измеряют в этом случае не позднее, чем через 30 мин. после добавления арсената III; градуировочный график строят также в отсутствие желатинны.

\*\*\* Стандартный раствор соли циркония готовят растворением навески его хлороксида в 2*N*  $\text{HCl}$ .

Для построения калибровочного графика в серию мерных колб емкостью 50 мл вводят 0; 0,4; 0,8; 1,6; 4,0; 6,0 и 8,0 мл раствора соли циркония в 6 N HCl, содержащего в 1 мл 5 мкг Zr, 1 мл раствора соли титана в 6 N HCl, содержащего 5 мг/мл Ti, 1 мл 0,25%-ного раствора арсенazo III, 30 мл концентрированного раствора HCl и разбавляют 6 N раствором до метки. Вместо 6 N HCl можно пользоваться раствором HCl (1 : 1) или азеотропной смесью (~6,1 N).

### Определение циркония в гафнии с применением арсенazo III.

Исключительным сходством химических свойств циркония и гафния объясняется то, что почти все применяемые для их фотометрического определения органические реагенты дают совершенно идентичные окраски с ионами обоих элементов. Однако некоторые окрашенные комплексы гафния при высокой кислотности несколько менее устойчивы, чем комплексы циркония. Так, например, руфигалловая кислота [415] и 2,4-дисульфобензаурин-3,1-дикарбоновая кислота [172] образуют с ионами гафния окрашенные комплексы, разрушающиеся при высокой кислотности, в то время как такие же комплексы циркония в аналогичных условиях устойчивы. Показано также, что оптическая плотность растворов комплекса гафния и арсенazo I в 1 N HCl резко снижается по сравнению с оптической плотностью в 0,25 N HCl, в то время как оптическая плотность растворов комплекса циркония с этим реагентом снижается лишь незначительно. На этом основании была предложена методика определения 20% окиси гафния и выше в смеси с окисью циркония [141].

Для определения малых количеств циркония в металлическом гафнии Елинсон и Мирзоян [90] использовали арсенazo III. Для установления возможности определения циркония в гафнии с арсенazo III была изучена устойчивость их комплексов к кислотности. Из рис. 16 видно, что максимум оптической плотности для комплексов обоих металлов находится при 1 N HCl. При увеличении кислотности до 4 N оптическая плотность резко уменьшается для комплекса гафния и мало изменяется для комплекса циркония. При увеличении кислотности до 6 N оптическая плотность обоих комплексов вновь повышается, но при этом уже не наблюдается такого постоянства значений поглощения, как при 4 N HCl. Резкое понижение оптической плотности раствора комплекса гафния с арсенazo III в 4 N HCl по сравнению с оптической плотностью раствора комплекса циркония при той же кислотности было использовано для определения малых количеств циркония в металлическом гафнии.

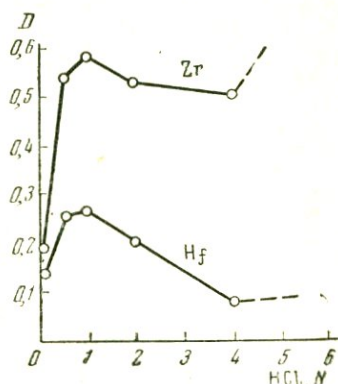


Рис. 16. Оптическая плотность ( $D$ ) растворов комплексов циркония и гафния с арсенazo III в зависимости от концентрации HCl.

Взято по 50 мкг Zr и Hf и 2 мл 0,05%-ного раствора арсенazo III в объеме 50 мл.

К 10—20 мг металлического гафния в платиновой чашке прибавляют 50 мл воды и 1 мл  $H_2F_2$ , накрывают чашку крышкой и оставляют до полного растворения навески. К раствору прибавляют 1 мл  $H_2SO_4$  (пл. 1,84), упаривают до появления густых белых паров, стенки чашки ополаскивают 2—3 мл воды и упаривают досуха. Остаток растворяют в 4 N HCl при нагревании, раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят 4 N HCl до метки. Из полученного раствора отбирают в мерную колбу емкостью 50 мл аликвотную часть, содержащую не более 50 мкг Hf, разбавляют 4 N HCl до 25—35 мл, нагревают раствор до кипения и по охлаждению прибавляют 2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III. Затем доводят до метки 4 N HCl и через 30 мин. измеряют оптическую плотность раствора на фото-

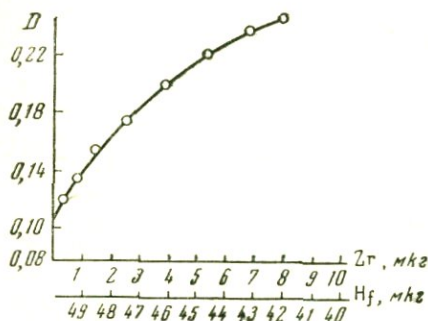


Рис. 17. Оптическая плотность растворов комплексов с арсеназо III в зависимости от концентрации циркония при 4 N HCl.

Объем 50 мл; сумма Hf + Zr = 50 мкг; 2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III;  $l = 30$  мм;  $\lambda = 650$  мкм; раствор сравнения—4 N HCl+2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III в 50 мл.

раствор переводят в центрифужную пробирку, гафний осаждают аммиаком, прибавляя его по каплям. Осадок центрифугируют, промывают водой с несколькими каплями аммиака, растворяют в пробирке в 4 N HCl, раствор переводят в мерную колбу и далее поступают, как описано выше.

Определение малых количеств гафния в отсутствие циркония может быть произведено фотометрически с использованием арсеназо III в среде 1 N HCl. Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 50 мл отбирают стандартный раствор гафния с содержанием от 5 до 50 мкг с интервалом в 5 мкг, разбавляют 1 N HCl до 25—30 мл, нагревают растворы в колбах до кипения, по охлаждению прибавляют по 2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III и доводят до метки 1 N HCl. Через 30 мин. измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-М с красным светофильтром в кювете с толщиной слоя 3 см, сравнивая с раствором реагента в 1 N HCl.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ КСИЛЕНоловым Оранжевым

Для фотометрического определения циркония и гафния ксиленоловый оранжевый был применен Ченгом в 1959 г. [382, 384]. В 0,15—0,25 N сернокислых растворах ксиленоловый оранжевый с ионами циркония образует окрашенный комплекс при молярном отношении 1 : 1. Максимум светопоглощения раствора комплекса находится при

фотоколориметре ФЭК-М с красным светофильтром. Концентрацию циркония и гафния находят по калибровочному графику (рис. 17). Применяют свежеприготовленный раствор арсеназо III (0,05 г препарата растворяют в 80—90 мл воды, прибавляют 5 мл 6 N HCl и доводят до 100 мл водой). Мешают Th,  $U^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Ионы  $Fe^{3+}$  восстанавливают до  $Fe^{2+}$  прибавлением нескольких кристалликов аскорбиновой кислоты. Все другие элементы не мешают. Точность метода характеризуется средней квадратичной ошибкой около  $\pm 20\%$  (при содержании 0,5% Zr) и  $\pm 10\%$  (при содержании 1% Zr в Hf). Некоторые образцы металлического гафния, полученного иодидным аффинажем в виде проволоки или прутков, могут содержать вольфрам или молибден. В этом случае после растворения навески в  $H_2F_2$  и выпаривания до паров  $H_2SO_4$  остаток растворяют в 10—15 мл воды, раствор

535—540 мк, в то время как один реагент имеет максимум поглощения при 440 мк (рис. 18). Молярный коэффициент погашения в 0,2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для соединения циркония равен 33 840, а для соединения гафния в 0,3 N HClO<sub>4</sub>—48 700. Максимальная окраска наблюдается при концентрации 0,8 N HCl и HClO<sub>4</sub>. В HClO<sub>4</sub> окраска развивается через 2 часа. Закон Бера соблюдается при содержании 5—70 мкг циркония в 50 мл раствора. Константа устойчивости комплекса, рассчитанная на основе спектрофотометрических данных, равна  $4,0 \cdot 10^7$  [383]. Образованию комплекса циркония и гафния с ксиленоловым оранжевым мешают F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, цитрат и тартрат. Из катионов мешают Fe<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> и Mo (VI). Рекомендуется Fe<sup>3+</sup> восстанавливать аскорбиновой кислотой, а Bi<sup>3+</sup> маскировать раствором NaCl. В присутствии Sn (II) и Mo (VI) цирконий определяют в 0,8 N растворе HClO<sub>4</sub>.

Окрашенные комплексы с ионами циркония и гафния образует метилтимоловый синий.

Ченг [385a] изучал образующиеся окрашенные комплексы циркония и гафния. Комплекс циркония более устойчив и образуется в более кислой среде (0,8—1 N HClO<sub>4</sub>), чем комплекс гафния (рН 3). Так как H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> полностью маскирует комплекс циркония и очень мало влияет на комплекс гафния, то были найдены условия фотометрического определения гафния в присутствии циркония.

**Определение циркония в ниобии и других металлах.** При определении микрограммовых количеств циркония в ниобии трудность заключается в том, что во время его растворения для того, чтобы избежать гидролиза, обычно вводят оксалат-, пероксид-, фторид- или тартрат-ионы, которые разрушают окрашенный комплекс циркония с ксиленоловым оранжевым и другими реагентами. Поэтому считалось, что фотометрическое определение циркония возможно только после удаления большей части ниобия [210, 296], что значительно осложняет анализ. Елинсон и Нежнова разработали [92] фотометрический метод определения микрограммовых количеств циркония в ниобии и других металлах без их разделения с использованием ксиленолового оранжевого. Для перевода 100 мкг Nb в раствор после разложения навески сульфатом аммония и серной кислотой достаточно от 0,06 до 0,1 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. По стехиометрическому отношению Nb : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 1 [199] на 100 мкг Nb требуется

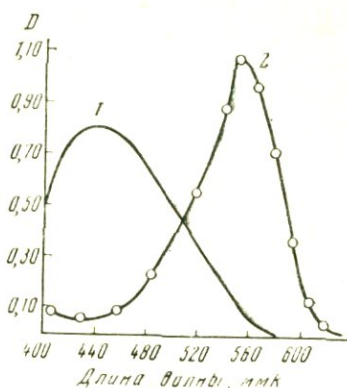


Рис. 18. Кривая поглощения ксиленолового оранжевого и его комплекса с цирконием.

1 —  $5 \cdot 10^{-5}$  M ксиленоловый оранжевый в 0,5 N HCl; 2 —  $5 \cdot 10^{-5}$  M ксиленоловый оранжевый и  $1 \cdot 10^{-4}$  M ZrOCl<sub>2</sub> в 0,5 N HCl; СФ-4; кювета — 10 мм

0,12 мл 30%-ной  $H_2O_2$ . Таким образом, при переводе ниобия в раствор с добавлением 0,1 мл  $H_2O_2$  не будет оставаться свободной  $H_2O_2$ , влияющей на окраску комплекса циркония. Известно [37, 98], что в пероксидной среде ниобий также дает окрашенный комплекс с ксиленоловым оранжевым, интенсивность окраски которого уменьшается с увеличением кислотности. Наибольшая разница оптических плотностей комплексов ниобия и циркония наблюдается в 0,3—0,4  $N$   $H_2SO_4$ . Тем не менее, и при этой кислотности большие количества ниобия будут завышать результаты определения циркония. Комплексон III в 0,4  $N$   $H_2SO_4$  полностью разрушает окрашенный комплекс циркония с ксиленоловым оранжевым и не влияет на окраску комплекса ниобия. Поэтому, если раствором сравнения будет служить аликвотная часть того же раствора после добавления раствора комплексона III, то светопоглощение за счет комплексов ниобия и других металлов с ксиленоловым оранжевым, не реагирующих в 0,4  $N$   $H_2SO_4$  с комплексом III, будет полностью элиминировано.

Навеску сплава (100 мг) растворяют в жаростойком стакане в 0,3 г сульфата аммония и 3 мл  $H_2SO_4$  пл. 1,84 (отмеряют пипеткой), нагревая на электрической плите. После полного разложения к раствору прибавляют 0,1—0,2 мл 30%-ной  $H_2O_2$ , раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Раствор будет 1  $N$  по  $H_2SO_4$ . В мерные колбы емкостью 50 мл отбирают 2 аликвотные части раствора, содержащие не более 50 мкг Zr, прибавляют 1  $N$  раствор  $H_2SO_4$  (пл. 1,030 при 20° С) до 20 мл. В одну из колб вводят 0,2 мл 0,05  $M$  раствора комплексона III, тщательно перемешивают, затем в обе колбы вводят по 1 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и доводят водой до метки (раствор будет 0,4  $N$  по  $H_2SO_4$ ). Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре ФЭКН-57 при 536 мкм (светофильтр № 5) в кювете с толщиной слоя, равной 30 мм, относительно аликвотной части раствора, в которую введен комплексон III.

Содержание циркония находят по калибровочному графику, для построения которого в ряд мерных колб емкостью 50 мл вводят 0; 5; 10; 20... 50 мкг в виде раствора соли, разбавляют 1  $N$  раствором  $H_2SO_4$  до 20 мл, прибавляют по 1 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и доводят водой до метки. Оптическую плотность растворов измеряют, как описано выше, относительно первого (нулевого) раствора.

Окраска развивается немедленно и устойчива длительное время. Определению циркония не мешают Nb(V), U(VI), Mo(VI), W(VI), Al(III) и рзэ. Содержание железа не должно превышать 50 мкг. Чувствительность 0,005%. Погрешность для сотых долей процента циркония составляет  $\pm 10\%$ . Продолжительность одного определения составляет 15—20 мин.

**Определение циркония в рудах.** Метод разработан Лукьяновым и Князевой в 1961 г. [188].

Навеску руды (0,2—0,5 г) сплавляют в корундовом тигле с 5—10 г перекиси натрия при 650° С. Охлажденный плав выщелачивают горячей водой, растворяют 5—10 мин. до разрушения перекиси водорода (объем раствора должен быть не менее 250—300 мл). Осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента) и первые порции фильтрата проверяют на отсутствие перекиси водорода (проба подкисленного серной кислотой фильтрата с солью титана). Промывают осадок на

фильтре 3—4 раза 5%-ным раствором едкого натра, 1—2 раза водой и растворяют в горячей 2 N HCl. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, доводя до метки 2 N HCl. Отбирают аликвотную часть раствора (5 или 10 мл), выпаривают с 5 мл перегнанной HCl до (~1 мл). Раствор из стаканчика количественно переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляя 0,5 мл 0,01 M (~0,8%) водного раствора хиленолового оранжевого и доводят до метки 0,5 N HCl. Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 5 (536 мкм) в кюветах с толщиной слоя 20 мм. Калибровочный график строят аналогично. Определению циркония (50 мкг) не мешают до 5 мг Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, до 2 мг Co, Nd<sup>3+</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, до 1 мг Zn, La, Ti, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sn(II), до 0,5 мг Al, Cd, Sn(IV), до 0,2 мг Ni, UO<sub>2</sub><sup>+</sup>, до 0,05 мг Fe<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>.

**Определение гафния в жаропрочных сплавах.** Метод разработан Ченгом в 1959 г. [384] для сплавов, содержащих 0,01—0,5% Hf (в отсутствие циркония), а также содержащих Al, Ti, Mo, Cr, Co, Fe и небольшие количества C, S, Bi, Mn, Cu.

Навеску (0,1—1 г) сплава растворяют при нагревании в 15 мл конц. HCl и 5 мл конц. HNO<sub>3</sub> прибавляют 2 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 10—20 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1), выпаривают до появления паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, разбавляют водой до 75 мл и электролизуют с ртутным катодом при 15—20 а (до отрицательной реакции на хром). По окончании электролиза раствор кипятят (до исчезновения желтой окраски), прибавляют 40 мг Ti (в виде сульфата), вводят NH<sub>4</sub>OH (1 : 1) до pH 8—9, нагревают до кипения, а осадок отфильтровывают, промывают его три раза горячим 19%-ным раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и растворяют в 25 мл горячей 0,8 N HClO<sub>4</sub>. Стакан и фильтр промывают 0,8 N раствором HClO<sub>4</sub>, присоединяют промывную жидкость к раствору (общий объем ~40 мл) и разбавляют водой до 100 мл. К 10—20 мл полученного раствора прибавляют 1 мл 1%-ного раствора NaCl в 1%-ной тиогликолевой кислоте, 3 мл 0,05%-ного раствора хиленолового оранжевого, разбавляют водой (а если аликвотная часть составляла только 10 мл, то 0,3 N раствором HClO<sub>4</sub>) до 25 мл и измеряют оптическую плотность при 535 мкм относительно раствора, полученного аналогично.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ПИРОКАТЕХИНСЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

Пирокатехиновый фиолетовый (3,3',4'-триоксифуксон-2-сульфокислота) образует с ионами циркония и гафния стабильные окрашенные комплексы, устойчивые в присутствии комплексона III. Вначале пирокатехиновый фиолетовый применяли как индикатор при комплексометрическом титровании различных элементов [774]. В 1956 г. Флашка и Садек [453] использовали этот реагент для обнаружения циркония, а затем Флашка и Фара [451] — для фотометрического определения малых количеств циркония. Пирокатехиновый фиолетовый выгодно отличается от ализарина S, арсеназо и других реагентов тем, что позволяет вести определение в присутствии ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Было предложено несколько фотометрических методов определения циркония. По одному варианту [816] комплекс циркония получают при добавлении пирокатехинового фиолетового к раствору с pH 3, а затем уже при помощи ацетатного буферного раствора значение pH доводят до 5,2. По другому методу [451] реагент прибавляют к нейтральному раствору соединения циркония с комплексомом III с дальнейшим доведением pH до 5,2. Эти различные

пути применения реагента приводят к образованию различных комплексов и, хотя чувствительность второго метода значительно ниже чувствительности первого, второй метод более селективен.

Цирконий с пирокатахиновым фиолетовым образует при pH выше 5 окрашенный комплекс ярко-синего цвета с максимумом оптической плотности 625 мкм, в то время как водный раствор самого реагента имеет максимум оптической плотности около 450 мкм и незначительно поглощает свет при 625 мкм. Прибавление комплексона III препятствует гидролизу циркония и не мешает развитию окраски. Только при очень большом избытке комплексона III оптическая плотность раствора заметно уменьшается. Интенсивность окраски сильно зависит от pH. Максимум достигается при 5,6. Такой pH создают применением ацетатного буферного раствора, содержащего 27 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 1 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 1 л. Молярный коэффициент погашения комплекса циркония при 625 мкм оказался равным более 13 000. Наибольшее светопоглощение наблюдается через 30—40 мин. после прибавления реагента, окраска устойчива длительное время (несколько часов). В присутствии комплексона III определению циркония не мешают Al, Fe, Mg, Ni, Ti, W и другие элементы. Мешают большие количества Th (IV) и U (VI).

**Определение циркония в уране и тории [94].** Цирконий определяют фотометрическим методом пирокатахинового фиолетового после его отделения от урана экстракцией купфероната хлороформом из 1 N HCl (см. стр. 85, 196); цирконий может быть также определен в присутствии урана и тория, если эти элементы ввести в нулевой раствор в тех же количествах, что и в анализируемом растворе.

Аликвотную часть сернокислого или солянокислого раствора соли циркония, содержащую не более 60—70 мкг Zr, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 3 мл 0,05 N раствора комплексона III и 2 капли 0,05%-ного раствора метилового красного. К раствору прибавляют по каплям раствор аммиака (1 : 5) до появления желтой окраски, а затем осторожно по каплям прибавляют 0,5%-ную серную кислоту до перехода желтой окраски в оранжевую. К полученному таким образом раствору прибавляют буферный раствор с pH 5,5 до 40—45 мл, затем прибавляют 2 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  M раствора пирокатахинового фиолетового и доводят буферным раствором до метки. Раствор перемешивают и через 50—60 мин. измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭКН-57 в кювете с толщиной слоя 3 см с желтым светофильтром относительно раствора, который готовят одновременно в колбе емкостью 50 мл, вводя все реагенты, но без циркония. Концентрацию циркония находят по калибровочному графику, который строят следующим образом: в ряд мерных колб емкостью 50 мл помещают от 5 до 70 мкг Zr в виде соли, а далее поступают, как описано. По величинам оптической плотности строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию циркония (в мкг), а по оси ординат — оптическую плотность. Чувствительность метода 0,005% Zr.

**Определение циркония в фосфоритах.** Метод разработан Черниковым, Лукьяновым и Князевой в 1959 г. [302].

Навеску материала 0,2—0,5 г (в зависимости от содержания циркония) нагревают 15—20 мин. с 40 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1 : 3), на песчаной бане в стакане емкостью 200—250 мл накрытом часовым стеклом. Так как цирконий входит в состав фосфоритов в виде минерала циркона ( $\text{ZrSiO}_4$ ), то после обработки кислотой он остается в нерастворимом остатке. Послед-

ний количественно переносят на бумажный фильтр (синяя лента) и тщательно промывают горячей водой. Фильтр с остатком помещают в платиновую чашку, высушивают, озолотят и прокаливают в муфеле 20—30 мин. Охлаждают, добавляют 1—3 г бифторида калия, сплавляют в муфеле до получения прозрачного плава. К охлажденному плаву добавляют 15—20 мл конц.  $H_2SO_4$  и выпаривают на песчаной бане до обильного выделения паров серной кислоты. По охлаждении переносят сернистый раствор из чашки в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают в стаканчик аликвотную часть раствора, содержащую 5—70 мкг Zr, удаляют свободную  $H_2SO_4$  выпариванием досуха, добавляют 5 мл конц. HCl и выпаривают на песчаной бане до ~0,5 мл\*.

Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, споласкивая стаканчик 3—4 раза 4—5 мл воды. Затем в колбу вводят 1 мл 0,05 M раствора комплексона и перемешивают. Прибавляют аммиак по метиловому красному (1 капля 0,001% водно-щелочного раствора) и добавляют разбавленную HCl до появления слабо-розовой окраски раствора. Приливают 15—20 мл ацетатного буферного раствора (pH 5,2—5,4), 4 мл 0,001 M (~0,04%) раствора пирокатехинового фиолетового, доводят буферным раствором до метки и тщательно перемешивают. Оптическую плотность измеряют через 30 мин. на фотоколориметре в кюветках с толщиной слоя 2 см с зеленым светофильтром. Раствором сравнения служит такой же раствор пирокатехинового фиолетового в ацетатном буферном растворе. Содержание циркония находят по калибровочному графику, который строят аналогично.

Пирокатехиновый фиолетовый был использован для определения циркония в титане и его сплавах. Влияние титана устраняют комплексоном III и снижением количества реагента [300].

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ФЕНИЛФЛУОРОНОМ

Цирконий с фенилфлуороном (2,3,7-триокси-9-фенил-6-флуорон) дает малорастворимое соединение ярко-красного цвета [481]. Интенсивность окраски зависит от концентрации циркония. При небольшом его содержании раствор приобретает красно-оранжевый цвет вследствие смешения желтой окраски реагента и красной окраски соединения. Фенилфлуоронат циркония наиболее полно образуется в 0,4—0,5 N HCl. Максимум поглощения фенилфлуороната циркония находится при 335 мкм. Раствор реагента в этой области спектра практически не поглощает света. Фенилфлуоронат циркония растворим в этаноле, бутаноле, метилэтилкетоне, циклогексаноне, но окраска сохраняется продолжительное время только в спиртовых растворах. Методом изолярических серий Жаровский и Пилипенко [105] определили, что цирконий реагирует с фенилфлуороном при молярном отношении 1:4, т. е. образуется  $Zr(C_{19}O_6H_{11})_4$ . Окраска устойчива в присутствии желатины более 4 час.; вполне воспроизводима. Обнаруживаемый минимум в солянокислом или азотнокислом растворе составляет 0,32 мкг Zr в 1 мл, в сернокислом — 2,4 мкг в 1 мл Zr. Мешают ионы  $F^-$  и  $PO_4^{3-}$ , а также Ti (IV), Sn (IV), Sb (V), Ta (V), Nb (V) и ионы, имеющие собственную окраску. Не мешают

\* Соединение циркония с пирокатехиновым фиолетовым образуется быстрее после обработки испытуемых растворов концентрированными кислотами. Такая обработка переводит цирконий в реакционноспособную форму и значительно повышает оптическую плотность полученного раствора.

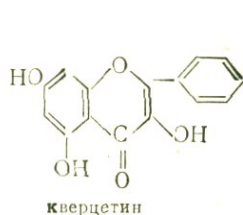
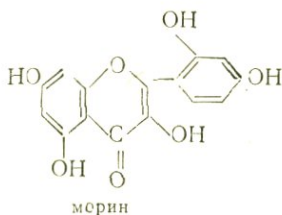
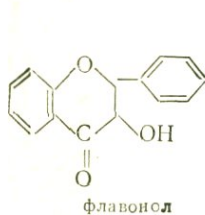
щелочные, щелочноземельные металлы, Th (IV), Zr (II), Al (III), Cd (II) и другие двухвалентные металлы. Мешает Fe (III), если его содержание превышает в 50 раз содержание Zr, а также Cr, Co, Ni, Cu, если их содержание превышает содержание Zr в 200—300 раз. Метод может быть использован для определения малых количеств циркония (до 0,5 мг) в сплавах с алюминием, магнием и некоторыми другими металлами.

Навеску сплава (0,05—0,5 г), содержащую 0,01—0,5 мг Zr, растворяют сначала на холоду, а затем при нагревании в 10 мл HCl (1 : 1). Если раствор мутный, то добавляют по каплям 1 мл HNO<sub>3</sub> и нагревают до удаления окислов азота. Переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Вначале в аликвотной части раствора (5 или 10 мл) устанавливают кислотность раствора, титруя 0,1 N раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого. Затем в мерную колбу емкостью 25 мл отбирают нужную аликвотную часть раствора, прибавляют столько кислоты (или щелочи), чтобы раствор был в конечном объеме 0,5 N по HCl. Добавляют при перемешивании 1 мл 0,5%-ного раствора желатини, 5 мл 0,03%-ного этанольного раствора фенолфталеона и доводят водой до метки. Через 20 мин. измеряют оптическую плотность при 535 мкм. Содержание циркония находят по калибровочному графику. Определение можно также заканчивать сравнением интенсивностей окрасок с одновременно приготовляемой шкалой.

Аналогично взаимодействует с цирконием и *m*-нитрофенилфлуорон [2,3,7-триокси-9-(3'-нитрофенил)флуорон], позволяющий с большой чувствительностью определять цирконий [712]. Образующийся комплекс не стабилен в водных растворах, поэтому оптическую плотность измеряют в циклогексанон-этанольных растворах. Определению циркония мешают Fe<sup>3+</sup>, Ti, Ge, Sn, а также фториды и оксикислоты. Описано также взаимодействие ионов циркония с 9-метил-2,3,7-триокси-6-флуороном [612].

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ДРУГИМИ РЕАГЕНТАМИ

Определение циркония оксифлавоновыми красителями. Оксифлавоновые красители — флавонол, морин и кверцетин —



дают окрашенные соединения с ионами циркония и используются как люминесцентные и фотометрические реагенты.

Флавонол образует с цирконием флуоресцирующее комплексное соединение в 0,2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и рекомендован как высокоселективный реагент для люминесцентного определения циркония [321].

Морин в кислой среде образует с ионами циркония соединение лимонно-желтого цвета, пригодное для фотометрического определения [322, 467, 785]. В зависимости от концентрации, природы кислоты и ионной силы растворы имеют максимум светопоглощения при 420 и 470 мкм [718, 719]. С увеличением концентрации кислоты поглощение растет в ряду  $H_2SO_4 < HCl < HClO_4$  и остается постоянным, если кислотность по HCl будет 0,4—1,5 N. Светопоглощение раствора комплекса растет с увеличением ионной силы, если оптическую плотность измерять при 420 мкм; поэтому предпочитают измерять оптическую плотность при 470 мкм (или 436 мкм), но чувствительность метода меньше. Светопоглощение растворов комплекса не зависит от отношения Zr : морин, если на г-атом циркония взято более двух молей морина. Комплекс плохо растворим в воде, но хорошо растворим в водно-этанольных растворах (при содержании от 25 до 75% этанола). Избыток этанола не влияет на светопоглощение. Компоненты реагируют при отношении Zr : морин = 1 : 1. Кажущаяся константа диссоциации комплекса, рассчитанная из спектрофотометрических данных, равна  $2,6 \cdot 10^{-5}$ . Закон Бера соблюдается до концентрации циркония 30 мкг/мл. Определению циркония морином не мешают  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , Ni, Co, Al (при отношении не более 1 : 1). Ионы  $Fe^{3+}$  восстанавливают прибавлением аскорбиновой кислоты. Метод пригоден для определения циркония в сталях, карбидах и некоторых сплавах.

*Определение циркония в сплавах с магнием* [784]. Навеску (1—3 г) сплава, содержащего 0,07—0,7% Zr, обрабатывают 60 мл HCl (1 : 1). Нерастворившийся осадок отфильтровывают и вместе с фильтром озоляют и сплавляют в платиновой чашке с персульфатом аммония. Плав выщелачивают 5%-ным раствором  $H_2SO_4$ , раствор фильтруют, фильтрат присоединяют к первому фильтрату. Раствор в мерной колбе емкостью 250 мл доводят до метки 0,6 N раствором HCl. К 10 мл этого раствора прибавляют 5 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты и разбавляют до 100 мл 0,6 N раствором HCl. Из полученного раствора отбирают 10 мл раствора в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 5 мл этанола (или метанола), 1 мл 0,2%-ного этанольного раствора морина, доводят 0,6 M раствором HCl до метки и через 20—60 мин. измеряют оптическую плотность при 436 мкм. Количество циркония находят по калибровочному графику, полученному аналогично.

Кверцетин [481] аналогично морину образует окрашенное комплексное соединение с ионами циркония в кислом растворе. Для фотометрического определения циркония найдены следующие оптимальные условия: кислотность 0,5 N по HCl, в 25 мл должно содержаться не менее 8 мл этанола и 3 мг кверцетина. Окрашенный комплекс циркония имеет максимум поглощения света при 440 мкм. Растворы подчиняются закону Бера при содержании до 60 мкг  $ZrO_2$ . Компоненты взаимодействуют при отношении Zr : кверцетин = 1 : 1, а при большом избытке — 1 : 2.

Разработан метод флуорометрического определения циркония в присутствии многих металлов [507]. Цирконий отделяют от мешающих элементов экстрагированием комплекса циркония с 2-те-ноилтрифторацетоном и ксилолом, реэкстрагируют из органического раствора 12 N раствором HCl и определяют кверцетином.

Для этого анализируемый раствор встряхивают 10 мин. с 10 мл раствора, содержащего 9 г теноилтрифторацетона в 100 мл ксилола. Органический слой разбавляют 25 мл ксилола и встряхивают с 5 мл 12 N HCl 15 мин. К водному раствору прибавляют 1 мл раствора кверцетина, содержащего 35 мг в 100 мл абсолютного этанола, разбавляют этанолом до 25 мл и флуорометрируют. Определению циркония не мешают Al, Mg, Ti ( $\leq 2$  мг), V, Fe, Sn, Ni, Co, Cr, U, Th, Bi и Nb.

Чувствительность определения составляет 0,05 мкг Zr в 25 мл раствора. Погрешность определения  $\pm 4\%$ .

*Определение циркония в присутствии титана.* Соединение циркония с кверцетином интенсивно флуоресцирует, в то время как сам реагент не флуоресцирует. На этом основании Головина, Алимарин и Тенякова [73] разработали флуорометрический метод определения циркония. Цирконий отделяют от титана и железа методом хроматографии на бумаге при использовании в качестве подвижного растворителя смеси этанола с HCl (4 : 1) на полосках бумаги ватмана № 1 длиной 30 см и шириной 3 см. Экспозиция 8 час. После проявления хроматограммы 0,01%-ным этанольным раствором кверцетина цирконий определяют сравнением интенсивности флуоресценции пятна с флуоресценцией стандартных пятен. Метод может быть использован при определении циркония в рудах.

*Определение гафния в цирконии.* Перекись водорода разрушает соединение циркония с кверцетином в значительно большей степени, чем соединение с гафнием. Это позволило разработать метод определения гафния в цирконии [374].

К флуориметрическим реагентам на цирконий принадлежит датисцин (3-рутенозид 3,5,7,2'-тетраоксифлавона). Предложен флуориметрический метод, позволяющий определять от 0,005 до 3 мкг Zr в 1 мл в алюминиевых и магниевых сплавах [74].

*Определение циркония хромазуолом S.* Натриевая соль 2,6-дихлордиметилсульфоксифуксондикарбоновой кислоты (хромазуол S) была предложена как индикатор для комплексометрического определения циркония (см. стр. 114). Елинсон и Лимоник исследовали хромазуол S как реагент для фотометрического определения циркония.

Хромазуол S образует с ионами циркония устойчивое комплексное соединение фиолетового цвета с максимумом поглощения при 560 мкм (рН 2 — 2,4). Растворы чистого реагента имеют максимум светопоглощения при 470 мкм и почти не поглощают при 560 мкм. Таким образом, реагент может быть использован для фотометрического определения циркония. Методом изомолярных серий было установлено, что цирконий с хромазуолом реагирует в отношении Zr : R = 1:2. Молярный коэффициент погашения при 584 мкм оказался равным 7800. Закон Бера соблюдается для 5—50 мкг Zr. Определяемый минимум — 0,05 мкг/мл Zr.

Определению циркония мешают  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , винная и лимонная кислоты, ЭДТА и т. д. Для того чтобы предотвратить гидролиз циркония при нейтрализации кислого раствора до рН 2—2,4, был предложен следующий прием.

К кислому раствору, полученному после разложения пробы смесью сульфатов [ $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ], осаждения гидроксидов циркония и растворения последней в  $\text{HCl}$  (1 : 1), сначала прибавляют реагент (1 мл 0,05%-ного водного раствора хромозуrola S), а затем аммиак до pH 2—2,4. В момент достижения этого значения pH окраска комплекса становится максимальной. Полученный таким образом окрашенный раствор, содержащий от 5 до 50 мкг Zr в мерной колбе емкостью 50 мл, доводят буферным раствором с pH 2 (смесь  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$ ) до метки и через 30 мин. измеряют оптическую плотность на фотоколориметре со светофильтром № 6 (при 584 мкм). Раствором сравнения служит буферный раствор с pH 2, к которому добавлено столько же реагента, сколько к анализируемому раствору. Концентрацию циркония находят по калибровочному графику, полученному аналогично (от 5 до 50 мкг Zr). Не мешают до 10-кратных количеств Al, Fe, La по сравнению с цирконием. Хромозуrol S не имеет преимуществ перед другими реагентами трифенилметанового ряда. Большой недостаток — весьма узкая рабочая область pH.

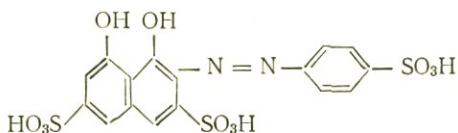
#### Определение циркония с применением стильбазо [25, 134].

Ионы циркония со стильбазо взаимодействуют в кислом растворе, образуя соединения фиолетового цвета при отношении  $\text{Zr}^{4+} : \text{R} = 3 : 4$ . Кажущаяся константа нестойкости этого комплекса равна  $5,2 \cdot 10^{-39}$ . Предельно определяемые концентрации циркония составляют  $1,7 \cdot 10^{-6}$ — $8,5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л. В мерную колбу емкостью 50 мл вводят аликвотную часть раствора, содержащую указанное количество циркония. Разбавленными растворами  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  создают оптимальную концентрацию водородных ионов в растворе (pH 2,3—2,5), прибавляют 5 мл 0,1%-ного водного раствора стильбазо и доводят водой до метки. Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром (при 356 мкм) через 20 мин. после прибавления реагентов. Метод не проверен на каких-либо материалах. Влияние ионов других элементов, а также точность метода остались невыясненными.

**Определение циркония пурпуругаллином.** Пурпуругаллин  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$  — производное 3,4-бензотрололона — представляет красновато-коричневое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в дioxане и плохо растворимое в воде и этаноле. Пурпуругаллин образует окрашенные соединения с ионами многих элементов, в том числе и с ионами циркония. Алимарин, Пуздrenкова и Дольникова [11] изучали окрашенный комплекс циркония с пурпуругаллином и разработали методику его определения. Водно-дioxановый раствор реагента, имеющий желтую или красновато-желтую окраску (в зависимости от концентрации), с ионами циркония дает в кислой среде растворимое комплексное соединение красного цвета (а в щелочной среде красный осадок). Максимум поглощения чистого реагента находится в области 240 и 300 мкм, а в интервале 330—1100 мкм оптическая плотность снижается до нуля. Максимум поглощения комплекса циркония находится в области 280 и 330 мкм. Таким образом, фотометрическое определение циркония целесообразно проводить при 330 мкм. Оптимальной кислотностью следует считать 3 M раствор хлорной кислоты. Для достижения постоянной оптической плотности при этой кислотности необходимо 10-кратное количество реагента. В интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л

Zr растворы подчиняются закону Бера. Окраска раствора развивается мгновенно и устойчива долгое время. Обнаруживаемый минимум равен 0,09 *мкг/мл* Zr. Кажущийся молярный коэффициент погашения равен 33 000—34 000 при 330 *ммк*. Определению мешает  $\text{Fe}^{3+}$ . После добавления аскорбиновой кислоты цирконий можно определять в присутствии 50-кратных количеств железа. Большие количества  $\text{V}$  и  $\text{Al}$  мешают. Влияние других катионов, а также анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ , оксикислот не изучено.

**Определение циркония производными хромотроповой кислоты.** Производные хромотроповой кислоты применяют как реагенты на торий и цирконий. Банерджи [335—338] синтезировал 2-(4-сульфопенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту, кратко названную СПАДНС



Реагент применен для фотометрического определения циркония и тория. Реагент получают сочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с натриевой солью хромотроповой кислоты [590]. Он хорошо растворим в воде. Реагент образует с ионами циркония соединение сине-фиолетового цвета, устойчивое в кислой среде и разрушающееся при добавлении ионов  $\text{F}^-$ . Оптимальные условия образования окрашенного комплекса циркония с реагентом были установлены Пешковой с сотрудниками [226]. Было найдено, что максимум оптической плотности достигается при добавлении 2 *мл* 0,1%-ного раствора реагента к 50 *мкг* Zr в виде соли в объеме 25 *мл* при длине волны 580 *ммк* и в том случае, когда кислотность исходного раствора высокая (5 *N*  $\text{HClO}_4$ ). Оптическую плотность растворов образовавшегося комплексного соединения измеряют после доведения pH до 0,9—1,1. Растворы соединения с реагентом подчиняются закону Бера в интервале концентраций от 4 до 40 *мкг* Zr в 25 *мл*. Молярный коэффициент светопогашения  $E_{580} = 18\,900$ . Чувствительность — 0,02 *мкг* Zr в 1 *мл*. Молярное отношение Zr : реагент было найдено равным 1 : 2. Эти данные отличаются от полученных другими авторами [342,407]. Определению циркония мешают  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Th,  $\text{Ce}^{4+}$ . Не мешают Ti, Al,  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Из других производных хромотроповой кислоты следует отметить 2-(3,6-дисульфо-8-оксинафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту, образующую с ионами циркония в сильнокислой среде окрашенный комплекс при отношении 1 : 5, нерастворимый в кислотах, но легко растворимый в органических основаниях и растворах аммониевых солей. Максимум поглощения в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и триэтаноламине находится при 500 и 520 *ммк* соответственно. Обычные примеси, в том числе торий, не мешают определению циркония [411].

Аналогичные окрашенные соединения образуют ионы циркония с *o*-карбоксихромохромотроповой кислотой (хромотроп 2С) при рН 1,5 с молярным коэффициентом светопогашения  $\sim 3400$  при 580 мкм [611] и с тиазолазохромотроповой кислотой при рН 2 (синий комплекс). Чувствительность реакции — 1 мкг Zr в 10 мл. Окрашенные комплексы с этим реагентом дают также Th, Sn, Co. Определению мешают  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и другие анионы [506].

Определение циркония некоторыми азосоединениями. Устойчивый серый РА (Fast Grey РА) [539] или 1-азо-*m*-оксианфтол-2-окси-3-нитробензол-5-сульфокислота. Это азосоединение в 0,1 — 1 *N* HCl образует с ионами циркония соединение пурпурного цвета, пригодное для фотометрического определения. В 10 мл можно определить от 0,2 до 80 мкг Zr. Не мешают U, Co, Al, Th, Bi, Zr и редкоземельные элементы.

2,4-Дисульфобензоаурин-3',3"-дикарбоновая кислота. Предложена для фотометрического определения циркония и гафния при совместном присутствии [172]. Комплексные соединения имеют розовый цвет в 0,3 *N* солянокислом растворе, поглощают свет в области 550 мкм.

Окрашенные соединения 2,4-дисульфобензоаурин-3',3"-дикарбоновой кислоты с цирконием и гафнием имеют несколько различную устойчивость. Они образуются при сравнительно низкой кислотности раствора, но при высокой кислотности окраска соединения с гафнием разрушается. При измерении светопоглощения раствора, содержащего реагент и соли циркония и гафния при низкой кислотности, получают величину, эквивалентную сумме концентраций циркония и гафния, а при измерении светопоглощения того же раствора при высокой кислотности (в этом случае реакция с гафнием подавлена) получают величину, эквивалентную концентрации только циркония. Отсюда можно вычислить содержание каждого компонента в смеси.

Коркиш с сотрудниками [570] разработали быстрый и точный метод определения циркония в виде соединения с солюхромом фиолетовым R в 0,1 *N* HCl. Растворы соединения имеют максимум светопоглощения при 560 мкм. Окраска развивается мгновенно и устойчива около суток. Закон Бера соблюдается при концентрации 2 мкг/мл Zr. Определению циркония не мешают большие количества тория. При определении 1—10 мкг Zr погрешность составляет  $\pm 7\%$ , а 10—20 мкг Zr — 3—4%. При содержании более 0,2 мг Zr в 10 мл раствора определение лучше производить комплексометрическим титрованием в присутствии солюхромового фиолетового как индикатора (см. стр. 114).

Аналогично реагируют с цирконием солюхром черный RN, солюхром темно-синий B и солюхром черный AS [565], которые образуют с ионами циркония окрашенные в синий цвет соединения с максимумом светопоглощения при 560, 620 и 610 мкм соответственно и пригодные для спектрофотометрического определения циркония.

В качестве реагентов для фотометрического определения были исследованы некоторые *o*-диоксихроменолы [143]. Наиболее чувствителен для фотометрического определения циркония или гафния 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранол, изменяющий в 0,2 *N* HCl в присутствии циркония (гафния) окраску раствора (желтую на оранжевую). По величине оптической плотности при 500—530 мкм можно определять 0,2—12 мкг Zr или 0,5—25 мкг Hf в 10 мл раствора. Аналогично с диоксихроменоломи реагируют Ti, Sn, Mo, W, Ta, Nb и Sb.

*Фотометрическое определение циркония в экстрактах.* Значительный интерес представляют фотометрические методы, основанные на экстракции ионов циркония дибутилфосфатом, теноилтрифтороацетоном и другими органическими экстрагентами с последующим непосредственным измерением оптической плотности аликвотной части экстракта после добавления 1-(2-пиридилазо)нафтола, ксиленолового оранжевого и др.

*Определение циркония с использованием 1-(2-пиридилазо)нафтола после экстракции ди-*n*-бутилфосфатом* [696]. Метод состоит в том, что после растворения навески анализируемого материала в минеральных кислотах с добавлением фторборной кислоты из полученного раствора экстрагируют цирконий раствором дибутилфосфата в хлороформе, как описано выше (см. стр. 87). Хлороформные экстракты собирают в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 5 мл 0,05%-ного раствора 1-(2-пиридил-азо)нафтола в метаноле, 2 мл пиридина и разбавляют до метки хлороформом. Через 1 час измеряют оптическую плотность при 555 мкм в кювете с толщиной слоя 1 см, как описано ниже при построении калибровочного графика.

Для выполнения метода необходимы следующие реагенты:

1) фторборная кислота (4,3 об. %). Разбавляют 10 мл 43%-ной фторборной кислоты до 100 мл;

2) раствор нитрата алюминия. Растворяют 1800 г  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в 920 мл воды, 20 мл этого раствора после разбавления 10 мл воды имеют pH 0—0,3. Если pH отличается от указанного значения, то его доводят  $HNO_3$  либо  $NH_4OH$ ;

3) ди-*n*-бутилфосфат. В делительную воронку емкостью 125 мл вводят 10 мл продажной смеси ди-*n*-бутилфосфата (55%) и моно-*n*-дибутилфосфата (45%) и прибавляют 5 мл хлороформа. Экстрагируют 4 раза порциями по 15 мл дистиллированной воды. Затем прибавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого, нейтрализуют 10%-ным раствором карбоната натрия и прибавляют 10 мл его избытка. Встряхивают несколько минут, после чего хлороформ отбрасывают. Карбонатный раствор дважды промывают хлороформом (по 15 мл) и нейтрализуют  $HNO_3$  (пл. 1,4), прибавляя 5 мл избытка кислоты. Кислый раствор 4 раза экстрагируют хлороформом порциями по 10 мл. Объединенный хлороформный экстракт фильтруют через бумажную массу в колбу емкостью 50 мл и разбавляют хлороформом до метки. Этот раствор содержит около 4 г

ди-*n*-бутилфосфата и 0,1 г моно-*n*-бутилфосфата. 10 мл этого раствора разбавляют хлороформом до 100 мл. Раствор для экстракции готовят разбавлением 10 мл последнего до 1 л хлороформом. Хранят в закрытой посуде;

4) стандартный раствор соли циркония. Растворяют 35,3 г  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  в 330 мл HCl (1 : 1) и разбавляют до 1 л. Титр раствора устанавливают гравиметрическим или комплексометрическим методом. Рабочий раствор с содержанием 10 мкг/мл готовят разбавлением стандартного раствора.

Для построения калибровочного графика отбирают 0; 1; 2; 3; 4; 5 мл разбавленного стандартного раствора соли циркония в делительную воронку емкостью 125 мл, прибавляют 1 мл разбавленной фторборной кислоты, 1 каплю 0,1%-ного водного раствора *m*-крезол-пурпурного и  $NH_4OH$  (1 : 1) до изменения красной окраски в желтую. После этого раствор разбавляют до 10 мл, прибавляют 25 мл раствора нитрата алюминия, 10 мл ди-*n*-бутилфосфата и экстрагируют 30 сек. Через 5 мин. фазы расслаиваются. Хлороформный экстракт фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 25 мл. Экстракцию повторяют, применяя 5 мл ди-*n*-бутилфосфата; водную фазу промывают 2 мл хлороформа. К объединенным хлороформным экстрактам прибавляют 5 мл 0,05%-ного метанольного раствора 1-(2-пиридилазонафтаола), 2,0 мл пиридина, разбавляют хлороформом до метки и перемешивают. Раствор сравнения готовят аналогично, но без циркония. Через 1 час измеряют оптическую плотность при 555 мкм в кювете с толщиной слоя 1 см.

Окрашенные растворы подчиняются закону Бера для концентраций от 10 до 65 мкг Zr в 25 мл. Молярный коэффициент погашения равен около 32 000.

Метод был применен для определения циркония в алюминиево-магниевого сплавах. Погрешность определения сотых долей процента циркония составляет около  $\pm 2\%$ . Большинство элементов не мешает определению циркония. Завышенные результаты получаются в присутствии более чем 30-кратных количеств  $UO_2^{2+}$ . Трехвалентное железо восстанавливают до  $Fe^{2+}$  аскорбиновой кислотой. Шестивалентный хром восстанавливают до Cr (III) сульфитом. Преимущество метода — возможность определения циркония в присутствии ионов  $F^-$ .

*Определение циркония в органической фазе ксиленоловым оранжевым после экстракции три-*n*-октиламином [376].* Метод основан на экстракции циркония три-*n*-октиламином из 11 *N* раствора HCl с последующим фотометрическим определением циркония в органической фазе после добавления ксиленолового оранжевого. Буферным раствором служит пиридин либо уксусная кислота.

10 мл аликвотной части анализируемого раствора циркония экстрагируют 10 мин. 7,5 мл 0,1 *M* раствора три-*n*-октиламина. После разделения фаз 5 мл органического экстракта помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 10 мл этанола, 10 мл 0,4%-ного раствора ксиленолового оранжевого, 2 мл уксусной

кислоты и доводят до метки этанолом. Через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при 550 мкм. Раствором сравнения служит аналогичный раствор, но без циркония. Концентрацию циркония находят по калибровочному графику, для построения которого в делительные воронки отбирают стандартные растворы циркония (от 2 до 150 мкг) в 10 мл 11 N HCl и каждую порцию экстрагируют 7,5 мл 0,1 M три-*n*-октиламина. В мерные колбы емкостью 50 мл отбирают по 5 мл органического экстракта, прибавляют те же реагенты и поступают точно так, как описано выше.

Растворы подчиняются закону Бера при содержании 1,25—100 мкг Zr в 50 мл. Молярный коэффициент погашения при  $\lambda_{\text{макс}} = 550$  мкм равен 53 300. Большинство катионов определению циркония этим методом не мешают.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{HClO}_4$  мешают. В растворах, забуференных пиридином, при недостатке реагента образуется комплекс при соотношении 1 : 1, а в случае избытка реагента — при соотношении 1 : 2. В присутствии уксусной кислоты образуется комплекс только в отношении 1 : 1.

*Определение циркония в органической фазе с использованием пирокатехинового фиолетового после экстракции три-(*n*-октил)фосфиноксидом* [398, 535]. Цирконий экстрагируют из 7 M азотнокислого или солянокислого раствора циклогексановым раствором три-(*n*-октил)фосфиноксида и измеряют оптическую плотность органического раствора после прибавления пирокатехинового фиолетового. Максимум светопоглощения комплекса циркония с пирокатехиновым фиолетовым в циклогексановом растворе три-(*n*-октил)фосфиноксида находится при 665 мкм. Молярный коэффициент светопоглощения составляет  $\sim 40\,000$ . Закон Бера соблюдается при концентрации циркония 1 мкг/мл. Цирконий и пирокатехиновый фиолетовый взаимодействуют в отношении 1 : 1.

К анализируемому азотнокислому раствору прибавляют  $\text{HNO}_3$  до концентрации  $\sim 7$  M. Объем водной фазы не превышает 25 мл и должен содержать менее 125 мкг Zr. Цирконий экстрагируют 5 мл 0,02 M циклогексанового раствора три-(*n*-октил)фосфиноксида 10 мин. К 1—2 мл органической фазы прибавляют 10 мл этанола, 1 мл 0,05%-ного раствора пирокатехинового фиолетового, 5 мл пиридина, разбавляют этанолом до 25 мл и немедленно измеряют оптическую плотность при 665 мкм в кюветах с толщиной слоя 1 см.

При определении циркония в солянокислых растворах устанавливают кислотность равной приблизительно 7 M, прибавляют 0,7 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (для удержания  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в водной фазе) и далее поступают, как описано выше. Спределению циркония экстрагированием из растворов HCl не мешают большие количества Al,  $\text{UO}_2^{2+}$ , V(V),  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , а также умеренные количества тория. Мешают Mo, Ti и Hf. При экстракции из азотнокислых растворов определению циркония мешают  $\text{UO}_2^{2+}$ , Th и Hf, а также ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Погрешность определения в обоих случаях  $< 3\%$ .

**Косвенные фотометрические методы.** Метод определения циркония основан на его осаждении избытком стандартного раствора фосфата с последующим фотометрическим определением неизрасходованного фосфата в аликвотной части фильтрата [541]. В другом варианте [658] выделенный осадок растворяют и определяют связанный с цирконием фосфат по образованию фосфорно-молибденовой сини.

Предложен [59] косвенный метод определения циркония, основанный на том, что цирконий, аналогично титану, ниобию, ванадию и другим элементам, образует с фосфатом и молибдатом фосфорно-молибдено-циркониевую гетерополиоксиду, которую восстанавливают хлоридом олова (в присутствии цитрата калия и комплекса III). Гетерополиоксид образуется в серноокислой и уксуснокислой средах при pH 3. Концентрация фосфата должна быть порядка 0,004 M. Избыток молибдата не должен превышать  $5 \cdot 10^{-3}$  M. Определению циркония мешают Ti, Nb и большие количества  $Fe^{3+}$ .

Разработан спектрофотометрический метод, основанный на растворении манделата циркония в аммиаке (максимум поглощения 258 мкм) [492].

Некоторые авторы [662] для определения циркония использовали азопроизводное миндальной кислоты — *m*-азо- $\beta$ -нафтоминдальную кислоту. Метод рекомендован для анализа сплавов, содержащих, наряду с цирконием, алюминий и железо.

**Нефелометрическое определение [599].** Измеряют оптическую плотность стабильной суспензии, получаемой при взаимодействии ионов циркония с фталевой кислотой. Закон Бера соблюдается для 10—125 мкг Zr. Определению циркония не мешают Mn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Al(III), Zn(II), Th(IV), Ti(IV), Sn(IV) и небольшие количества Fe(III). Мешают ионы  $F^-$  и  $PO_4^{3-}$ .

Многие другие окрашенные соединения с цирконием и гафнием изучены еще недостаточно.

## Глава VI

# ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ, РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И АКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ионы циркония и гафния восстанавливаются в водных растворах на ртутном капельном электроде при потенциалах, более отрицательных, чем ионы водорода.

Лобенгейер и Итон [595] исследовали поведение растворов оксихлорида циркония в 0,1 *N* растворе KCl, к которому прибавляли небольшое количество HCl или NaOH. Кислотность растворов изменялась в интервале pH 2—5, но волну циркония нельзя было обнаружить, так как во всех случаях появлялась волна для H<sup>+</sup>. Волну восстановления ZrO<sup>2+</sup> удалось заметить только в 0,1 *N* растворе KCl, содержащем 0,001 моль/л ZrOCl<sub>2</sub> (pH 3). Потенциал полуволны был равен — 1,65 в (насыщенный каломельный электрод). По мнению авторов, эта волна соответствует восстановлению иона ZrO<sup>2+</sup> до металла. Так как прямое полярографическое определение циркония практически невозможно, иногда прибегают к использованию некоторых органических осадителей для циркония.

При использовании одного из косвенных методов [292, 471] вначале осаждают ионы циркония *m*-нитробензойной кислотой из раствора в 0,2 *N* HCl. Отфильтрованный осадок растворяют в 6 *M* HCl, а в полученном растворе определяют концентрацию *m*-нитробензойной кислоты полярографически при pH 1,6 на фоне до 1 *N* KCl в присутствии 0,0075% желатини.

Японские химики [122] изучили полярографическое поведение циркония на капельном ртутном электроде в присутствии протравного синего 2 R [натриевая соль 2-(5-хлор-3-сульфо-2-оксибензол-азо)-5-сульфонафтаола].

### РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

**Метод радиометрического осаждения.** Ионы циркония осаждают при помощи меченого фосфата, отделяют осадок от маточного раствора. После промывания осадок растворяют и наносят полученный раствор на мишень для измерения активности.

Тананаев и Ефремова [269] использовали радиоактивный фосфор  $P^{32}$  в виде фосфата для определения малых количеств ряда металлов, в том числе и циркония.

Метод селективен для малых количеств циркония, так как фосфат циркония осаждается 10%-ной  $H_2SO_4$ , когда не осаждаются фосфаты большинства других металлов; кроме того, не требуется точного установления pH раствора.

Осадитель — меченый фосфат — готовят растворением в воде фосфата аммония или натрия (содержание 12 мг Р в 1 мл). В этот раствор вводят меченый фосфат в количестве, которое при осаждении 0,1 мг Zr обеспечивало бы достаточно высокую активность осадка (около  $1 \cdot 10^4$  имп/мин). Анализируемый раствор нагревают до кипения, прибавляют избыток меченого фосфата, осадок центрифугируют, промывают 10%-ной  $H_2SO_4$ , растворяют в 2—3 каплях насыщенного раствора щавелевой кислоты. Полученный раствор наносят на фильтр и измеряют активность. Количество циркония вычисляют, исходя из того, что в осадке фосфата циркония на каждый атом циркония приходится два атома фосфора.

При определении 0,1—0,5 мг Zr в виде меченого фосфата получены удовлетворительные по точности результаты.

**Метод радиометрического титрования.** Метод основан на реакции осаждения ионов циркония фосфорной кислотой. Алимарин и Гибало [7] применили метод радиометрического титрования для определения циркония в сплавах. В качестве радиоактивного индикатора использовался  $P^{32}$  в виде раствора  $(NH_4)_2HP^*O_4$ , небольшие количества которого приливают к фосфорной кислоте. Метод был использован для определения циркония в сплавах на основе железа, содержащих большие количества Al, Cu, Co и Ni и 0,5—10% Zr. Полученные результаты хорошо совпадали с результатами гравиметрического фосфатного метода.

Разработан косвенный радиометрический метод определения циркония ( $>2$  мкг) в присутствии  $Ce^{4+}$  и рзэ [537], основанный на осаждении циркония в виде  $ZrP_2O_7$  добавлением анализируемого раствора к стандартному раствору пирофосфата натрия, содержащему меченый фосфор  $P^{32}$ . Цирконий определяют измерением на жидкостном счетчике удельной активности раствора  $Na_4P_2O_7$  до и после осаждения циркония. В качестве коллектора для небольших количеств осадка  $ZrP_2O_7$  применяют AgJ. Четырехвалентный церий восстанавливают предварительно прибавлением  $H_2O_2$ ; в этом случае в качестве носителя используют осадок AgCN. Продолжительность определения около 90 мин. Погрешность — 1%.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

Разработан [316] кинетический метод определения малых количеств циркония в растворах. Соли циркония катализируют реакцию окисления иодида перекисью водорода:



Скорость реакции возрастает с увеличением содержания циркония и практически не зависит от концентрации  $H_2O_2$ . Последнее можно объяснить тем, что с иодидом реагирует не только  $H_2O_2$ , а преимущественно перекисный комплекс катионных форм циркония. Растворы солей циркония в  $HCl$  (от 1 до 5  $M$ ) одинаково катализируют реакцию. С повышением рН каталитическое действие солей циркония резко падает. Каталитической реакции мешают  $CH_3COO^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $H_2C_4O_6^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $F^-$ , ЭДТА,  $SO_4^{2-}$ . Мешают также  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$ ,  $Fe^{3+}$ , сильно катализирующие реакцию, и  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , замедляющие реакцию вследствие образования иодидных комплексных соединений. Не мешают  $Na$ ,  $K$ ,  $Al$ ,  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $Ca$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ . Метод позволяет определить  $10^{-6} - 10^{-5} M Zr$  с погрешностью около  $\pm 10\%$ .

Метод не нашел широкого применения в аналитической практике, так как он пригоден для определения циркония в сравнительно чистых растворах. Многие факторы, связанные с состоянием иона циркония в растворе, влияют на кинетику реакции и, следовательно, на результаты определений, и еще до конца не выяснены.

### ■ АКТИВАЦИОННОЕ [ОПРЕДЕЛЕНИЕ] ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Важнейшие ядерные реакции, используемые для активационного определения циркония и гафния при облучении тепловыми нейтронами, приведены в табл. 13, составленной по данным Коха [556].

Таблица 13

Ядерные реакции для определения циркония и гафния при активации тепловыми нейтронами

Элемент	Реакция	Сечение активации, барны	Период полураспада продукта реакции	Предельная чувствительность, мкг	Мешающая реакция
Zr	$Zr^{94}(n, \gamma) Zr^{95}$	$0,09 \pm 0,03$	65 дней	$6 \cdot 10^{-3}$	$Mo^{98}(n, \alpha) Zr^{95}$
Zr	$Zr^{96}(n, \gamma) Zr^{97}$	$0,10 \pm 0,05$	17 час.	$9 \cdot 10^{-3}$	$Mo^{100}(n, \alpha) Zr^{97}$
Hf	$Hf^{178}(n, \gamma) Hf^{179m}$	$75 \pm 10$	19 сек.	—	$W^{182}(n, \alpha) Hf^{179m}$
Hf	$Hf^{179}(n, \gamma) Hf^{180m}$	$65 \pm 15$	5,5 часа	—	—
Hf	$Hf^{180}(n, \gamma) Hf^{181}$	$10 \pm 3$	46 дней	$4 \cdot 10^{-5}$	$Ta^{181}(n, p) Hf^{181, 81m}$ $W^{184}(n, \alpha) Hf^{181}$

Предельная чувствительность рассчитана для облучения потоком  $10^{14}$  нейтронов на  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}$  до насыщения. Она рассчитана для количества атомов, дающих после облучения 1000 распадов в 1 мин.

Гафний значительно более удобно, чем цирконий, определять активационным методом, так как гафний имеет ряд изотопов, об-

ладающих значительно большим поперечником активации и дающих при облучении удобные для измерения радиоактивные изотопы.

Ядерную реакцию  $Zr^{94}(n, \gamma)Zr^{95}$  использовали Хьюдженс и Дабагян [519] для определения циркония в гафнии. Томсон, Страузе и Лебоф [782] определяли цирконий в полупроводниковом кремнии. Реакцию  $Zr^{96}(n, \gamma)Zr^{97}$  использовали при определении циркония в алюминии [356].

Вследствие того, что выделение образовавшегося радиоактивного  $Zr^{95}$  из гафния представляет трудную задачу, анализ проводят [519] по радиоактивному изотопу ниобия  $Nb^{95}$  (период полураспада 35 дней), являющегося дочерним продуктом  $Zr^{95}$ . Выделяют  $Nb^{95}$  из гафния соосаждением с носителем. Радиоактивность выделенного ниобия измеряли при помощи обычных ионизационных счетчиков. При облучении потоком примерно в  $10^{12}$  нейтронов на  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}$  можно определять до  $1 \cdot 10^{-4} \%$  циркония в гафнии с ошибкой 10 %.

Активационное определение циркония в высокочистом кремнии [782] производят измерением активности изотопа  $Zr^{95}$ . Этот метод не применяется при содержании  $< 3 \cdot 10^{-7} \%$  Zr. Для активации использовали поток нейтронов  $2 \cdot 10^{14} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ .

Определение до  $8 \cdot 10^{-5} \%$  циркония в алюминии [356] при облучении потоком нейтронов  $\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$  в течение одной недели проводили по активности выделенного  $Zr^{97}$ .

Описано активационное определение малых количеств гафния в алюминии [606]. Облучение образцов производили потоком нейтронов  $4,5 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ . Вслед за этим проводили радиохимическое выделение на носителе радиоактивных изотопов гафния и измерение их активности.

Одновременное определение циркония и гафния в каменных и железных метеоритах описано Мерцем [623]. Образцы облучали в атомном реакторе потоком тепловых нейтронов плотностью  $\sim 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$  в течение 10 дней. Радиоактивные изотопы циркония и гафния выделяли на носителе. Метод позволяет по изотопам  $Zr^{95}$  и  $Ni^{181}$  определять до  $3 \cdot 10^{-5} \%$  Zr и  $2 \cdot 10^{-6} \%$  Ni.

Для активации применяют наряду с тепловыми нейтронами также быстрые нейтроны. Для получения пучка быстрых нейтронов с энергией 14,5 Мэв Колеман [392] производил бомбардировку циркониевой или титановой мишени, насыщенной тритием, дейтонами от высоковольтного генератора, в частности от ускорителя Кокрофта—Уолтона. При этом протекает ядерная реакция:



Поперечник реакции имеет резонанс при 107 Кэв. При использовании мишени с 5 мг Ti на  $1 \text{ см}^2$ , атомном отношении титана к тритию, равном 1, и бомбардировке мишени пучком дейтонов 50 мка поток выходящих нейтронов обычно достигает  $10^{10}$  на  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}$ . Анализируемые образцы устанавливают в строго фиксированном положении вплотную за мишенью. Ядерные реакции, которые могут быть

использованы для активационного определения циркония и гафния при облучении быстрыми нейтронами с энергией 14,5 Мэв, а также предельная чувствительность обнаружения указаны в табл. 14.

Таблица 14

Реакции для активационного определения циркония и гафния при облучении быстрыми нейтронами

Элемент	Реакция	Поперечное сечение реакции, барны	Период полураспада продукта	Чувствительность после облучения, мкг		Мешающий элемент
				в течение 4 час.	до насыщения	
Zr	$Zr^{90} (n, 2n) Zr^{89,89m}$	0,08	4 мин. и 79 час.	0,6	0,6	Mo
Zr	$Zr^{94} (n, p) Y^{94}$	0,011	16 мин.	14	14	
Hf	$Hf^{178} (n, p) Lu^{178}$	—	22 мин.	—	—	Ta

Предельная чувствительность рассчитана для потока нейтронов  $10^{10}$  на  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}$ , а минимально обнаруживаемое количество радиоактивного изотопа считается то, которое дает 100 распадов в 1 мин. Чувствительность ниже, чем при активации тепловыми нейтронами, но она может быть повышена использованием более интенсивных потоков быстрых нейтронов.

По мнению Колемана [392], важное преимущество активации быстрыми нейтронами — большее разнообразие типов происходящих при этом ядерных реакций, а также меньшая стоимость анализа.

Радиоактивационный метод применяют для определения гафния в цирконии [607, 767, 820]. Спектрометрический вариант радиоактивационного определения гафния основан на измерении активности изомера  $Hf^{179m}$ , образующегося при поглощении нейтрона изотопом  $Hf^{178}$ . Возникающий метастабильный изотоп  $Hf^{179m}$  испускает два  $\gamma$ -кванта, превращаясь в изотоп  $Hf^{179}$ . Один из  $\gamma$ -квантов (с энергией 0,215 Мэв) регистрируется  $\gamma$ -сцинтилляционным спектрометром.

Небольшое количество анализируемого материала и стандартного образца в виде металлических стружек или порошка двуокиси циркония (20—50 мг) облучают 20 сек. в ядерном реакторе потоком нейтронов  $6,5 \cdot 10^{13}$  на  $1 \text{ см}^2$  в 1 сек. Затем образцы извлекают из реактора и доставляют к месту измерений. Доставка и установка пробы и стандартного образца должны выполняться не более чем за 10—15 сек. По снятым кривым распада изомера  $Hf^{179m}$  для анализируемого и стандартного образца находят отношение концентраций гафния. Определение продолжается несколько минут.

В радиохимическом варианте метода выделяют гафний из облученного образца циркония и затем измеряют активность выделенного гафния по  $\gamma$ -излучению изотопов  $Hf^{175}$  и  $Hf^{181}$ .

Изотопы гафния  $Hf^{175}$  и  $Hf^{181}$  образуются в количествах, доступных для измерения, при облучении потоком тепловых нейтронов  $1,2 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$  в течение 8—10 дней. Однако при длительном облучении образца циркония в результате

реакции нейтронов с примесями и самим цирконием образуется ряд радиоактивных изотопов, мешающих определению гафния спектрометрическим методом. Поэтому производят химическое выделение гафния перед измерением его активности.

После извлечения из реактора облученный образец циркония (весом около 30 мг) растворяют в 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{F}_2$  с добавлением 10 мг носителя (гафния). Гафний и цирконий разделяют на ионообменной колонке (стр. 94). Гафний идентифицируют в выделенном препарате при помощи одноканального сцинтилляционного  $\gamma$ -спектрометра по одному из  $\gamma$ -пиков: 0,089 Мэв ( $\text{Hf}^{175}$ ); 0,133 Мэв ( $\text{Hf}^{181}$ ); 0,480 Мэв ( $\text{Hf}^{181}$ ). Все операции проводят одновременно с облученным анализируемым материалом и стандартным образцом циркония, содержащим известное количество гафния. Измерив отношение интенсивностей выбранного пика для анализируемого материала и стандартного образца, вычисляют содержание гафния.

Продолжительность анализа одной пробы, не считая времени на облучение, составляет примерно 20 час, причем около 14 час. затрачивается на радиохимические операции.

Чувствительность определения гафния в цирконии, достигаемая по спектрометрическому и радиохимическому вариантам метода, по оценке Макинтоша и Джервиса [607], одинакова и составляет около  $1 \cdot 10^{-3}\%$ , хотя в действительности из-за отсутствия циркония с низким содержанием гафния авторы не определяли гафний при содержании его ниже  $7 \cdot 10^{-3}\%$ . Средняя арифметическая ошибка определений равна  $\pm 10\%$ .

Радиохимический вариант активационного метода позволяет определять гафний в цирконии по сравнительно долгоживущим радиоизотопам гафния, но требует большой затраты времени. Спектрометрический вариант метода резко сокращает длительность анализа, однако он может быть использован лишь в лабораториях, расположенных вблизи реактора.

**Определение гафния по  $\beta$ -отражению.** Двуокись гафния определяют в смеси двуокисей циркония и гафния по  $\beta$ -отражению. Метод разработали Полуэктов и Лауэр [233]. Он основан на измерении интенсивности  $\beta$ -лучей, отраженных от поверхности двуокисей циркония и гафния, спрессованных в брикет, и сопоставлении ее с интенсивностью отраженных  $\beta$ -лучей от образцов чистой двуокиси циркония и чистой двуокиси гафния. Для выполнения измерений сконструирован прибор, представляющий небольшой металлический шкаф, внутри которого укреплены источник  $\beta$ -частиц (радиоактивный изотоп таллия  $\text{Tl}^{204}$  с активностью 0,3 мкюри), подставка из оргстекла для помещения анализируемых образцов и торцовый счетчик Т-20, при помощи которого и пересчетного прибора типа «Флокс» измеряют интенсивность отраженных  $\beta$ -частиц. Анализируемый образец (60 мг) спрессовывают при помощи гидравлического пресса при давлении  $50 \text{ кг/см}^2$  в брикет диаметром 4 мм. Брикет помещают в прибор для счета отраженных  $\beta$ -лучей и проводят 2—3 измерения в течение 2—5 мин. Содержание двуокиси гафния в анализируемом образце вычисляют по формуле:

$$p = \frac{N_{\text{HfO}_2} - N_{\text{ZrO}_2}}{N_{\text{HfO}_2} - N_{\text{ZrO}_2}},$$

где  $p$  — содержание двуокиси гафния в образце;  $N_{ZrO_2}$  — число сосчитанных  $\beta$ -частиц, отраженных от двуокиси циркония, не содержащей гафния;  $N_{HfO_2}$  — то же в случае чистой двуокиси гафния;  $N_{пр}$  — то же в случае анализируемого материала.

Метод применим для анализа смесей двуокисей циркония и гафния, не содержащих посторонних примесей, которые в зависимости от атомного веса будут снижать или повышать полученные результаты. Чувствительность определения двуокиси гафния сравнительно невысока; она составляет лишь 1%. Погрешность метода составляет 5%. Преимущество — экспрессность метода; на выполнение одного определения затрачивается не более 15 мин.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Спектральные методы характеризуются высокой чувствительностью, селективностью, требуют мало времени на выполнение анализа и имеют поэтому большое значение для качественного обнаружения и количественного определения циркония и гафния в природном сырье, технологических продуктах и самых разнообразных технических материалах.

Возбужденные в обычных источниках света спектры циркония и гафния имеют очень много линий, но среди них мало характерных интенсивных линий. В особенности это относится к спектру гафния.

Дуговые спектры циркония и гафния определяются четырьмя оптическими электронами, два из которых у атома циркония находятся на орбите  $4d$ , а два — на орбите  $5s$ . У атома гафния два электрона находятся на орбите  $5d$  и два — на орбите  $6s$ . Спектры нейтральных атомов циркония и гафния довольно сложны. Несклько проще спектры однократно ионизированных атомов.

Спектр  $ZrI$  был изучен впервые К. и Г. Киссом [544], которые в интервале 2089—4277А измерили около 1600 линий, классифицировав из них примерно 80%. В последующей работе Меггерса и К. Кисса [621] были классифицированы линии вплоть до 10739А.

Вследствие сравнительно невысоких потенциалов ионизации циркония и гафния (6,95 эв для циркония; 7,3 эв для гафния) при возбуждении спектра в электрической дуге, высоковольтной искре, наряду с дуговыми спектрами циркония и гафния, возбуждаются спектры  $ZrII$  и  $HfIII$  (искровые спектры). Искровой спектр циркония был также изучен К. и Г. Киссом [543], которые измерили длины волн линий  $ZrII$  в интервале 1744—6787А и классифицировали 735 линий. Впоследствии К. Киссом [542] в интервале 4804—9226А было измерено и классифицировано еще 75 линий искрового спектра циркония.

Наиболее характерные в интервале 2500—3500А аналитические линии циркония, рекомендованные [242] для его качественного

обнаружения и количественного определения, следующие: 2567,64 II; 2568,87 II; 2571,39 II; 2678,63 II; 3391,98 II; 3438,23 II; 3496,21 II.

Цирконий можно сравнительно легко определять по весьма характерной группе линий: 2567,64; 2568,87 и 2571,39А. На наиболее интенсивную линию Zr 2571,39 налагается линия W 2571,45 и Nb 2571,33, а линия Zr 2568,87 совпадает со слабой линией Fe 2568,88.

Для обнаружения циркония может быть также использована характерная группа из трех линий: 3391,98; 3438,23 и 3496,21 А, расположенная, однако, в менее удобной для наблюдения области спектра, на которую приходится интенсивные циановые полосы.

Первые сведения о спектре гафния были опубликованы вскоре после его открытия Хевеши и Костером [290]. Детальное изучение дугового и искрового спектров гафния было выполнено Меггерсом [620], в распоряжении которого имелись сравнительно чистые препараты гафния. Им выявлено в области 2150—9250 А примерно 1500 спектральных линий гафния, часть которых была впоследствии классифицирована Меггерсом и Скрибнером [622].

Для обнаружения гафния могут быть использованы его следующие аналитические линии [242]: 2638,71 II; 2641,41 II; 2647,29 II; 2820,22 II; 2822,68 II; 2861,01 II; 2861,70 II; 2866,37; 3012,90 II; 3134,72 II; 3194,20 II; 3399,80.

Наиболее характерные линии Hf 2638,71; Hf 2641,41 и Hf 2647,29. Линия Hf 2638,71 совпадает со слабой линией Zr 2638,71 и перекрывается довольно интенсивной линией Mo 2638,76. На линию Hf 2647,29 точно накладывается линия Ba 2647,29, а рядом с линией Hf 2641,41 расположена линия Ac 2641,49.

Обнаружение гафния может быть также выполнено по линиям Hf 2861,01; Hf 2861,70 и Hf 2866,37, из которых первая перекрывается линией Cr 2860,94, а последняя находится между довольно интенсивными линиями W 2866,1 и Cr 2866,7.

Спектральное определение гафния в природных материалах, как правило, приходится проводить на фоне многолинейчатого спектра циркония.

Цирконий и гафний занимают последние места в рядах летучести [242] свободных элементов или их соединений при испарении из отверстия анода угольной дуги постоянного тока.

Ряд I (свободные элементы): Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W, B.

Ряд II (окислы): Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, Pb, Tl, Sn, Mn, Mg, Cu, Ge, In, Ga, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Al, V, Be, Cr, Ti, U, Sc, Mo, Re, Zr, Hf, рзэ, Th, Nb, Ta, W, B.

Ряд III (фосфаты): (Cd, Zn, Bi, Sn, Pb, Na), (Mn, Mg, Cu), (Fe, Ni, Co), Ca, Al, Cr, (La, Y, Th, Zr).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРОВ В ДУГЕ

Дуги постоянного и переменного тока широко используют при определении циркония и гафния главным образом в порошкообразных пробах: рудах, минералах, шлаках, окислах и т. д. Как правило, анализируемый материал помещают в канал угольного электрода или в некоторых случаях вводят непосредственно в зону разряда путем просыпки в межэлектродный промежуток.

Дугу переменного тока применяют при спектральном анализе растворов, а также металлических образцов.

*Определение циркония и гафния в рудах и минералах.* Этому вопросу посвящено сравнительно немного работ. Большая часть описанных методов дает возможность проводить полуколичественный анализ и применяется при геохимических исследованиях.

В полуколичественных методах определения циркония в рудах и минералах спектр возбуждают в дуге постоянного тока. Описан [655, 797] полуколичественный спектральный метод определения 68 элементов в минеральном сырье. Анализируемый материал смешивают с графитовым порошком в отношении 1 : 2. Графитовый порошок препятствует сплавлению пробы, а также способствует более энергичному ее испарению. Продолжительность горения дуги при токе 10—12 а составляет 60—120 сек. Рядом со спектрами проб фотографируют спектры эталонов, содержащих примеси в концентрациях от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 10%. Содержание примесей в пробе оценивают визуально. Чувствительность определения циркония составляет 0,001%, гафния 0,01%. В случае, когда анализируемый материал значительно отличается по составу от эталонов, в которых преобладает двуокись кремния, добавляют чистый кварц в смеси с 5—10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Для уменьшения влияния валового состава при полуколичественном определении 0,002% и выше циркония в рудах и минералах Аделл и Гонзелес [317] разбавляли анализируемый материал окисью германия.

Моухэн и Фрай [639] разработали универсальный полуколичественный метод спектрального определения 20 элементов в порошкообразных пробах. Предварительно проводится десятикратное разбавление пробы карбонатом лития. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока (15 а). По линии Zr 2571,39 определяют 0,1—6,0% Zr.

Аналогичный метод Уивера и Брэттейна [803] предназначен для полуколичественного анализа любых неорганических материалов по одной серии эталонов. Десятикратное разбавление анализируемого материала карбонатом лития позволяет значительно уменьшить влияние основного компонента пробы. По линии Zr 3391,98 можно определять 0,01—1,0% Zr.

Белоусова [40] разбавляла анализируемые руды и эталоны буферной смесью из графита и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с дополнительным введением  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в дуговой разряд при определении малых количеств примесей, в том числе до 0,001% Zr.

Образцы сжигают в дуге переменного тока (7а); дуговой промежуток 3 мм. Спектры фотографируют через восьмиступенчатый ослабитель на спектрографе

ИСП-22 с экспозицией 6 мин. Примеси определяют по видеоизмененному методу появления линий [130].

При определении редких элементов в силикатах [497] анализируемый материал разбавляли сульфатом кальция и графитовым порошком в отношении 1 : 3 : 4. Навеску (50 мг) помещали в канал графитового электрода, служившего анодом дуги постоянного тока, и сжигали полностью в течение 4—4,5 мин. В начале горения дуги ток был 3—4 а, затем ток постепенно повышали до 10 а. По линии Zr 3391,98 удается определять до 0,0007% Zr.

Приближенный количественный метод спектрального анализа минерального сырья на 40—50 элементов, в том числе на цирконий и гафний, предложен Клером [131]. Перед щелью устанавливают ступенчатый ослабитель и подсчитывают число ступенек в аналитических линиях на спектрограммах. При фотографировании спектров эталонов и просмотре спектрограмм устанавливают графическую зависимость между логарифмом концентрации и числом появившихся ступенек аналитической линии. Спектры рекомендуется фотографировать на спектрографах ИСП-28 или КСА-1. Спектры обычно возбуждают в угольной дуге переменного тока. Указанная автором чувствительность определения циркония и гафния составляет около 0,01%.

Был предложен метод определения в широком интервале концентраций циркония, а также ниобия и тантала в разнообразных рудах [115].

Сжигают пробу руды, смешанную с угольным порошком и внутренним стандартом в угольной дуге переменного тока, и фотографируют спектр на кварцевом спектрографе средней или большой дисперсии. Анализируемую руду смешивают с равным количеством угольного порошка, содержащего 0,75% внутреннего стандарта — молибдена, и тщательно растирают в агатовой ступке. Подготовленные таким образом пробы помещают в отверстия верхнего и нижнего угольных электродов и сжигают в дуге переменного тока (9—12 а; 200 в). Форма используемых угольных электродов показана на рис. 19. Во избежание выброса вещества из каналов электродов дуга зажигается соприкосновением концов электродов, расположенных в вертикальном положении. Дуговой промежуток во время горения дуги поддерживают равным 2 мм. Фотографируют центральную зону дугового разряда. Одновременное испарение вещества из каналов двух электродов способствует стабилизации положения дугового разряда относительно электродов, а также несколько повышает чувствительность определений. Время экспозиции составляет 2,5—3 мин. (до полного испарения пробы) с предварительным холостым горением дуги в течение 15 сек.

Для фотографирования спектров можно использовать кварцевый спектрограф средней дисперсии ИСП-28 (ИСП-22). Однако наилучшие результаты достигаются при работе на кварцевом автоколлимационном спектрографе КСА-1 (КС-55), обладающем значительно большей дисперсией. Ширина щели спектрографа КСА-1 составляет 15—20 мк. Щель освещается трехлинзовой осветительной системой. Высота выреза промежуточной диафрагмы в осветительной системе выбирается с расчетом получения нормально экспонированных спектрограмм с небольшим фоном. Спектры фотографируют на фотопластины спектральные, тип. 1. На фотопластинку фотографируют по три спектра каждого эталона и каждой пробы.

Цирконий в интервале концентраций 0,01—1,0% определяют по следующим практически равноценным аналитическим парам линий:

Zr II 2571,39 — Mo 2683,23; Zr II 2678,63 — Mр 2683,23; Zr II 2571,39 — Mo II 2816,15. При работе на спектрографе средней дисперсии ИСП-28 рекомен-

дуются первая пара линий. На линию сравнения Mo 2683,23 накладывается слабая линия железа Fe 2683,0, поэтому при содержании Fe примерно 10% и выше следует работать по линиям Zr II 2571,39 — Mo II 2816,15. Градуировочные графики строят по эталонам в координатах  $Ig C, \Delta S$ .

При содержании более 1% Zr анализируемый материал необходимо разбавить пустой силикатной породой.

Вероятная ошибка единичного определения циркония при работе по прямолинейному участку градуировочного графика для концентраций 0,02—1,0% составляет не более 8%. При определении 0,01% Zr погрешность возрастает примерно вдвое.

Эталоны готовят смешиванием пустой породы со вспомогательной смесью на основе угольного порошка. Пустая порода должна быть близка по составу к анализируемым рудам и не содержать, естественно, циркония. Вспомогательную смесь готовят введением в угольный порошок нужных количеств двуокиси циркония и 0,75%  $MoO_3$  (внутренний стандарт). Обычно готовят серию эталонов с содержанием 0,25; 0,125; 0,05; 0,025 и 0,01%  $ZrO_2$ .

При анализе руд, содержащих менее 0,01% циркония, необходимо последний концентрировать.

Спектральный метод определения циркония совместно с ниобием в рудах, концентратах и хвостах, характеризующийся несколько большей производительностью, по сравнению с методом Захария и сотрудников [115], описали Корж и Перерва [150]. Анализ проводят по несколько видоизмененному методу гомологических пар [149], позволяющему определять цирконий и ниобий в пробах без фотографирования спектров эталонов на каждой пластинке. Постоянные градуировочные графики строят по концентрациям циркония в некоторых фиктивных пробах (получаемых расчетным путем), для которых почернения аналитических линий и линий внутреннего стандарта молибдена равны. Такие концентрации были найдены опытным путем по обычным градуировочным графикам, построенным по синтетическим эталонам.

Аналитические линии, интервалы определяемых концентраций, а также концентрации циркония, при которых достигается равенство почернений выбранных линий определяемого элемента и внутреннего стандарта, приведены в табл. 15.

Анализ проводят следующим образом. Пробу в смеси с внутренним стандартом (трехокись молибдена), разбавленную графитовым порошком, помещают в канал угольного электрода дуги переменного тока от генератора ДГ-2 ( $i = 9a$ ). Форма используемых электродов такая же, как на рис. 19. Однако размеры канала несколько отличны: глубина 3 мм, диаметр 2 мм. Верхним электродом служит угольный стержень, заточенный на усеченный конус. Внутренний стандарт, анализируемое вещество и графитовый порошок берут в пропорции 1 : 5 : 7. Спектры фотографируют на спектрографе ИСП-28 (ИСП-22) при экспозиции 2,5 мин. За это время проба полностью испаряется. Чувствительность метода составляет 0,01% Zr. Воспроизводимость метода, характеризуемая средней квадратичной ошибкой, при определении 0,01—0,6% Zr составляет 6%.



Рис. 19. Угольный электрод для определения циркония в рудах

Аналитические пары линий

Аналитическая линия	Линия сравнения	Определяемый интервал	Концентрация, обеспечивающая равенство почернений
А		%	
Zr 3273,05	{ Mo 3122,76	0,01—0,6	0,23
	{ Mo 3135,89		0,066
Zr 2568,87	{ Mo 2538,46	0,5—12,0	1,50
	{ Mo 2638,76		6,46

При спектральном определении циркония совместно с лантаном в речном песке [699а] в качестве внутреннего стандарта использовался ниобий, вводимый в пробы в количестве 1%. Спектры возбуждали в дуге переменного тока от генератора ДГ-1. Регистрацию аналитической пары линий Zr 4241,7—Nb 4252,9 проводили при помощи спектрографа КСА-1 (стеклянная оптика). Метод позволяет определять до  $3 \cdot 10^{-3}\%$  Zr с погрешностью 15%.

Для уменьшения влияния валового состава руд и минералов на результаты определений рекомендуется предварительное разбавление проб спектральным буфером.

Чувствительность определения циркония в двуокиси кремния при использовании в качестве спектрального буфера нитрата серебра составляет  $5 \cdot 10^{-4}\%$  [499]. Под чувствительностью авторы понимают ту минимальную концентрацию, при которой в спектре образца исчезают спектральные линии определяемого элемента.

При определении следов 30 элементов в каменноугольной золе Смита [749] смешивал 20 мг золы с 80 мг буферной смеси, состоящей из двух частей карбоната лития и восьми частей графитового порошка. В графитовый порошок предварительно вводили внутренние стандарты: по 0,1% SnO<sub>2</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или 0,1% BeO. Пробу помещали в графитовый электрод типа рюмки, служивший анодом дуги постоянного тока, и сжигали при токе 10 а. Спектры фотографировали на большом кварцевом спектрографе Хильгера. При определении по линиям Zr 3391,98—Co 3415,78 чувствительность составляла  $3 \cdot 10^{-3}\%$  Zr. Градуировочные графики строили в координатах  $\lg C$ ,  $\lg I_{\text{анал}}/I_{\text{вн.ст}}$ .

Бенке и Садецкий-Кардош [346] количественно определяли Be, Co, Cr, Ga, Ni, Sr, V и Zr в каменноугольной золе, освещая щель спектрографа ИСП-22 прикатодным слоем дуги постоянного тока.

Описан [500, 736] спектральный анализ силикатных горных пород на 15—20 элементов, в том числе на цирконий, с поддувом по Столлвуду [761].

Пробу, предварительно размешанную с буфером или, как рекомендует Шоу [736], с графитовым порошком, и внутренним стандартом — палладием, помещают в канал графитового электрода — анода дуги постоянного тока. Ток дуги составляет 6,5 а. Для стабилизации горения дуги и уменьшения самопоглощения вдоль электродов вдувают воздух или аргон со скоростью 1 л/мин. Определение циркония проводят по его наиболее чувствительным аналитическим линиям. Погрешность определений составляет 6—12%.

Палладий использовали в качестве внутреннего стандарта и при определении циркония в почвах [587].

При определении следов 17 элементов, в том числе до  $3 \cdot 10^{-3}\%$  Zr, в глинах [504] рекомендуется разбавлять предварительно высушенную пробу угольным порошком в пропорции 1 : 4.

Подготовленную смесь помещают в канал угольного анода дуги постоянного тока и сжигают при токе 10а в течение 75 сек. Внутренним стандартом служит 1% кобальта, вводимого в пробы и эталоны. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе средней дисперсии.

Описан спектральный метод определения Al, Fe, Ca, K, Na, Ti и Zr в огнеупорах [526].

Исследуемую пробу смешивают с одной частью хлорида стронция и четырьмя частями графитового порошка, в который предварительно введено 2,5% окиси кобальта. Линии кобальта используют в качестве линий сравнения. Источником возбуждения спектров служит дуга постоянного тока (10а). Пробу помещают в канал угольного электрода, который служит катодом, и сжигают 3,5 мин. Аналитическая пара линий при определении циркония — Zr 3391,98—Co 2989,59,

Чувствительность и точность определения циркония в рудах существенно повышаются при введении анализируемых порошков в горизонтальную дугу постоянного тока между угольными или медными электродами при помощи потока воздуха. Этот прием введения проб в источник света разработали Русанов и Хитров [245].

Метод характеризуется высокой стабильностью излучения спектра и практически полным отсутствием фракционного испарения примесей. Влияние валового состава проб остается, но существенно снижается по сравнению с обычными приемами введения проб в дугу постоянного тока. Это влияние может быть в значительной степени устранено применением обрывной дуги, как предложено Недлером [214]. Усиленное испарение порошка, вдуваемого в разряд, обеспечивает высокую чувствительность определения элементов, в большинстве случаев превосходящую на один порядок чувствительность общепринятого метода испарения из канала угольного электрода. Так, чувствительность определения циркония в кварцевом порошке по линиям Zr 3438,23 и Zr 3391,98 составляет  $5 \cdot 10^{-4}\%$  (чувствительность определения циркония при испарении кварцевого порошка из канала электрода равна  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ).

Методы прямого спектрального определения гафния в цирконий-содержащих рудах до последнего времени применялись сравнительно редко. Отношение содержаний циркония и гафния в большинстве природных объектов составляет около 50, в то же время чувствительность спектрального определения гафния при использовании

в качестве источника света угольной дуги приближается к 0,01%. Таким образом, спектральный метод позволит определять гафний как в собственно циркониевых минералах, так и в рудах, содержащих не менее 0,5% Zr.

При анализе руд, содержащих менее 0,5% Zr и, следовательно, небольшое количество гафния, обычно производят химическое выделение суммы двуокисей циркония и гафния одним из приемов, описанных на стр. 52, с последующим спектральным определением в ней гафния. Таким образом, задача сводится к спектральному определению гафния в цирконии.

Спектральный метод непосредственного определения гафния в богатых цирконием рудах описан Алексеевой, Русановым и Ильясовой [2, 243]. Образец руды, смешанной с карбонатом бария (внутренний стандарт) и угольным порошком, испаряют из угольных электродов дуги переменного тока, и фотографируют спектры при помощи кварцевых спектрографов КСА-1 или ИСП-28.

Пробу руды (50 мг) смешивают в отношении 1 : 3 с угольным порошком, содержащим 4% карбоната бария. Полученную смесь помещают в каналы двух угольных электродов, которые укрепляют при помощи штатива в горизонтальном положении. Глубина канала в электродах равна 8 мм при диаметре 2 мм и толщине стенок 1 мм. Между электродами зажигается дуга переменного тока (20 а, 220 в). Дуговой промежуток составляет 4 мм и поддерживается постоянным во время горения дуги. Для получения спектров наиболее целесообразно использовать большой кварцевый спектрограф типа КСА-1. Анализ руд, не содержащих одновременно выше 5% Fe и 1% Mn, можно проводить также на спектрографе средней дисперсии ИСП-28. Щель спектрографа освещают трехлинзовым конденсором. Спектры фотографируют на диапозитивных фотоластинках чувствительностью 1 единица ГОСТ. Продолжительность экспозиции составляет 2—3 мин. до полного выгорания пробы. Определение проводят по одной из следующих пар линий: Hf 2641,41 — Ba 2634,78; Hf 2773,36 — Ba 2771,36 либо Hf 2622,74 — Ba 2634,78. Градуировочные графики строят в координатах  $\lg C$ ,  $\Delta S$  либо  $\lg C$ ,  $\lg I_{\text{Hf}}/I_{\text{Ba}}$ . Относительную интенсивность линий гафния и бария на спектрограммах, полученных на спектрографе ИСП-28, удобно оценивать по методу фотометрического интерполирования. В этом случае при фотографировании спектров перед щелью спектрографа устанавливают девятиступенчатый платиновый ослабитель.

Таблица 16

Влияние состава руды на результаты определения гафния [243]

Состав руды	HfO <sub>2</sub> , %		Ошибка, %
	взято	найдено	
Кварц +			
50% MgO	0,050	0,052	4
25% MgO	0,23	0,23	0
50% CaO	0,050	0,050	0
25% CaO	0,23	0,24	4,4
25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	0,24	4,4
25% полевого штапа	0,23	0,24	4,4

Эталоны готовят на основе свободной от гафния руды, близкой по составу к анализируемым рудам, а в случае ее отсутствия берут порошок кварца. Гафний в эталоны вводят в виде двуокиси циркония с известным содержанием гафния, причем концентрация циркония в двуокиси должна превышать концентрацию гафния примерно в 50 раз. Эталоны и анализируемые пробы разбавляют трехкратным количеством угольного порошка, содержащим 4% карбоната бария. Метод позволяет определять до 0,01% Hf с вероятной погрешностью единичного определения 10%. Результаты определений практически не зависят от соотношения основных компонент силикатных руд. Так, например, изменение в довольно широких пределах содержания в рудах окислов магния, кальция, алюминия, а также левого шпата не приводит к систематическим ошибкам в результатах для гафния (табл. 16).

Костюкова [154] при определении гафния в рудах и минералах для улучшения условий испарения вещества из канала угольного электрода в плазму дуги постоянного тока рекомендует использовать независимый подогрев электрода с пробой.

Для дополнительного подогрева электрода до 1100—1200° С пропускают переменный ток большой силы через угольный стержень с отверстием, в котором устанавливался электрод с пробой. Независимый подогрев электрода с пробой, по мнению авторов, приводит к улучшению в 2—2,5 раза воспроизводимости определений и значительному уменьшению продолжительности испарения анализируемого материала. Дуга постоянного тока зажигалась между электродом с пробой, служившим анодом, и угольным стержнем после включения подогрева и доведения температуры электрода до 1100—1200° С. Электрод подогревают в течение всего времени фотографирования спектров. Пробу перед анализом перемешивают в отношении 1 : 1 с буферной смесью, состоящей из равных количеств окиси кальция и графитового порошка. В буферную смесь вводили 4% внутреннего стандарта — урана в виде  $U_3O_8$ . Ток дуги в момент зажигания составлял 9—10 а и через 10—15 сек. доводился до 25 а. Спектры фотографировали на спектрографе КС-55 с кварцевой оптикой или ИСП-22. Продолжительность экспозиции фотопластинок спектральные, тип II составляла 2—2,5 мин., что достаточно для полного испарения вещества из канала электрода. Гафний в интервале концентраций 0,01—3,0% определяли по линиям Hf 2866,37—U 2870,97. Одновременно с гафнием возможно определение циркония по линиям Zr 2905,23 — U 2870,97. Вероятная ошибка единичного определения гафния составляет 7—8%.

*Определение циркония в технических материалах.* Дугу постоянного и переменного тока с успехом используют при определении циркония не только в минеральном сырье, но и в чистых материалах. Из работ, посвященных спектральному определению малых количеств циркония в технически важных материалах, в первую очередь следует отметить исследования по спектральному определению циркония в гафнии.

Грей и Фассел [475] описали спектральный метод определения 0,001—0,2% циркония в гафнии с использованием дуги постоянного тока.

Навеску двуокиси гафния (5 мг), предварительно смешанной с равным количеством графитового порошка, помещают в канал графитового электрода типа рюмки (диаметр канала 4,6 мм, глубина 2,4 мм) и сжигают в дуге постоянного тока (300 в, 12 а). Электрод с пробой служит анодом. Продолжительность экспозиции 60 сек. Для получения спектров используют спектрограф с вогнутой дифракционной решеткой, имеющей радиус кривизны 6,8 м. Решетка имеет 600 штрихов на 1 мм; работу ведут во втором порядке решетки. Аналитическая пара линий

Zr 3391,98 — Hf 3376,68. Градуировочные графики строят в координатах  $\lg C$ ,  $\lg I_{\text{ан}}/I_{\text{ср}}$ . При учете фона на спектрограммах можно определять до 0,0003% Zr. Погрешность метода при определении 0,025—0,05% Zr составляет 8—9%.

Меламед [197] для определения циркония и других труднолетучих примесей в титане сжигал пробу двуокиси титана, смешанной с угольным порошком и окисью никеля в пропорции 10:8,5:1,7, в дуге постоянного тока (9а).

Спектры фотографируют при помощи спектрографа ИСП-22 на фотопластинках спектральные, тип I. Время экспозиции 150 сек. Содержание циркония в титане оценивалось полуколичественно путем визуального сравнения спектрограмм проб и эталонов. При использовании аналитической линии Zr 3438,32 можно определять до 0,03% Zr.

Поляков и Русанов [232] отмечают возможность полуколичественного определения циркония совместно с большим числом других примесей в пятиокиси ванадия при испарении 20 мг пробы из канала анода дуги постоянного тока и фотографировании спектров на спектрографе ИСП-22. По линии Zr 2571,39 удается определять до 0,03% Zr.

Спектральный метод определения циркония и кальция в висмуту-урановых сплавах разработали Смарт и Уэбб [748].

Анализируемый образец сплава переводят в смесь окислов растворением в азотной кислоте, выпариванием раствора и прокаливанием остатка при 600° С. Затем вводят внутренний стандарт — 1% La. 5 мг смеси наносят на торец медного электрода диаметром 7 мм и закрепляют при помощи капли лака. Спектры возбуждают в импульсном дуговом разряде (ток 4 а). Для фотографирования спектров служит трехметровый спектрограф с вогнутой дифракционной решеткой (600 штрихов на 1 мм). Цирконий определяют по аналитической паре линий Zr 3438,32 — La 3453,17. Метод позволяет определять от 0,005 до 0,05% Ca и Zr. Погрешность метода при определении 0,03% примесей составляет 8,5% для кальция и 5% для циркония.

Разработанный Русановым и Хитровым [245] метод просыпки пробы в горизонтальную угольную дугу успешно применен Сукровцевой и Бугриной [266] для определения Zr, Al и Ti в феррониибии.

Для введения измененных до 200 меш проб в дуговой промежуток использован несколько видоизмененный аппарат АВР-2. Просыпка проб осуществляется со скоростью 70 мг/мин. Спектры возбуждают в дуговом разряде (10 а) от генератора ДГ-1, а регистрируют на спектрографе ИСП-28 с трехлинзовым освещением щели. Продолжительность экспозиции фотопластинок спектральные, тип I составляет 15—30 сек. Для определения 0,5—2,5% Zr использованы аналитические линии Zr 2837,2 — Nb 2897,7. Средняя арифметическая ошибка метода составляет 6,5%.

В ряде случаев дуговой разряд может быть успешно использован при определении циркония непосредственно в металлических образцах. Наибольшая трудность при осуществлении такого приема заключается в сложности изготовления достоверных однородных эталонных образцов.

Федоров [282] показал возможность визуального полуколичественного определения 0,1—1,0% Zr в легированных сталях на стилоскопе при возбуждении спектров в дуге переменного тока.

Спектральное определение алюминия, бора и циркония в сталях и чугунах описано Пригожиной [237].

Источником света служит активизированная дуга переменного тока (5,5—7 а). По линиям Zr 2571,39—Fe 2572,97 можно определять 0,1—0,3% Zr. Эталоны готовят брикетированием смеси порошка электролитического железа с соответствующими количествами  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $Na_2B_4O_7$ .

Кох и Малисса [557] разработали спектральный метод анализа стали с использованием небольших навесок (5—10 мг).

Из образцов весом 5—10 мг изготавливают брикеты, которые и анализируют. Образцы весом менее 5 мг анализируют после переведения в растворы. Для возбуждения спектров служит обрывная дуга Пфейльштикера. В качестве элемента сравнения использован кобальт. В стали одновременно определяют одиннадцать элементов, в том числе цирконий.

Импульсный дуговой разряд использовал Тайэс [786] при определении в стали малых количеств Ti, Al, Nb и Zr. Наилучшие результаты достигнуты при использовании в качестве катода дуги металлического образца, в качестве анода — графитового стержня. Погрешность определения указанных элементов составляет 6—11%.

*Определение циркония в растворах.* В отдельных случаях удобно растворять анализируемый материал и подвергать спектральному анализу полученные растворы. Систематические исследования по спектральному анализу растворов с использованием дуги переменного тока выполнены Зильберштейном [117].

Выпаривают небольшие количества анализируемых растворов (~0,07 мл), содержащих 3—5% (по объему) серной кислоты, на плоских торцовых поверхностях угольных электродов, предварительно обработанных 3%-ным раствором полистирола в бензоле. В процессе выпаривания анализируемого раствора горячая серная кислота частично разрушает полистирольную пленку на электроде, и, как было показано путем рентгеновского просвечивания, весь сухой остаток закреплялся в торцовом слое угля толщиной 1,5—2 мм. Остаток сжигают в активизированной дуге переменного тока (8—9 а); межэлектродный промежуток 2 мм; продолжительность экспозиции составляла 35—40 сек. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе средней дисперсии Q-24.

Добавление в раствор натрия ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  г/мл) в виде соли способствует повышению чувствительности определения большинства элементов. Для циркония при определении по линии Zr 3391,98 концентрационная чувствительность составляет  $1 \cdot 10^{-7}$  г/мл, абсолютная чувствительность —  $1 \cdot 10^{-8}$  г. Чувствительность не снижается при добавке в анализируемый раствор значительных количеств посторонних веществ.

Кочиш [572] определял цирконий в бокситах после растворения пробы в  $H_2SO_4$ .

В раствор вводят внутренний стандарт — кобальт в виде соли. Несколько капель раствора наносят на торец угольного электрода, упаривают, а тонкий слой осадка сжигают в активизированной дуге переменного тока. Используют дуговой или искровой режим разряда. Рекомендованная аналитическая пара линий Zr 3273,05 — Co 3433,04.

Большое число примесей в растворе нитрата плутония определяют при возбуждении спектров в высоковольтной дуге переменного тока (2400 в, 4,5 а).

0,25 мл азотнокислого раствора, содержащего 0,5 мг Рu, наносят пипеткой на 0,8 мг NaF, находящегося в канале стандартного угольного электрода. Применение в качестве спектрального буфера NaF позволяет значительно ослабить многолинейчатый спектр плутония. Спектры фотографируют на спектрографе с дифракционной решеткой. Дисперсия спектрографа при работе во втором порядке решетки была равной 2,6 Å/мм. Продолжительность экспозиции составляла 4 сек. с предварительным 4-секундным обжигом. По аналитической линии Zr 3391,98 удается определять до 0,02% циркония в плутонии.

Олдфилд и Бридж [665] описали спектральное определение 17 элементов в высококислых кислотах, используемых при производстве и анализе полупроводниковых материалов.

Примерно 10 мл анализируемой соляной, фтористоводородной, азотной или уксусной кислоты упаривают, предварительно добавив несколько миллилитров 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 мг Си в виде раствора сульфата (внутренний стандарт). Сухой остаток растворяют в 0,1 мл дважды перегнанной воды. Весь полученный раствор наносят на торец угольного электрода и выпаривают. Работу по подготовке проб проводят в кварцевой посуде. Возбуждают спектр в дуге постоянного тока (12 а), причем электрод с сухим остатком служит катодом. Дуга горит в атмосфере смеси (1 : 1) аргона и кислорода, что способствует снижению фона на спектрограммах. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе Хильгера средней дисперсии. Продолжительность экспозиции составляет 15 сек. Для определения 0,05—1,0 мкг Zr служит аналитическая пара линий Zr 3391,98 — Си 3375,7 и для 0,2—5,0 мкг Zr — пара Zr 3391,98 — Си 3319,7. Средняя арифметическая ошибка метода при определении примерно 0,2 мкг Zr составляет 15%.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРА В ИСКРОВОМ РАЗРЯДЕ

При спектральном определении циркония и гафния, наряду с дуговыми источниками света, для возбуждения спектров успешно используют искровой разряд. Наиболее часто искровое возбуждение применяют при спектральном определении циркония и гафния в растворах и металлических образцах. Рекомендуются обычно те же аналитические линии, что и для определения циркония и гафния при дуговом возбуждении спектров.

Цирконий определяют непосредственно в металлических образцах главным образом при анализе разнообразных сплавов. Преимущество этих методов заключается в экспрессности, высокой точности и чувствительности, возможности анализа готовых изделий. Как уже указывалось, основные трудности связаны с изготовлением эталонов.

Цирконий определяют в магниевых сплавах [202] при возбуждении спектра в конденсированном искровом разряде от генератора Фейсснера, работающего по простой схеме при следующих параметрах: емкость 3000 см, самоиндукция выключена.

Искровой промежуток составляет 2,5 мм. Одним из электродов служит анализируемый образец, вторым — магниевый стержень. Цирконий определяют по линиям Zr 3391,98 — Mg 3332,15 с использованием специально изготовленных металлических эталонов. Состав эталонов определяют химическим анализом. Спектры фотографируют на спектрографе средней дисперсии Q-24. Постоянство относительной интенсивности аналитической пары линий достигается

через 15 сек. после включения искрового разряда. В связи с этим в течение 30 сек. проводится предварительное обыскривание анализируемых образцов. Экспозиция при фотографировании на диапозитивные пластинки составляет 20 сек. Метод позволяет определять 0,3—1,0% Zr со средней арифметической ошибкой 5—8%.

Аналогично определяют цирконий и редкоземельные элементы в магниевом сплаве МЛ-11 [69].

Спектр возбуждают в искровом разряде от генератора ИГ-3 (емкость 0,01 мкф, катушка самоиндукции отсоединена). Фотографирование спектра на спектрографе ИСП-28 проводят на фотопластинках спектральные, тип 1, чувствительностью 2,8 единиц по ГОСТ. Продолжительность экспозиции составляет 30 сек. с предварительным обыскриванием в течение 20 сек. Определение 0,16—1,14% Zr можно проводить по одной из следующих пар линий: Zr 3438,23—Mg 3329,93; Zr 3391,98—Mg 3329,93. Погрешность метода составляет примерно 3—5%. Для обеспечения однородности эталонов расплавленный в тигле металл разливали непосредственно в кокили и получали таким образом прутки диаметром 8 мм.

Прайс [687] определял следы более 20 элементов (в том числе циркония) в магнии и его сплавах.

Определение циркония с чувствительностью  $5 \cdot 10^{-3}$  % можно проводить, возбуждая спектры в импульсном дуговом разряде от комбинированного генератора фирмы ARL или в высоковольтной искре при следующих параметрах: емкость 0,005 мкф, самоиндукция 0,005 мГн. Разряд возбуждается между парными металлическими электродами диаметром 6 мм, изготовляемыми из анализируемого образца. При анализе массивных образцов используют графитовый противоелектрод. Для определения циркония рекомендованы линии Zr 3391,98 — Mg 3329,93. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе Хильгера средней дисперсии; для анализа сплавов, в состав которых входят компоненты, дающие при возбуждении многолинейный спектр (торий, редкоземельные элементы и др.), необходим спектрограф большой дисперсии.

Количественное спектральное определение циркония и ниобия в сплавах урана с цирконием и ниобием описал Голуб [473].

Источником света служил конденсированный искровой разряд при следующих рабочих параметрах: напряжение 25 000 в, емкость 0,005 мкф, самоиндукция 0,004 мГн. Разряд возбуждали между металлическим электродом из анализируемого сплава и верхним угольным электродом. Для фотографирования спектров служил большой кварцевый спектрограф Бауша и Ломба. Экспозиция составляла 15 сек. с предварительным обыскриванием образца в течение 5 сек. 1,8—5,8% Zr определяли по линиям Zr 3214,19—U 3224,26. Градуировочные графики строили в координатах  $\lg C, \lg I_{ан} / I_{ср}$  с учетом фона на спектрограммах. Воспроизводимость определения циркония составляла 2,4%. Среднее расхождение результатов спектрального и химического анализов не превышало 3%.

Эталоны готовят плавлением урана с определенными добавками металлических ниобия и циркония в магnezитовом тигле в вакууме ( $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.). Металл разливают в охлаждаемые водой цилиндрические медные формы диаметром 3,8 мм. Состав эталонов устанавливают химическим анализом.

Аналогичный метод спектрального анализа бинарных сплавов циркония с ураном описали Делесполь и Ливенс [418]. Определение циркония в несколько более широком интервале концентраций (0,5—16,0%) выполняется практически при таких же условиях. Для достижения гомогенности эталонов рекомендуется проводить восемь последовательных плавок в дуговой печи в атмосфере аргона.

Разработанный Голембом искровой метод определения циркония и ниобия в их сплавах с ураном был им же применен [473а] для определения циркония и других основных компонент в сплаве фиссиум (2,5% Mo, 2% Ru, 0,2% Rh, 0,3% Pd, 2,5% Zr, остальное — уран).

Условия возбуждения и фотографирования спектров были такими же. Определение 1,0—6,0% Zr проводят по другой паре линий — Zr 2449,9 — U 2397,3. Воспроизводимость метода для циркония составляет 2,2%. Между результатами химического и спектрального методов расхождение в среднем составляет 7,5%. Эталоны готовят сплавлением чистых металлов при 1290—1400° С. Состав эталонов устанавливают химическим анализом.

При определении циркония в растворах с искровым возбуждением спектров могут быть использованы разнообразные приемы введения анализируемого вещества в разряд. Обычно возбуждают спектр сухого остатка раствора, выпаренного на поверхности электрода, или же непосредственно подают анализируемый раствор в зону разряда.

Классический метод «медной искры», детально описанный Фредом и сотрудниками [458], позволяет определять  $5 \cdot 10^{-8}$  г Zr в разбавленных солянокислых растворах по линии Zr 3391,98 и  $1 \cdot 10^{-8}$  г Zr по линии Zr 4149,23. Для гафния эти минимальные концентрации при использовании наиболее чувствительных линий составляют  $5 \cdot 10^{-8}$  г. Однако чувствительность оказывается примерно на один порядок величины ниже, если в растворе содержится значительное количество постороннего химического элемента [755]. В этом отношении возможности метода «медной искры» более ограничены по сравнению с другими методами спектрального анализа растворов, например с методом, разработанным Зильберштейном [117]. Другим недостатком метода следует считать практическую невозможность анализа растворов, содержащих агрессивные кислоты (фтористоводородную, серную, азотную), которые корродируют медные электроды, что существенно понижает воспроизводимость и чувствительность определений.

Описано определение различных примесей, в том числе до 0,02% Zr, в растворах плутония [819]. Раствор выпаривали на торце угольного электрода, спектр возбуждали в конденсированной искре в атмосфере кислорода при давлении 650 мм рт. ст. Средняя ошибка при использовании внутреннего стандарта составляет 10%.

Наибольшее распространение получили приемы введения растворов в зону искрового разряда при помощи фульгураторов и вращающихся графитовых или медных дисков.

Сравнительное изучение методов анализа растворов при искровом возбуждении спектров выполнено Русановым и Сосновской [244]. Ими было изучено влияние посторонних элементов, а также чувствительность и воспроизводимость определений при введении раствора в зону искрового разряда при помощи вращающихся графитовых электродов, вращающихся медных электродов или капиллярного графитового электрода, установленного в фульгура-

торе. Влияние третьих элементов на интенсивность линий определяемых элементов при искровом анализе растворов связано не только с величиной их ионизационных потенциалов, но также и с условием введения раствора в искровой разряд, в частности с толщиной пленки растворов на электродах. Чувствительность определений при использовании названных приемов введения растворов в разряд увеличивается примерно на 1—2 порядка по сравнению с введением вещества в твердом состоянии. Для циркония минимальные предельные концентрации при его определении в сильно разбавленных солянокислых растворах составляют  $3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$  % в зависимости от способа введения раствора (табл. 17).

Таблица 17

Чувствительность определения циркония при искровом спектральном анализе растворов

Аналитические линии циркония, А	Чувствительность определений, %				
	Вращающийся графитовый электрод [244]	Вращающийся медный электрод [244]	Капиллярный графитовый электрод [244]	Пористый графитовый электрод [246]	Всасывающий графитовый электрод [818]
3391,98 3438,23 3496,21	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
2568,87 2571,39 2678,63	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—

В качестве примера успешного применения метода вращающегося графитового диска можно указать на работу по спектральному определению циркония в жаропрочных никелевых сплавах [618].

Анализируемый образец весом 1 г растворяют в 30 мл разбавленной (1 : 5)  $\text{HNO}_3$  с добавкой 1 мл  $\text{H}_2\text{F}_2$ .

Объем раствора доводят водой до 100 мл. Несколько миллилитров полученного раствора помещают в фарфоровую чашечку, в которую на небольшую глубину опущена нижняя часть вращающегося графитового диска. Разряд между диском и верхним графитовым электродом возбуждают от генератора высоковольтной конденсированной искры (13 000 в, 0,005 мкф, 0,04 мс). Межелектродный промежуток составляет 3 мм. Спектр искрового разряда фотографируют при помощи спектрографа с дифракционной решеткой фирмы Джарел-Эш (дисперсия в первом порядке 5,2 А/мм). Продолжительность экспозиции составляет 40 сек. с предварительным обесквиванием в течение 10 сек. При определении 0,01—0,12% Zr в сплаве используют аналитическую пару линии Zr 3393,12 — Ni 3391,05.

Отмечается [456] возможность применения вращающегося графитового диска и искрового разряда при определении циркония вместе с другими примесями в висмуте, предварительно растворенном в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте.

Для спектрального анализа растворов, содержащих значительные количества любых кислот, может быть успешно использован метод полого пористого электрода [446].

Анализируемый раствор объемом 0,2—0,3 мл наливают в верхний полый графитовый электрод (высота  $\sim 4$  см, внутренний диаметр  $\sim 0,3$  см) с пористым дном (толщина дна обычно составляет 1—2 мм). Нижний электрод представляет собой графитовый стержень диаметром 4—5 мм. Между электродами возбуждают высоковольтный искровой разряд. Возможно использование в качестве источника света также дуги переменного тока. Происходящее во время электрического разряда разогревание электродов способствует просачиванию анализируемого раствора через пористое дно верхнего электрода и поступлению его в разряд. Раствор просачивается в течение всего времени экспозиции. Спектр начинают фотографировать через 5—10 сек. после включения искры, когда установится стабильное поступление раствора в зону разряда. Для обеспечения стандартной вязкости раствора обычно добавляют 10%  $H_2SO_4$ . Этот метод позволяет проводить определения с довольно высокой чувствительностью. Так, в разбавленных растворах по линиям Zr 3496,21 и Zr 3273,05 удается определять  $2 \cdot 10^{-4}$  % Zr. Посторонние химические элементы в количестве около 0,1% в некоторых случаях понижают чувствительность. Разработанный метод успешно использовали для спектрального определения тантала, гафния и циркония в ниобии [427], для определения отношения Hf и Zr в широком интервале концентраций [447], а также во многих других случаях.

Разработан так называемый метод всасывающего электрода для введения раствора в зону разряда [818].

Исследуемый раствор помещают в укрепленную на электроде чашечку из тефлона; он всасывается в аналитический промежуток через осевое капиллярное отверстие в электроде вследствие уменьшения при разряде давления в искровом промежутке. Электроды изготовляют из чистой меди, серебра или графита. Диаметр капилляра составляет примерно 0,07 мм. Время подачи 1 мл раствора составляет 40—100 сек. Для анализа обычно берут 0,2—4,0 мл раствора. Метод всасывающего электрода напоминает метод введения раствора в аналитический промежуток при помощи фульгуратора. Метод был применен к анализу висмут-урановых сплавов [818] на содержание циркония. Предварительно сплав растворяют в азотной кислоте и к раствору добавляют кобальт (внутренний стандарт). По линиям Zr 3438,2 — Co 3443,6 удается определять в сплаве  $1 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-1}$  % Zr и другие элементы со средней арифметической ошибкой  $\sim 4\%$ .

При спектральном анализе не проводящих электричество порошков с искровым возбуждением спектров в качестве одного из электродов берут брикет из смеси анализируемого вещества с графитовым или каким-либо другим токопроводящим порошком. Так, один из вариантов спектрального метода определения циркония в гафнии, описанный Грейем и Фасселом [475], предусматривает предварительное изготовление проводящих брикетов.

Двуокись гафния весом 500 мг, смешанную с графитовым порошком в отношении 1 : 1, прессуют в брикет диаметром 6 мм, который используют в дальнейшем в качестве нижнего электрода. Верхний электрод — графитовый стержень диаметром 4 мм. Спектры возбуждают в искровом разряде при сравнительно невысоком напряжении (940 в) от комбинированного генератора фирмы ARL. Рабочие параметры генератора следующие: емкость 25 мкф, самоиндукция 0,4 мгн, сопротивление 65 ом. В качестве спектрального прибора используют спектрограф Джерелл-Эш с фокусным расстоянием 3,4 м при стигматической установке решетки; спектр фотографируют во втором порядке дифракционной решетки, где дисперсия

составляет приблизительно 2,5 А/мм. Продолжительность экспозиции 80 сек. Используют линии Zr 3391,98 — Hf 3376,30 и Zr 3391,98 — Hf 3358,30. Первую пару линий используют при содержании 0,01—0,15% Zr, вторую — при 0,10—0,5% Zr. Погрешность определений колеблется в пределах 3,0—4,8% в зависимости от содержания циркония.

### СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ В ЦИРКОНИИ

Широкое распространение получили оптические эмиссионные методы определения гафния в цирконии [70, 71, 82, 127, 151, 156, 260, 295, 378, 423, 437, 439, 447, 546, 646, 647, 656, 661, 692, 698, 709, 710, 751, 796].

Методы анализа смеси цирконий-гафний путем определения их плотности [387, 726], а также поляриметрический метод [802] характеризуются небольшой чувствительностью и точностью. В специальных случаях применимы методы активационного анализа [607, 767], а также метод  $\beta$ -отражения [233].

Близость химических свойств гафния и циркония и их соединений исключает применение методов с использованием явления фракционного испарения. Поэтому определение гафния приходится проводить всегда на фоне многолинейчатого спектра циркония при непосредственном возбуждении спектров в дуге или искре. Для достижения высокой чувствительности и точности определения гафния в цирконии имеет значение правильный выбор аналитических линий, условий возбуждения и регистрации спектров. Как правило, высокая концентрационная чувствительность определения гафния достигается при работе на спектрографах с большой линейной дисперсией и высокой разрешающей силой. Приемы введения пробы в разряд и возбуждения спектров могут быть самыми разнообразными.

Разработан [447] метод количественного спектрального определения от 0,73 до 9,3% гафния в цирконии с использованием пористого полого электрода.

Образцы растворяли в 10%-ной серной кислоте, спектр возбуждали в конденсированном искровом разряде и регистрировали на дифракционном спектрографе с дисперсией 7 А/мм. Рекомендована аналитическая пара линий Hf II 2641,41 — Zr II 2761,91. Для построения градуировочных графиков вследствие отсутствия чистого циркония использовали метод добавок.

Для определения гафния в цирконии применяют метод [439] с использованием проводящих брикетов, изготавливаемых на гидравлическом прессе из смеси анализируемой двуокиси циркония с графитовым порошком (в отношении 1 : 4). Источником возбуждения спектров служил демпфированный конденсированный разряд от универсального генератора «Мультисос» фирмы ARL. Спектры фотографировали на спектрографе с дифракционной решеткой при дисперсии 1,1 А/мм. Стандартная ошибка метода составляет 2%.

Для определения 0,1—99,9% гафния в цирконии рекомендуется семь аналитических пар линий (табл. 18). Выбранные аналитические

Аналитические линии для определения гафния в цирконии  
с использованием проводящих брикетов [439]

Аналитические линии, А	Потенци- алы воз- буждения, эВ	Область кон- центрации Hf, %	Аналитические линии, А	Потенци- алы воз- буждения, эВ	Область концентрации Hf, %
Hf II 2861,70	10,7	0,1—6,4	Hf II 3000,10	10,7	54—78
Zr II 2856,05	11,9		Zr II 3003,74	11,6	
Hf II 2861,70	10,7	6,4—20	Hf II 3000,10	10,7	72—89
Zr II 2839,37	11,8		Zr II 3028,04	11,9	
Hf II 2975,80	10,7	20—44	Hf II 2857,65	11,7	89—99,9
Zr II 3003,74	11,6		Zr II 2844,58	12,3	
Hf II 3109,12	10,7	31—58			
Zr II 3164,31	11,7				

пары линий имеют высокую гомологичность. Результаты определений не зависят от случайных вариаций условий возбуждения спектров, присутствия третьих элементов, соотношения между угольным порошком и двуокисью циркония и т. д.

Кингсбери и Темпл [546] описали метод спектрального анализа малых проб циркония (не больше 10 мг) на содержание гафния.

Пробу в виде двуокиси циркония наносили на торец угольного электрода и закрепляли при помощи капли бакелитового лака. Спектры возбуждали импульсной дугой и фотографировали на большом спектрографе Хильгера. Выбранные аналитические пары линий (Hf 2641,41 — Zr 2647,8; Hf 2548,2 — Zr 2545,6) позволяли определять 0,01—55,0% Hf со стандартной ошибкой 6%.

Для возбуждения спектров используют угольную дугу постоянного тока [295, 378, 423, 646, 647, 661, 692, 698, 709, 710, 796]. Поскольку соединения циркония и гафния весьма труднолетучи, то для испарения их из канала угольного электрода необходимы высокие температуры и, следовательно, значительный ток дуги. Один из лучших и наиболее чувствительных методов описан Муртмором и Ноблом [647]. Авторы считают, что стабильность и воспроизводимость аналитических результатов можно достичь лишь с использованием спектрального буфера — фторида бария.

Образец для анализа готовили смешиванием 25 мг прокаленной при 900° С двуокиси циркония с 20 мг буферной смеси фторида бария и графитового порошка (1 : 1). Смесь набивали в кратер графитового электрода диаметром 6,3 мм и делали иглой отверстие в центре пробы, чтобы предотвратить вызываемое быстрым испарением буфера выбрасывание материала при включении дуги. Верхним электродом служил графитовый стержень диаметром 3,2 мм. Спектры возбуждали в дуге постоянного тока (230 в, 35 а). Для регистрации спектров служил спектрограф с дифракционной решеткой, имеющей 600 штрихов на 1 мм (дисперсия 1,6 А/мм в спектре третьего порядка). Экспозиция составляла 30 сек., предварительное холодное горение дуги продолжалось 20 сек. Использовали следующие аналитические пары линий: при концентрации гафния 0,003—0,1% — Hf 2820,2 — Zr 2820,6; при концентрации 0,03—0,4% — Hf 2820,2 — Zr 2823,0. Средняя арифметическая ошибка при определении 0,006 и 0,38% Hf составляла соответственно 13 и 4%.

Аналогичный метод с использованием буфера фторида бария при возбуждении спектров в угольной дуге предложен ранее Смитсом и Спитцером [751] и несколько позднее — Росси [698]. Однако достигнутые ими чувствительности определения гафния были более низкими.

Рекомендуется [656, 661] в качестве источника света дуга переменного тока, а буфера — карбонат кальция [656].

При искровом возбуждении спектров для введения пробы двуокиси циркония в разряд использован метод просыпки из верхнего sitoобразного угольного электрода [709].

Предложен [437] спектральный метод определения гафния в монокристаллических образцах металлического циркония. Анализируемый образец используют в качестве одного из электродов дуги переменного тока с электронным поджигом. Метод позволяет определять по линии Hf 2820,2 до  $1 \cdot 10^{-2}\%$  Hf с ошибкой 5%.

Гусяцкая и Русанов [82] разработали дуговой и искровой методы количественного определения гафния в цирконии.

Сжигают небольшие пробы (5 мг) двуокиси циркония в электрической дуге. Дуга питалась постоянным током от ртутного выпрямителя (9 а, 220 в). Спектры фотографировали на спектрографе ИСП-22 и на автоколлимационном кварцевом спектрографе Хильгера. Для определения 0,1—55,0% Hf использовали аналитические пары линий Hf 2738,7 — Zr 2754,2 и Hf 2622,7 — Zr 2630,9. Аналитическая пара линий Hf 2641,4 — Zr 2619,2 позволяет определять сотые доли процента гафния в цирконии. В искровом методе предусматривается предварительное изготовление брикетов, состоящих из 75% порошка металлического серебра и 25% анализируемой двуокиси циркония. Необходимое для изготовления брикетов давление в 2000 кг/см<sup>2</sup> достигалось применением ручного маляночного пресса. Для повышения прочности брикеты кратковременно прокаляли на воздухе при 800° С. Вместо серебра можно применять порошок графита. Однако в этом случае брикеты получаются менее прочными. Между брикетом (нижний электрод) и графитовым стержнем возбуждался искровой разряд от генератора Фейснера. Можно также применять искровой генератор ИГ-2. Межэлектродный промежуток составлял 3 мм. Для фотографирования спектров служил спектрограф ИСП-22 с трехлинзовой осветительной системой. Аналитические пары линий Hf 2641,4 — Zr 2643,4 и Hf 2551,4 — Zr 2550,7 позволяли определять 0,5—82,0% Hf с точностью  $\pm 5\%$ . На результаты практически не влияет изменение в соотношении серебра и исследуемого порошка двуокиси циркония в брикете, как и изменение давления при изготовлении брикетов. Преимущество искрового метода — весьма малый расход ценных проб: на получение одного спектра расходуется около 0,02 мг смеси двуокисей циркония и гафния.

Крюгер, Швангирадце и Мозговая [156] при определении до 0,01—0,02% гафния в цирконии использовали кварцевый спектрограф средней дисперсии ИСП-22.

Спектры возбуждали дугой постоянного тока (220 в, 16 а). Для устранения фона и получения более воспроизводимых результатов к пробе двуокиси циркония, предварительно смешанной с равным количеством угольного порошка, добавляли 20% пирофосфата натрия. Приготовленную таким образом пробу весом 40 мг помещали в канал угольного электрода и сжигали. Экспозиция фотопластики «Ильфорд-процесс» составляла 30 сек. Предварительное холостое горение дуги длилось 20 сек. Были использованы аналитические пары линий Hf 2393,83 — Zr 2392,68 и Hf 2417,69 — Zr 2416,88. Первая пара пригодна для определения 0,01—1,0% Hf, вторая — для 0,3—10,0% Hf. Разработанный метод характеризуется удовлетворительной точностью.

Важные исследования по определению тысячных долей процента гафния в цирконии выполнили Солодовник и Кондрашина [260]. Их опыты, осуществленные в условиях, рекомендованных Мортимором и Ноблом [647], показали, что при работе на автоколлимационном спектрографе КСА-1 добавка фторида бария и испарение проб при большой силе тока не приводят к увеличению интенсивности линий гафния. Наблюдаемое незначительное усиление интенсивности линии гафния  $\text{Hf II } 2641,41$  при добавке фторида бария происходит за счет наложения линии бария  $\text{Ba II } 2641,37$ . Применение в качестве буфера фосфата натрия также не дает положительных результатов. Решающее значение для достижения высокой чувствительности анализа имеет применение спектрографов с высокой линейной дисперсией, но не спектральных буферов.

Наивысшая чувствительность определения гафния в цирконии при работе на спектрографе КСА-1 с однолинзовым конденсором была достигнута при следующих условиях. Пробу двуокиси циркония (20 мг), смешанную с 10 мг графитового порошка, плотно набивают в канал графитового электрода (диаметр 4 мм, глубина канала 5 мм, диаметр 2 мм) и сжигают в дуге постоянного тока в 10 а. Электрод с пробой служит анодом дуги; верхний электрод — графитовый стержень, заточенный на конус. На щель спектрографа (ширина 0,01 мм) проектируется сильно увеличенное изображение центральной части межэлектродного промежутка. Время экспозиции 2 мин. Каждая спектрограмма на фотопластинке спектральная тип I, получается при двухкратном фотографировании на одно место пластинки спектров двух пар электродов. Аналитическая пара линий:  $\text{Hf } 2641,41$  —  $\text{Zr } 2626,0$ . Градуировочный график рекомендуется строить в координатах  $\lg C$ ,  $\lg I_{\text{Zr}}/I_{\text{Hf}}$  с учетом фона на спектрограммах. Вероятная ошибка единичного определения 0,003 — 0,03%  $\text{Hf}$  составляет 20—30%; при определении более 0,03%  $\text{Hf}$  ошибка снижается до 10%.

Для снижения фона на спектрограммах и повышения чувствительности определения гафния в цирконии Кибисов [127] применил прием прерывистой экспозиции при возбуждении спектров в угольной дуге переменного тока.

Пробу мелкодисперсной двуокиси циркония (50 мг) смешивают в ступке с 1 мл глицерина в течение 4 мин. В нижнем угольном электроде делают коническое отверстие глубиной 1,5 мм, куда при помощи пипетки помещают одну каплю глицириновой суспензии. Для быстрого испарения глицерина суспензию рекомендуют наносить на предварительно разогретый дугowym разрядом угольный электрод. Образовавшийся на электроде тонкий слой пробы двуокиси циркония сжигается в дуге переменного тока 20 а в течение 10 сек. Верхний электрод заточен на усеченный конус; межэлектродный промежуток равен 3,5 мм. Всего сжигают 4 капли суспензии, используя одни и те же электроды и фотографируя спектры на одно место пластинки с суммарной экспозицией 40 сек. Для регистрации спектров использованы автоколлимационный спектрограф КСА-1 с трехлинзовым освещением щели и фотопластинки спектральные, тип II, чувствительностью 16 единиц ГОСТ. Определение гафния (вплоть до нескольких тысячных долей процента) проводится по аналитической паре линий  $\text{Hf } 2940,77$  —  $\text{Zr } 2942,3$ . Градуировочные графики, построенные с учетом фона в координатах  $\lg C$ ,  $\lg I_{\text{Hf}}/I_{\text{Zr}}$ , имеют наклон 0,67. Вероятная ошибка определения тысячных долей процента гафния по трем параллельным спектрограммам составляет 19%.

Прием нанесения глицериновой суспензии двуокиси циркония на угольный электрод с незначительными изменениями может использоваться для определения средних концентраций гафния (~1%) в цирконии. В этом случае возбуждение

спектров может осуществляться как в дуге переменного тока, так и в дуге постоянного тока, а регистрация спектров — на кварцевых спектрографах средней дисперсии типа ИСП-28. Анализ выполняют по твердому градуировочному графику, построенному по линиям  $\text{Hf } 2641,41$  —  $\text{Zr } 2619,2$ . Вероятная ошибка определения снижается до 2,1%. Значительно сокращается также продолжительность анализа.

Прием экспрессного анализа смеси цирконий — гафний в широком интервале концентраций разработан Корнеевым [151], использовавшим метод гомологических пар. Для визуального фотометрирования используют подобранные гомологические пары линий гафния и циркония.

Спектрограммы получают при установке перед щелью спектрографа восьми-ступенчатого ослабителя. Спектры возбуждают в угольной дуге постоянного тока (12 а). Для регистрации спектров использован спектрограф ИСП-22 с трехлинзовым освещенным щели и фотоластинки спектральные, тип I. Время экспозиции равно 2 мин. Перед проведением анализа необходимо, используя серию стандартов, составить таблицу со сравнительными фотометрическими оценками отдельных ступенек гомологических пар линий гафния и циркония в зависимости от содержания гафния. Для определения 0,03 — 99%  $\text{Hf}$  автор рекомендует использовать различные комбинации гомологических пар из числа следующих линий:

Линии гафния, А	Линии циркония, А	Линии гафния, А	Линии циркония, А
2641,41	2650,38	2642,08	2665,18
2647,29	2643,40	2652,86	2640,15
2642,75	2626,40	2645,2	2642,4

Средняя арифметическая ошибка единичного определения оценивается в 15%. Преимущество метода — его высокая производительность. Поэтому метод с успехом может использоваться, например, при контроле разделения циркония и гафния в производственных условиях.

Спектральные методы позволяют сравнительно легко определять гафний в цирконии и его соединениях. Однако задача осложняется при необходимости анализа циркония для атомно-энергетических целей, содержащего сотые и тысячные доли процента гафния. В этом случае использование спектрографов с большой дисперсией и возбуждение спектров главным образом в дуге постоянного тока позволяет достичь чувствительности  $3 \cdot 10^{-3}\%$ . Утверждение некоторых авторов [70, 71] о высокой чувствительности определения гафния в цирконии ( $4 \cdot 10^{-4}\%$ ) при регистрации спектров на кварцевом спектрографе средней дисперсии типа ИСП-28 весьма сомнительно.

Спорной является роль спектрального буфера при определении гафния в цирконии. Как уже указывалось, многие авторы [75, 156, 647, 656] объясняют успех своих методов применением буферов. Однако сравнительные исследования [260, 709] показали, что применение буферов не дает должного эффекта. С особой осторожностью следует подходить к рекомендациям о использовании таких легколетучих, по сравнению с двуокисями циркония и гафния, буферов, как карбонат кальция, пирофосфат натрия и др. Эти вещества

поступают в зону разряда практически полностью задолго до начала интенсивного испарения двуокисей циркония и гафния, поэтому они не могут существенно влиять на интенсивность аналитических линий гафния.

Возбуждение спектров в угольной дуге постоянного тока в атмосфере кислорода или смеси кислорода с аргоном также не приводит к заметному росту интенсивности наиболее чувствительных линий гафния над непрерывным фоном [709].

## СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

В ряде случаев чувствительность прямых спектральных методов определения циркония и гафния оказывается недостаточной. Для выделения циркония и гафния с целью повышения чувствительности используют общие приемы химического отделения циркония и гафния от других элементов, как, например, методы осаждения, экстракционные и хроматографические методы. Возможности спектрохимических методов детально обсуждаются в руководстве Зайделя, Калитеевского, Липиса и Чайки [107]. Ниже рассмотрены некоторые работы, посвященные спектрохимическому определению, главным образом циркония, в разнообразных объектах.

Разработаны методы спектрохимического определения следов циркония совместно с другими микропримесями в сталях [502, 680].

Для концентрирования примесей очень удобно отделять железо от микропримесей путем эфирной экстракции  $\text{FeCl}_3$  из раствора в 6,5 *N*  $\text{HCl}$ . Водный раствор, содержащий примеси, наносят на торец угольного электрода и сжигают тонкий слой осадка в искровом источнике возбуждения спектров.

При анализе высокочистого железа используют [502] эфирную экстракцию  $\text{FeCl}_3$ . В водный концентрированный раствор примесей вводят внутренний стандарт — соль висмута, после чего раствор наносят на чистый графитовый порошок, который подсушивают и сжигают в дуге постоянного тока. Если чувствительность прямого спектрального определения циркония в железе составляла около  $1 \cdot 10^{-3}\%$ , то после химического обогащения она достигла  $5 \cdot 10^{-5}\%$ .

Серия работ, посвященных спектрохимическому определению следов примесей в ряде объектов с использованием экстракционных методов, опубликована Полем. В частности, им описано определение циркония совместно с большим числом других примесей в водах [681] и золе растений [682].

Концентрирование примесей осуществляется рядом последовательных экстракций эфиром и растворами диэтилдитиокарбамината, 8-оксихинолина и дитизона в хлороформе. Наносят несколько капель раствора концентрата с введенными в него внутренним стандартом — солью бериллия, и буфером — нитратом калия — на торец угольного электрода и возбуждают спектр в искровом разряде. Этим методом в 1 г золе растений удается определять до  $1 \cdot 10^{-6}$  г  $\text{Zr}$ . Погрешность обычно составляет 10—20%.

Виноградов, Дронова и Коровин [59а] при определении примесей, в том числе циркония, в щелочных металлах концентрировали

примеси экстракцией 8-оксихинолинов и купферонатов смесью бутилового спирта с хлороформом из водного раствора при регулируемых значениях рН. Концентрат примесей наносят на порошок окиси меди, которая подвергается спектральному анализу при искровом возбуждении спектров. Метод позволяет определять до  $3 \cdot 10^{-5} \% \text{ Zr}$  с погрешностью 10—20%.

Описан [668] спектрохимический метод определения циркония совместно с примесями других элементов в металлическом литии.

Поскольку литий снижает чувствительность определения примесей, то для достижения требуемой чувствительности необходимо предварительно разделить литий и примеси. Для этой цели используют способность металлического лития давать при взаимодействии с этиловым спиртом растворимый алколюлит лития. Образец лития (примерно 1 г) растворяли в этиловом спирте. Полученный раствор пропускали через фильтровальную бумагу; при этом нерастворимые в этаноле примеси (Be, Cr, Co, Fe, Ni, Nb, Mn, Ti, U, V и Zr) осаждались на бумаге. Фильтр промывали дистиллированной водой для удаления следов лития и озонили нагреванием в 3 мл смеси (30% конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 70% конц.  $\text{HNO}_3$ ) до появления двуокиси азота. Для полного растворения примесей добавляли несколько капель соляной и фтористоводородной кислот. Объем раствора доводили до 10 мл, добавляли в качестве внутреннего стандарта  $7,5 \cdot 10^{-3} \% \text{ Pt}$ . Примеси в растворе определяли по методу Фельдмана [446] с использованием верхнего полого электрода. Спектр возбуждали высоковольтной конденсированной искрой. Метод позволяет определять в литии большое число примесей, в том числе цирконий с чувствительностью 0,0001%. Погрешность определений составляет около 5%.

Кох [555] концентрировал примеси циркония и других элементов в высокочистом селене многоступенчатой экстракцией растворами 8-оксихинолина и дитизона в хлороформе при различных рН.

В полученный раствор примесей вводили спектральный буфер (нитрат калия) и внутренний стандарт (бериллий). Примеси определяют обычным методом для растворов — нанесением нескольких капель раствора на торец угольного электрода и возбуждением спектров в конденсированном искровом разряде от генератора Фейсенера. В навеске (1 г) удается определить до  $1 \cdot 10^{-5} \% \text{ Zr}$ . Чувствительность может быть повышена увеличением навесок (10—20 г). Погрешность метода составляет 10%.

Спектральное определение циркония на фоне плутония представляет значительные трудности, вызванные его токсичностью и многолинейчатостью спектра плутония. Поэтому при определении циркония в плутонии [552] их разделяют путем адсорбции плутония в виде нитратного комплекса на анионообменной смоле дауэкс-1. Цирконий концентрируется в элюанте и промывных растворах, где он затем определяется спектральным методом.

Анализ выполняют следующим образом. Растворяют 50 мг Pu в 1 мл HCl. К полученному раствору добавляют 0,1 мл 4 М раствора нитрата кобальта, 1 каплю 0,1 М  $\text{H}_2\text{F}_2$  и 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$ . Раствор упаривают, остаток растворяют в 1 мл 7,2 М  $\text{HNO}_3$ . Последний раствор пропускают через стеклянную колонку, заполненную ионообменной смолой дауэкс-1 и предварительно промывают 6 мл 7,2 М  $\text{HNO}_3$ . Размеры колонки: высота 10 см, внутренний диаметр 6 мм. Объем смолы — около 1 мл. Скорость пропускания анализируемого и промывного растворов составляет 3 мл/мин на 1 см<sup>2</sup>. Колонку промывают 6 мл 7,2 М  $\text{HNO}_3$ , промывной раствор и элюант объединяют и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 0,5 мл HCl и 0,1 мл раствора наносят на торец угольного электрода,

обработанного предварительно одной каплей 1%-ного раствора флюоролюба в бензине. Спектры возбуждают в высоковольтной конденсированной искре (0,0025 мкф, 0,04 мсн) в защитной герметической камере. Для регистрации спектров используют большой кварцевый спектрограф Бауша и Ломба. Время экспозиции равно 30 сек. Анализ проводят по линиям Zr 3438,2—Co 3453,5. Градуировочные графики в координатах  $\lg C, \lg I_{ан}/I_{ср}$  строят по эталонам, которые готовят добавлением известных количеств циркония к раствору соли плутония и проведением с растворами тех же операций. Метод позволяет определять в плутонии до  $2 \cdot 10^{-3} \%$  Zr с ошибкой единичного определения 17%.

## РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Рентгеноспектральное определение циркония и гафния может выполняться тремя методами:

- 1) по первичным рентгеновским спектрам (эмиссионный метод);
- 2) по вторичным рентгеновским спектрам (флуоресцентный метод);
- 3) по рентгеновскому скачку поглощения (абсорбционный метод).

При прямом рентгеноспектральном определении циркония и гафния анализируемое вещество помещают на антикатод рентгеновской трубки и получают спектр в рентгеновском спектрографе при помощи соответствующего кристалла. Для определения циркония и гафния обычно используют следующие наиболее интенсивные эмиссионные линии  $K$ - и  $L$ -серий (в  $XE$ ) рентгеновского спектра [708]:

	$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$	$L_{\alpha_1}$	$L_{\beta_1}$	$L_{\beta_2}$
Цирконий . . . . .	784,30	788,51	6056,7	5823,6	5574,2
Гафний . . . . .	221,73	226,53	1566,1	1371,1	1323,5

Хотя интенсивность линий  $K$ -серии спектра циркония и гафния превосходит интенсивность линий  $L$ -серии, тем не менее определение этих элементов большей частью проводят по  $L$ -линиям. Это объясняется их более низким потенциалом возбуждения (2,51 кВ в случае циркония и 11,3 кВ — в случае гафния) и значительно большей относительной величиной фотографического действия линий  $L$ -серии (при фотографической регистрации спектров).

Эмиссионное рентгеноспектральное определение одновременно циркония и гафния в горных породах, рудах и минералах описано Шавелевским [305]. Для проведения анализа используют вакуумный рентгеновский спектрограф типа ДРС, работающий по принципу обратного хода лучей с рентгеновской трубкой, снабженной четырехгранным алюминиевым анодом. Изогнутый кристалл — кварц с отражающими плоскостями (11 $\bar{2}$ 0). Радиус кривизны кристалла 500 мм. В качестве источника высокого напряжения используют установку типа УРС-70 или ВС-50-50. Ток через рентгеновскую трубку поддерживается постоянным с точностью  $\pm 0,5\%$  при помощи специального стабилизатора. Для определения циркония и гафния используют следующие аналитические линии:  $K_{\beta_1}$  — линию циркония во втором порядке отражения ( $\lambda = 1400 XE$ ) и  $L_{\beta_1}$  — линию гафния в первом порядке отражения ( $\lambda = 1371 XE$ ). Анализ проводят по градуировочным графикам, предварительно построенным по большому числу синтетических эталонов отдельно для циркония и гафния. Перед нанесением образцов поверхность анода обрабатывают

наждачной бумагой средней крупности до получения равномерной шероховатой поверхности. После этого лезвием бритвы равномерно распределяют 1—2 мг образца по поверхности анода и покрывают сверху тонким слоем клея БФ-2. Обычно на две стороны анода наносят анализируемый образец, а на две другие — какой-либо стандартный образец. Причем, как было показано [306], наибольшая точность определений достигается в том случае, когда содержание циркония и гафния в стандартном образце близко к содержанию их в пробе или несколько больше. Все четыре снимка получают на одной фотоплёнке.

Спектры снимают при напряжении на рентгеновской трубке 35 кВ и токе 5 мА. Усредненные почернения аналитических линий в эталонном образце сопоставляют с градуировочным графиком. В случае если смещение точки, отвечающей контрольному эталону, составляет не более 4%, расчет ведут по постоянному графику. При смещении до 8% градуировочный график смещают параллельно в соответствии с положением точки контрольного эталона. Анализ бракуется при смещении более 8%.

Эталоны готовят смешиванием определенных количеств чистых двуокисей циркония и гафния с двуокисью титана, служащей наполнителем. Метод позволяет определять до 0,01% Hf и 0,5% Zr, т. е. в тех же соотношениях, в каких они встречаются в природных материалах. Средняя квадратичная ошибка составляет 4%.

Рентгеноспектральное определение циркония в сплавах на основе меди описано Калленом [398а]. Анализу подвергали брикеты из стружки исследуемых сплавов. По  $K_{\alpha_1}$ -линии удается определить до  $5 \cdot 10^{-2}\%$  Zr.

Один из недостатков эмиссионного рентгеноспектрального метода — сравнительно большая длительность анализа. В этом отношении преимущества имеет рентгеновский флуоресцентный метод.

При определении циркония флуоресцентным рентгеноспектральным методом обычно используют  $K$ -излучение, так как в связи с низким выходом флуоресценции  $L$ -излучения циркония интенсивность вторичных  $L$ -линий значительно меньше интенсивности вторичных  $K$ -линий. Определение гафния флуоресцентным методом, наоборот, проводится по  $L$ -линиям, так как потенциал возбуждения  $K$ -спектра гафния довольно высок и составляет примерно 80 кВ. Большая часть работ по рентгеновскому флуоресцентному определению гафния относится к определению гафния в цирконии [421, 648]. Количественное флуоресцентное рентгеноспектральное определение циркония в рудах и минералах детально описано Лосевым и Гловой [182], а также Нарбуттом и Беспаловой [213].

Определение циркония в широком интервале концентраций, начиная с 0,6—0,7%, Лосев и Глова [172] выполняли на флуоресцентном рентгеновском спектрометре типа КРУС.

Источником высокого напряжения служила установка УРС-70. Для возбуждения спектра флуоресценции циркония использовали излучение серебряного анода. Рентгеновская трубка работала при напряжении до 55 кВ и токе 10 мА. В качестве аналитической линии использовали  $K_{\alpha_1}$ -линию циркония в первом порядке отражения ( $\lambda = 784,3$  XE). Интенсивность этой линии измеряли счетчиком и пересчетной схемой. Анализ проводили по методу внешнего стандарта. Поступившие на анализ пробы разбавляли в 4—5 раз буфером (веществом, не содержащим циркония). На основе буфера были приготовлены эталоны с содержанием 0,2—20% двуокиси циркония. Точность определения циркония характеризуется средней арифметической ошибкой 6%.

Для устранения селективных поглощения и возбуждения характеристического спектра циркония другими присутствующими в пробах элементами Нарбутт и Беспалова [213] при рентгенофлуоресцентном определении циркония в рудах и минералах использовали тонкослойные вторичные излучатели.

В ряде случаев для учета влияния посторонних элементов рекомендуется пользоваться поправочным множителем [47, 183, 638].

Некоторые методы рентгеновского флуоресцентного определения циркония предусматривают его предварительное химическое выделение из анализируемой пробы. Последующему рентгенофлуоресцентному анализу обычно подвергают растворы, содержащие выделенный цирконий. Этот прием использовали при определении циркония в высокотемпературных сплавах на основе кобальта и никеля [781a], в железе [700a] и сплаве фиссиум [537a]. Чувствительность определения циркония может достигать  $3 \cdot 10^{-3} \%$  [700a].

Определение циркония и гафния абсорбционным рентгеноспектральным методом, как правило, выполняется в растворах. Применительно к цирконию абсорбционный метод описал Дан [425, 426].

Анализируемый серноокислый раствор (0,2—2,0 мл) помещали в кювету, изготовленную из полистирина. Использовали кюветы с оптическим слоем до 1 см. Окна кюветы также изготовляли из пленки стирина толщиной примерно 0,2 мм. Через раствор пропускали пучок рентгеновских лучей, который затем разлагался в спектр при помощи спектрометра XRD-5. Отношение интенсивностей участков непрерывного спектра, измеренных ионизационным методом по обе стороны от края *K*-поглощения циркония, служило мерой содержания циркония в растворе. Метод позволяет определять до 0,2 мг/мл Zr с ошибкой 2%. При содержании циркония около 1 мг/мл точность значительно выше и составляет примерно 1%. Существенное преимущество абсорбционного метода — отсутствие влияния посторонних элементов, исключая случаи непосредственного перекрытия краев поглощения, и быстрота выполнения анализа. Кроме того, при использовании высокоразрешающих спектрометров для регистрации тонкой структуры края поглощения можно судить о химическом состоянии ионов анализируемого элемента в растворе.

**Рентгеноспектральное определение гафния в цирконии.** Для определения гафния в цирконии, наряду с оптическим эмиссионным методом, широко используют метод анализа по рентгеновским спектрам. Открытие элемента гафния было результатом применения именно рентгеноспектрального метода [290].

Рентгеновские эмиссионные методы определения гафния в цирконии детально описаны в монографии Вайнштейна [54]. Количественное определение гафния в присутствии циркония представляет трудную задачу для рентгеноспектрального метода. Вследствие высокого потенциала возбуждения линий *K*-серий гафния для определения можно использовать лишь линии *L*-серии. Однако на наиболее чувствительные линии этой серии гафния ( $L_{\alpha_1}$ - и  $L_{\alpha_2}$ -линии) в первом порядке отражения накладываются  $K_{\alpha_1}$ - и  $K_{\alpha_2}$ -линии циркония во втором порядке отражения. Поэтому при количественном определении гафния в цирконии Хевеши [290], Боровский и Блохин [49, 50] использовали относительно слабые  $L_{\beta_1}$ - и  $L_{\gamma_1}$ -линии гафния, что, естественно, приводило к уменьшению чувствительно-

сти и точности определений. В качестве элемента сравнения обычно берут лютеций или тантал.

При определении малых концентраций гафния в цирконии, чтобы избежать наложения линий циркония на чувствительные линии гафния, используют [57] то обстоятельство, что аналитические линии гафния и накладывающиеся на них линии циркония имеют различные потенциалы возбуждения: 11,3 кв для гафния и 18 кв — для циркония. Поэтому при напряжении, меньшем или близком к потенциалу возбуждения линий циркония, удается устранить появление этих линий или значительно ослабить их. Таким образом, можно определять гафний по его  $L_{\alpha_1}$ -линии. Вместе с тем, пониженное напряжение на трубке и относительно небольшой ток (12—15 ма) уменьшают нагрев анода и пробы, что приводит к повышению точности результатов.

Анализ проводили в вакуумной области спектра при помощи фокусирующего спектрографа с изогнутым кристаллом. Отражающим кристаллом служит пластинка кварца, вырезанная по плоскости ромбоэдра (грань 1011). Дисперсия спектрографа в аналитической области спектра около 11,5 ХЕ/мм. Количественное определение гафния проводят по  $L_{\alpha_1}$ -линии элемента во втором порядке отражения. Линиями сравнения служат  $L_{\alpha_1}$ -линии тантала или лютеция.

При проведении серийных анализов проб, качественный состав которых изменяется незначительно, рекомендуется использовать метод интерполяции по эталонам. Эталонами служат проанализированные на содержание гафния минералы или искусственно приготовленные смеси. Чувствительность метода составляет 0,1—0,2%; воспроизводимость определения гафния — 5—6% (средняя квадратичная ошибка). За рабочий день можно выполнить 10—12 определений.

Аналогичный прием устранения наложения или ослабления  $K$ -спектра циркония при определении гафния в цирконии путем понижения напряжения ( $\sim 17$  кв) на рентгеновской трубке использовали другие исследователи [479]. При регистрации  $L_{\alpha_1}$ -линии сцинтилляционным счетчиком удается определять до  $1 \cdot 10^{-2}\%$  Hf с ошибкой 40%. При 3% Hf ошибка снижается до 0,1%.

Возможность применения вторичного рентгеновского излучения при определении гафния в цирконии обсуждалась Бирксом и Бруксом [350]. На основе данных этих авторов Мортимор и Романс [648] разработали рентгеновский флуоресцентный метод определения гафния в цирконии. Гафний определяли по  $L_{\beta_1}$ -линии. Для разрешения аналитической линии гафния и близко расположенной  $K_{\beta_1}$ -линии циркония во втором порядке отражения применяли рентгеновский спектрометр с коллиматором длиной 40 см. При использовании такого коллиматора достигали удовлетворительного разрешения линий, позволяющего определять 0,5% Hf. В качестве линии сравнения использовали  $K_{\beta_1}$ -линию циркония во втором порядке отражения. Интенсивность аналитической линии и линии сравнения регистрировали счетчиком и пересчетной схемой.

Эталонами служили искусственно приготовленные смеси двуокисей циркония и гафния.

Метод позволяет определять 0,5—99,5% Hf. Средняя арифметическая ошибка при определении 1% Hf составляет 3,3%, при определении 40% Hf — 0,5%. На проведение анализа одной пробы затрачивается 5—10 мин.

Используя спектрометр с изогнутым монокристаллом алюминия, Деспужель и Лумбросо [421] смогли повысить чувствительность флуоресцентного определения гафния в цирконии до 0,016%.

Рентгеновский флуоресцентный метод значительно более производителен, чем рентгеновский эмиссионный метод, за счет более простой техники подготовки проб и получения рентгеновских спектров, а также использования для регистрации рентгеновского излучения счетчиков. Другое преимущество метода — значительное ослабление непрерывного рентгеновского излучения и отсутствие нагревания анализируемой пробы. К недостатку флуоресцентного метода следует отнести большую, чем при проведении прямого эмиссионного анализа, зависимость результатов определений от химического состава исследуемой пробы.

Описанные рентгеноспектральные методы определения гафния в цирконии характеризуются меньшей чувствительностью по сравнению с чувствительностью, достигаемой при анализе по оптическим спектрам.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНИИ И ГАФНИИ

Элементы, присутствующие в цирконии и гафнии в виде микропримесей (табл. 19) или специально вводимые в качестве макрокомпонентов, могут быть определены различными химическими и физическими методами. Спектральные, рентгеноспектральные,

Таблица 19

Среднее содержание примесей в магнийтермическом и иодидном цирконии [177]

Элемент	Содержание примесей, %		Элемент	Содержание примесей, %	
	Магнийтермический цирконий	Иодидный цирконий		Магнийтермический цирконий	Иодидный цирконий
Al	$2 \cdot 10^{-3}$ — $9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Mo	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Fe	$2 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Pb	$2 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Si	$1 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Sn	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mg	$2 \cdot 10^{-2}$ — $9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	B	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	O	—	$2 \cdot 10^{-2}$
Ti	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	H	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Cr	$4 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	N	—	$1 \cdot 10^{-3}$
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Cl	$1 \cdot 10^{-2}$ — $7 \cdot 10^{-2}$	—
Ni	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	C	—	$1 \cdot 10^{-2}$

активационные и другие методы определения примесей гафния в цирконии и примесей циркония в гафнии описаны в предыдущих главах.

### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Большое число примесей в цирконии можно определить химическими методами без отделения циркония. Обычно цирконий связывают в комплексное соединение с тартрат-, оксалат- или цитрат-ионами; в некоторых случаях используют аскорбиновую кислоту и другие адденды.

Без предварительного отделения циркония в присутствии маскирующих веществ химическими методами могут быть определены Ag, Ni, Cu, Mo, W, Cl, Mn, Ti, Si, Co, Nb, Cr, Sn, V, Sb, Re, Bi и др. Для определения ряда элементов в цирконии и сплавах на его основе необходимо предварительное их отделение от циркония. К таким элементам относятся Al, Mg, Be, Zn, Ca, Ta, U и др.

**Отбор проб металлического циркония.** Наибольшие трудности возникают при отборе проб циркониевой губки вследствие сегрегации примесей. Лаборатории, занимающиеся металлургией циркония по программе Комиссии по атомной энергии США [177], разработали технику отбора проб губчатого циркония. Губку дробят и просеивают через сито с отверстиями 9,5 мм (частицы в 20 меш отбрасывают). Квартованием отбирают пробы весом около 1,4 кг, после чего материал прессуют в брикеты диаметром 10 см на гидравлическом прессе. С поверхности брикетов снимают стружку на токарном станке. Наиболее представительная проба получается при отборе пробы с цилиндрической поверхности образца. Стружку верхнего слоя отбрасывают.

Этот же метод может быть применен при отборе проб от слитков циркония, полученных дуговой плавкой.

Для предотвращения возможного поглощения кислорода и азота стружку необходимо снимать при малых оборотах шпинделя станка и охлаждении струей воздуха, направленной в точку соприкосновения реза с цирконием. Охлаждение образца особенно необходимо в том случае, когда требуется определить содержание азота и кислорода. Охлаждать можно дистиллированной водой. Для анализа образца на содержание кислорода и азота по возможности следует брать не стружку, а кусочки металла.

При отборе проб от пластинок металла в разных участках пластинки высверливают отверстия тонким сверлом при медленном его вращении. Для определения углерода в цирконии проба должна быть приготовлена в виде очень мелкой стружки. Пробы для определения примесей в цирконии спектральным методом большей частью готовят в виде окиси ( $ZrO_2$ ) нагреванием металлических стружек в атмосфере воздуха, кислорода или смеси кислорода с инертным газом. Можно избежать загрязнений, если стружку сжигать в платиновой чашке, помещенной в кварцевую трубку или цилиндрический муфель с кварцевой футеровкой. Полученную окись растирают в тонкий порошок. Выбор ступки зависит от аналитической задачи. В агатовой ступке окись циркония можно загрязнить кремнием, в ступке из синтетического сапфира — окисью алюминия, в муллитовой — окисями алюминия и кремния. Можно использовать ступку из карбида бора или карбида вольфрама, если не имеет значения загрязнение бором или вольфрамом. Используются также ступки из относительно чистого металлического циркония. Однако в этих ступках необходимо периодически зачищать внутреннюю поверхность. В некоторых случаях для спектрального анализа могут быть использованы пробы в виде растворов металла в смеси  $H_2F_2$  с другими кислотами.

**Определение алюминия, магния, бериллия, цинка и урана после отделения циркония в виде купфероната.** Наиболее эффективным методом отделения циркония, мешающего определению алюминия, магния, бериллия и других элементов, является экстракция купфероната циркония хлороформом из 1 N  $H_2SO_4$  (стр. 85). Было показано [100], что лучшие результаты получают в том случае, когда раствор купферона был очищен от продуктов его разложения и других примесей, в том числе и от определяемых элементов, экстракцией 1 N сернокислого раствора купферона хлороформом. Экстракцию циркония производят очищенным хлороформным раствором купферона. Цирконий практически полностью извлекается из подкисленного водного раствора двумя экстракциями.

После отделения циркония алюминий определяют фотометрически алюминоном в ацетатном буферном растворе [101].

Для определения менее 0,005% алюминия в цирконии применяют флуоресцентный метод [177]. Цирконий выделяют из кислого раствора осаждением салициловой кислотой, а алюминий определяют в аликвотной части фильтрата измерением

его флуоресценции в ультрафиолетовом свете после добавления раствора пантохрома темно-синего R или натриевой соли 4-сульфо-2-окси- $\alpha$ -азонафталин-3-нафта. Реагент прибавляют к нагретому до 80° С раствору пробы, содержащему ацетат натрия и уксусную кислоту (рН 4,8). Маскируют флуоресценцию Fe, Cr, Cu, Ni и Co. Гасят флуоресценцию Ti, V и F<sup>-</sup>.

Допустимо присутствие нескольких миллиграммов циркония.

Флуоресцентный метод может быть также применен после отделения циркония экстракцией хлороформным раствором купферона (в отсутствие Cr, Ni и Co).

Минимальная концентрация алюминия, определяемая флуоресцентным методом, равна 0,001%.

Магний определяют [44, 256] титриметрическим 8-оксихинолиновым методом (при содержании более 0,1%) или фотометрически с использованием титановой желтой.

Фотометрический метод с использованием бериллона II [125, 184] позволяет определить 0,5 мкг Be в объеме 25 мл. Водный раствор реагента окрашен в кислой и нейтральной средах в розовый цвет, а в щелочной — в фиолетовый. Бериллон с бериллием образует устойчивое комплексное соединение, окрашенное в голубой цвет.

Максимальное развитие окраски достигается при рН 12,5; в этих условиях цирконий с бериллоном не образует окрашенного комплекса. Однако присутствие циркония, связанного в комплексное соединение с аскорбиновой кислотой, снижает оптическую плотность раствора окрашенного соединения. Поэтому целесообразно определять бериллий в цирконии или в сплавах на основе циркония после отделения последнего экстракцией купфероната.

При определении цинка в сплавах с цирконием титруют ионы цинка в аммиачной среде раствором комплексона III в присутствии эриохромчерного Т (ЕТ-00) после отделения циркония экстракцией купфероната хлороформом [238].

Уран определяют [193] фотометрически в форме перекисного соединения в карбонатной среде. При содержании более 5% U в анализируемом материале (например, в уран-циркониевых сплавах) определение производят титриметрическим методом после восстановления урана до четырехвалентного состояния в редукторе Джонса.

Бэкон и Милнер [327, 328] определяли уран в сплавах с цирконием дифференциальным высокоизбирательным спектрофотометрическим методом в форме сульфатного комплекса уранила. Измеряют оптическую плотность при 430 мкм. Ошибка определения составляет  $\pm 0,1\%$ .

Для фотометрического определения урана в сплавах с цирконием применяют [216] хлорофосфоназо III [2,7-бис-(4-хлор-фосфонбензол-азо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]. Не мешают 100-кратные количества фторидов (считая на NaF), 50-кратные количества щавелевой кислоты и 5000-кратные количества фосфатов (считая на  $\text{NaN}_2\text{PO}_4$ ). Поэтому маскируют ионы циркония добавлением  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Для определения урана в сплавах с цирконием может быть использован метод потенциометрического титрования урана (IV) в присутствии циркония [739]. Для восстановления урана применяют свинцовый редуктор. Уран (IV) титруют раствором сульфата церия (IV). Уран в присутствии циркония может быть также определен полярографическим [686] или рентгенофлуоресцентным методом [372].

Определение меди, молибдена, кадмия, ванадия и германия. Роданидо-пиридиновый метод определения Си основан на экстракции комплекса  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$  хлороформом. Изумрудно-зеленую окраску хлороформного слоя сравнивают визуально с окраской эталонного раствора.

Диэтилдитиокарбаминатный метод [256] позволяет определять 5·10<sup>-4</sup> % Си. Соединение меди с диэтилдитиокарбаминатом экстрагируют хлороформом. Влияние железа и других примесей устраняют прибавлением комплексона III. Измеряют оптическую плотность экстракта. Средняя квадратичная ошибка при содержании сотых долей процента меди составляет около 10%. Новые селективные для меди реагенты — купроин [362, 518] и неокуприн [753] — также могут быть использованы для определения меди в сплавах с цирконием.

Небольшие количества молибдена в цирконии обычно определяют фотометрически в форме роданидного комплекса после экстракции из сернокислого раствора диэтиловым и изопропиловым эфиром или бутилацетатом [52, 53]. Метод позволяет определить  $5 \cdot 10^{-3}$  % Мо при навеске в 1 г. Точность определения при содержании молибдена, равном сотым долям процента, составляет  $\pm 10\%$ .

При определении микропримеси молибдена в тугоплавких металлах [212], в том числе и в цирконии и гафнии, молибден экстрагируют из сильнокислой среды диэтилдитиокарбаминатом, затем определяют фотометрически в виде окрашенного комплекса с 9-(*o*-нитрофенил)-2,3,7-триокси-6-флуороном. Этот реагент позволяет определять до 0,2 мкг Мо в 5 мл раствора. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса, окрашенного в красный цвет, равен 56 000. Метод позволяет определять  $2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$  % молибдена в цирконии и гафнии и в сплавах на их основе.

Для определения больших количеств молибдена (более 0,1%) в сплавах с цирконием Виноградов и Евсеева [60] разработали 8-оксихинолиновый метод. Молибден отделяют от циркония в виде 8-оксихинолината из оксалатсодержащего сернокислого раствора (0,25—0,55 вес. %  $H_2SO_4$ ) с дальнейшим определением молибдена гравиметрическим методом (при содержании более 2% Мо) путем взвешивания высушенного при 110—140° С 8-оксихинолината молибдена  $MoO_2(C_9H_6NO)_2$  или титриметрическим бромид-броматным методом после растворения 8-оксихинолината молибдена в щелочи и переведения его в солянокислый раствор.

Кадмий определяют в виде дитизоната. Для отделения от циркония экстрагируют диэтилдитиокарбаминат кадмия этилацетатом или четыреххлористым углеродом из кислого раствора (рН 2—3, на фоне фторида циркония [297]. Чувствительность метода составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  %.

Ванадий определяют [65, 298] в виде фосфорновольфрамванадиевой гетерополикислоты после отделения от циркония экстракцией в виде диэтилдитиокарбамината этилацетатом или хлороформом. Чувствительность —  $5 \cdot 10^{-4}$  %.

Отделяют германий от циркония экстракцией в виде хлорида германия ( $GeCl_4$ ) при помощи  $CCl_4$ , затем определяют фотометрически при помощи фенилфлуорона [358].

**Определение микропримесей Zn, Cd, Mo и Bi в металлическом цирконии после их выделения при помощи основных красителей.** Для определения микропримесей цинка, кадмия, молибдена и висмута в металлическом цирконии высокой чистоты [29, 171] производят их концентрирование с использованием основных красителей — метиленового голубого и кристаллического фиолетового в присутствии роданидов и иодидов. Соединения элементов-примесей количественно соосаждаются с соответствующими солями красителя. Осадок примесей отделяют от раствора методом флотации при помощи легких, несмешивающихся с водой жидкостей.

Фторидный комплекс циркония не образует в указанных условиях малорастворимых соединений. В полученном концентрате металлы определяют обычными фотометрическими методами (цинк и кадмий — дитизоном [256], висмут — иодидным методом [190]).

**Определение Ca, Fe, Ni, Co, Mn, Ti, W, Si, Ag, Sb, Bi, Re, Sn, Nb, Ta, Cr, Ce, Pb.** Для фотометрического определения малых количеств кальция применяют хлоранилат натрия [81]. Так как цирконий также образует окрашенное комплексное соединение с хлоранилатом, то его отделяют от кальция хлорированием навески металла или сплава газообразным хлором; иногда кальций выделяют выщелачиванием прокаленного до двуокиси циркония 10%-ным раствором соляной кислоты [94].

Тантал в цирконии определяют фотометрически с пирогалловой кислотой [229]. Мешают титан и железо. Следы титана, часто сопровождающие цирконий, уже вносят существенные ошибки в результаты определения малых количеств тантала. Наиболее эффективным методом отделения тантала от этих примесей и циркония является экстракция фторидного комплекса тантала циклогексаном [303].

Предложен [95] спектрохимический метод определения малых количеств (0,01%) тантала в цирконии после отделения тантала от циркония экстракцией фторидного комплекса циклогексаном из сернокислого раствора и на спектраль-

ном определении тантала в растворе после отгонки циклогексанона в виде азетропной смеси. Более 0,01% Та можно определить после экстракции циклогексанон-фотометрически пирогалловой кислотой.

Тантал с 9-(*n*-диметиламинофенил)-2,3,7-триокси-6-флуороном (называемым диметилфлуороном) в умереннокислом растворе образует ярко-красный осадок, остающийся при малом содержании тантала в коллоидном состоянии [211]. Эти коллоидные растворы легко стабилизируются желатиной. В отсутствие тантала раствор имеет желтый цвет. Обнаруживаемый минимум — 3 мкг в 10 мл раствора. В присутствии оксалата ниобий не реагирует с диметилфлуороном, а прибавление перекиси водорода разрушает комплекс титана, не затрагивая танталовый комплекс. 0,5 мг Zr в 10 мл раствора не мешают определению тантала. Большие количества циркония мешают. Для отделения от циркония экстрагируют фторидный комплекс тантала смесью ацетона и изобутанола.

Метод позволяет определять 0,002% тантала в цирконии при навеске 1 г. Фотометрические методы определения гафния в цирконии рассмотрены выше (стр. 138).

Железо в металлургическом цирконии или сплавах на основе циркония определяют любым из известных фотометрических методов. Наиболее часто применяют роданидный, сульфосалициловый [32] или *o*-фенантролиновый методы [457]. Применяют также метод с тиогликолевой кислотой в аммиачной среде в присутствии цитрата, маскирующего цирконий [688].

Никель определяют [22, 299] фотометрически в виде соединения с диметилглиоксимом в аммиачной среде в присутствии брома как окислителя.

Фотометрический метод с применением диметилглиоксима был использован для определения никеля в сплавах типа циркалой 2 [795]. Комплекс никеля с диметилглиоксимом экстрагируют хлороформом, а после реэкстракции из хлороформного раствора 5%-ной HCl никель определяют диметилглиоксимом.

При фотометрическом методе определения кобальта в виде соединения с нитрозо-*R*-солью цирконий связывают винной кислотой [94]. Метод был применен для определения кобальта в реакторном цирконии и сплавах на основе циркония типа циркалой [689, 814]. Чувствительность составляет  $5 \cdot 10^{-4}$ %. Точность определения сотых долей процента кобальта составляет около 10%.

При фотометрическом определении марганец окисляют до марганцевой кислоты персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра [32].

Титан определяют в форме соединения с перекисью водорода в сернокислой среде методом колориметрического титрования [32]. Ионы фтора, хрома и молибдена мешают. Чувствительность равна  $2 \cdot 10^{-3}$ %.

Вольфрам определяют [461] фотометрически роданидом в присутствии  $TiCl_3$ . Чувствительность составила  $1 \cdot 10^{-2}$ %.

При определении вольфрама в сплавах на основе циркония [357] экстрагируют соединение пентавалентного вольфрама с дитиолом амидацетатом и измеряют оптическую плотность экстракта. При определении 20—100 мкг W ошибка не превышает 5%.

Кремний определяют фотометрически по синей окраске восстановленной кремнемолибденовой гетерополиоксидной кислоты. В качестве восстановителя рекомендуется [99] аскорбиновая кислота, которая одновременно маскирует цирконий. Метод позволяет определить от 0,005 до 1% Si в цирконии в присутствии железа, фосфора, вольфрама и других примесей со средней квадратичной ошибкой для сотых долей процента, равной  $\pm 7\%$ .

Серебро определяют [297] экстракционным титрованием дитизионом на фоне фторида циркония. Чувствительность составляет  $1 \cdot 10^{-4}$ %.

Сурьму в сплавах с цирконием [145] определяют подометрически. Точность — около 2%.

Висмут определяют [51] фотометрическим методом при помощи тиомочевины, маскируя цирконий винной кислотой. Для сотых долей процента висмута точность составляет  $\pm 5-7\%$ .

Рений в сплавах с цирконием [248] определяют фотометрически в виде окрашенного комплекса с тиомочевинной в 3*N* солянокислой среде. Рений предварительно восстанавливают при помощи  $SnCl_2$ .

Для сотых долей процента рения точность метода составляет  $\pm 3\%$ .

Олово определяют фотометрически с применением *n*-нитрофенилфлуорона или кверцетина после отделения от циркония экстракцией хлороформным раствором диэтилдитиокарбамината [181].

Олово в сплавах с цирконием определяют нодометрическим методом [71]. Восстанавливают олово до двухвалентного состояния в условиях, исключающих окисление олова кислородом воздуха, и оттитровывают его раствором иода. Точность определения десятых долей процента олова составляет  $\pm 5\%$ .

Метод определения тория [189] основан на взаимодействии его ионов с арсенозо III в 3 *N* HCl [249]. Цирконий маскируют щавелевой кислотой. Мешает уран при отношении более 1 : 4. Не мешают Be, Al, Fe<sup>2+</sup>, Ca и рзэ (последние при отношении 1 : 50).

Фотометрический метод определения ниобия в сплавах с цирконием [10] основан на образовании окрашенного комплекса H[NbO(SCN)<sub>4</sub>] в присутствии большого избытка роданида. Интенсивность желтой окраски зависит от концентрации соляной кислоты и остается постоянной 5—6 час. Полученные окрашенные растворы сравнивают с эталонными растворами ниобия, приготовленными аналогично. Окрашенный комплекс ниобия экстрагируется эфиром. Не мешают Zr(IV), Ta (V) и Fe (III). Вольфрам должен отсутствовать.

Метод позволяет определить от 0,1 до 10% Nb с точностью  $\pm 5\%$ .

Возможно определение ниобия в сплавах с цирконием с применением 1-(2-пиридил-азо)-резорцина [97]. Ниобий в виде перекисного соединения образует окрашенный комплекс с ксиленоловым оранжевым, 1-(2-пиридил-азо)резорцином (ПАР), 1-(2-пиридил-азо)-нафтолом, хромазуолом S и др. [97]. В присутствии перекиси водорода ниобий образует окрашенный комплекс с ПАР при pH 5,0 с максимумом светопоглощения при 590 мкм. При pH 5 раствор ПАР имеет максимум светопоглощения при 420 мкм. Ниобий с ПАР реагирует в молярном отношении 1 : 1. Молярный коэффициент светопоглощения при 540 мкм равен 32 300.

Цирконий маскируют комплексом III. Зная, что цирконий реагирует с комплексом в отношении 1 : 1, можно точно рассчитать количество комплекса, необходимого для связывания циркония во взятой навеске, и таким образом определить ниобий. На этом основании был разработан фотометрический метод определения ниобия в сплавах на основе циркония.

Фотометрическое определение тантала в сплавах с цирконием [103] основано на образовании окрашенного комплекса с оксалатом аммония и 1-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) при pH 5,5. Тантал реагирует с ПАР при pH 5,5 в отношении Ta : ПАР = 1 : 1. Окраска остается постоянной при содержании до 200 мг оксалата аммония. Максимум поглощения соединения находится при 535 мкм (реагент поглощает свет при 410 мкм). Молярный коэффициент погашения оказался равным  $\sim 17\ 000$ . Комплексом III незначительно влияет на окраску комплекса. Зная, что цирконий реагирует с комплексом III в отношении 1 : 1, можно точно рассчитать необходимое количество комплекса для связывания циркония в анализируемой пробе и таким образом определить тантал в сплавах с цирконием. Определению тантала мешают Ti, Nb, Fe<sup>3+</sup>. Не мешают Mo, W и U. Чувствительность метода составляет 0,1 мкг в 1 мл. Метод позволяет определять от 0,1% и выше тантала с точностью около 2% для сплавов, содержащих 1% Ta.

Для определения тантала в цирконии и гафнии применим метиловый фиолетовый [179, 231]. Тантал определяют измерением оптической плотности бензольного экстракта фторотанталата метилового фиолетового. Не мешают Zr, Hf и небольшие количества Nb. Тантал экстрагируется бензолом из раствора в 0,3 *N* H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> после добавления 0,04%-ного раствора метилового фиолетового и при pH 2,3. Чувствительность метода — 0,5 мкг Ta в 200 мг циркония или гафния, или  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ .

Шестивалентный хром (0,05 мкг в 1 мл) определяют фотометрически дифенилкарбазидом [699]. Мешают большие количества молибдена.

Метод анализа бинарных циркониево-цериевых сплавов, содержащих 1—99% любого из двух компонентов [637], основан на титровании четырехвалентного церия раствором соли Мора и комплексометрическом определении циркония.

Малые количества свинца определяют в цирконии дитизионовым фотометрическим методом [256, 400, 690].

Свинец (более 0,1%) в сплавах с цирконием определяют титриметрическим методом [18]. Свинец осаждают сначала в виде сульфата, а затем в виде хромата и определяют по количеству иода, выделенного из иодида калия хромовой кислотой, количество которой эквивалентно содержанию свинца.  $1 \text{ г экв Pb} = 207,21 : 3 = 69,07$ ;  $1 \text{ мл } 0,1 \text{ N}$  раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответствует 0,00691 г Pb.

Погрешность метода при содержании свинца в несколько десятых долей процента составляет  $\pm 2-3\%$ .

**Определение углерода, хлора, фтора, бора, серы, фосфора.** Для определения углерода навески анализируемого материала сжигают и количество  $\text{CO}_2$  определяют газообъемным, титриметрическим или кондуктометрическим методом. В газообъемном методе для определения объема образующегося  $\text{CO}_2$  (при содержании более 1% С) удобен аппарат Вюрца—Штролейна. В титриметрическом методе  $\text{CO}_2$  поглощают раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , избыток которого титруют раствором уксусной кислоты по фенолфталеину. Эти методы подробно описаны в книге Дымов [85]. При определении малых количеств углерода ( $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$ ) применяют кондуктометрический метод, основанный на изменении электропроводности раствора гидроокиси бария, применяемого как поглотителя  $\text{CO}_2$  [94, 157, 191].

Хлор определяют [121] нефелометрически по опалесценции хлорида серебра в растворе, полученном после растворения циркония в  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Растворы должны содержать от 4 до 40  $\text{мкг Cl}$  в 20  $\text{мл}$ .

Метод определения фтора в двуокиси циркония основан на разрушении красного цирконализарнинового соединения ионами фтора с появлением желтой окраски ализарина [71]. Фтор из двуокиси циркония извлекают выщелачиванием после сплавления с карбонатом калия-натрия  $\text{KNaCO}_3$ . Цирконий и другие примеси предварительно отделяют [94].

В лабораториях Комиссии по атомной энергии США применяют фотометрический метод определения бора в цирконии с использованием экстракта куркумы после отгонки бора в виде борметилового эфира [177]. Метод определения бора в присутствии циркония без отгонки разработали Палей, Немодрук и Пыжова [221]. Метод основан на взаимодействии борной кислоты с ацетилхинализаринном в концентрированных растворах серной кислоты с образованием голубого комплекса. Замена хинализарина ацетилхинализаринном значительно увеличивает чувствительность и контрастность реакции. Метод позволяет определять от  $7,5 \cdot 10^{-4}$  до 5% В в цирконии и в сплавах циркония с ниобием. Ошибка определения для количеств бора  $1 \cdot 10^{-3}$  % около 5%. Продолжительность определения составляет 1,5 часа. Бор также определяют в виде соединения тетрафторборной кислоты с бриллиантовым зеленым [196]. Условия образования этого соединения подробно изучили Бабко и Марченко [30]. Цирконий в форме фторидного комплекса не мешает определению бора. Метод позволяет определить  $5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  % В в 1 г металлического циркония с погрешностью не более 10%.

Методы определения бора в цирконии, его сплавах и соединениях описаны в монографии А. А. Немодрука и З. К. Караловой [215а].

Люминесцентный метод определения микрограммовых количеств серы в цирконии разработала Фиолетова в 1962 г. Метод основан на образовании сернокислого хиинина, интенсивно люминесцирующего голубым цветом под ультрафиолетовыми лучами с  $\lambda = 365 \text{ мкм}$ . Содержащаяся в анализируемом материале сера окисляется при растворении до сульфат-иона перекисью водорода. После введения хиинина интенсивность свечения полученного сернокислого хиинина измеряют по люминесцирующей серии стандартных растворов [251].

Погрешность определения сотых долей процента серы составляет около 15%.

Микрограммовые количества фосфора определяют фотометрически в виде фосфорномолибденовой гетерополикислоты [355]. Чувствительность метода равна 0,002%. Кремний и мышьяк должны отсутствовать.

Фосфор в цирконии может быть определен по желтому комплексу фосфорномолибденовой кислоты, экстрагируемому смесью бутилового спирта и эфира. Влияние циркония устраняют ионами фтора.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Химические методы не всегда обеспечивают необходимую чувствительность и точность определений, например редкоземельных элементов, бора, лития и кадмия в цирконии. Спектральный метод в таких случаях имеет ряд преимуществ. Низкие содержания гафния в цирконии или циркония в гафнии определяют главным образом спектральными методами (см. стр. 183).

Физические и химические свойства металлического циркония и гафния (высокая температура плавления, энергичное взаимодействие с газами атмосферы и т. д.) таковы, что приготовление однородных по составу массивных электродов и особенно эталонов представляет трудную задачу. Даже если приготовить серию металлических эталонов, то устранить наложение на аналитические линии примесей многолинейного спектра циркония и гафния очень трудно. Это обстоятельство требует при определении примесей в цирконии и гафнии применения спектрографов с большой дисперсией или отделения примесей от циркония и гафния различными физико-химическими и химическими методами.

Проблема эталонирования решается переводением циркония и гафния в растворы или окислы.

При растворении металлических циркония и гафния во фтористоводородной кислоте или в смеси фтористоводородной кислоты с другими кислотами могут быть принесены примеси бора, кремния и т. д.

Заслуживает внимания окисление циркония и гафния путем  $\pi$ -окаливания на воздухе. Металлические цирконий и гафний при нагревании в течение 1,5—2 час. до 700—800° С легко превращаются в двуокиси. На основе двуокисей циркония и гафния готовят однородные эталоны необходимого состава. Предварительное окисление циркония и гафния важно также для усреднения анализируемого материала, которое легко достигается тщательным перемешиванием порошка полученной двуокиси циркония или двуокиси гафния.

На основе термодинамических свойств и, прежде всего, температуры испарения [368a] все примеси элементов, обычно определяемые спектральным методом в двуокиси циркония и двуокиси гафния, можно разделить на две группы:

1) легколетучие примеси, температура испарения окислов которых значительно ниже температуры испарения двуокиси циркония или двуокиси гафния (к таким примесям относятся В, Вi, Рb, Sn, Fe, Ni, Mn, Si, щелочные и ряд других элементов);

2) труднолетучие примеси, температура испарения окислов которых близка к температуре испарения двуокиси циркония или двуокиси гафния (к ним относятся Ni при определении его в цирконии, Ti, Ta, Nb и др.).

Разработаны прямые методы определения главным образом труднолетучих примесей в двуокиси циркония [177, 224, 442, 470, 706]. Легколетучие примеси различных элементов определяли в двуокисях циркония и гафния методом фракционного испарения с носителем [46, 55, 56, 108, 114, 116, 198, 225, 262, 419, 733, 751], методом испарения [109, 111, 180, 192], а также с использованием разряда в полном катоде [152, 153]. Ряд работ посвящен спектральному анализу монолитных образцов циркония и гафния [369, 429, 437, 496, 812]. Возможности названных методов и условия их выполнения указаны в табл. 20.

Характеристика спектральных методов определения примесей в цирконии и гафнии

Анализируемый объект	Источник и способ возбуждения спектров	Спектрограф	Интервалы концентраций определяемых элементов или чувствительность, %	Погрешность метода	Литература
Двуокиси циркония и гафния, опилки циркония и гафния	Высоковольтная дуга пегемного тока (2400 в, 4,8 а)	Большой кварцевый спектрограф Хильгера (для аналитических линий < 2600 А) и спектрограф с дифракционной решеткой (дисперсия ~ 1 А/мм)	$2 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ Al $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ В, Cd $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ Са $1 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ Со $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ Cr, Ni $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ Си $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Fe $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ Li $8 \cdot 10^{-1}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ Mg $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ Mn $5 \cdot 10^{-1}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ Mo $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Si, P $1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ Pb, Sn $2 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ Ti, V $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ W	Средняя арифметическая ошибка $\pm 30\%$	[470]
Брикеты из смеси (1:4) двуокиси циркония и графитового порошка	Импульсная дуга постоянного тока от универсального генератора «Мультисос» (50 мкф, 0,4 мгн, 15 ом)	Спектрограф с дифракционной решеткой (дисперсия ~ 1 А/мм)	$4 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-2}$ Si $2 \cdot 10^{-1}$ — $6 \cdot 10^{-2}$ Mg $2 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-2}$ Ni, Ti, Cr $3 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Cu $1 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ Fe $5 \cdot 10^{-1}$ — $7 \cdot 10^{-2}$ Са $4 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Al	Средняя квадратичная ошибка 3,1—6,9%	[442]
Двуокись циркония	Просыпка двуокиси циркония в искровой разряд от генератора ИГ-2 (0,01 мкф, 0,15 мгн)	Спектрограф с дифракционной решеткой (дисперсия 4,2 А/мм)	$5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Al $3 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Са, Мо, Ti $1 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ W, Nb, Та	Средняя квадратичная ошибка для Та и Nb—10%, Al и Ti—11%, Мо, Са и W — 13%	[224]

Анализируемый объект	Источник и способ возбуждения спектров	Спектрограф	Интервалы концентраций определяемых элементов или чувствительность, %	Погрешность метода	Литература
Двуокись циркония + 5% AgCl	Дуга постоянно-го тока (10 а)	Большой призмный спектрограф Гертнера	Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Cu, Cr, Ge, Fe, In, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sb, Si, Sn, Ti, V и Zn: чувствительность $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	Полуколичественный метод	[419]
Двуокись циркония + 25% AgCl	Дуга постоянно-го тока	Спектрограф с дифракционной решеткой	22 элемента: чувствительность $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	Полуколичественный метод	[751]
Двуокись циркония + 25% AgCl	То же (10 а)	Спектрограф с дифракционной решеткой ( $\sim 1$ А/мм)	$1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ В, Cd и Cu	—	[419]
Двуокись циркония	То же (8 а)	Кварцевый спектрограф ИСП-22 с однолинзовым конденсором	Sn, Pb, Sb, Cd и Bi: чувствительность $1 \cdot 10^{-4}$	—	[198]
Двуокись циркония (или двуокись гафния) в смеси 4:2:1 с AgCl и S	То же (15 а)	ИСП-28	$5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ Fe $3 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-1}$ Si $3 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ Mg $3 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ Mn $5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ Cu $1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ Ni $2 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Cr $5 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-1}$ Al $4 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ Ti	Средняя квадратичная ошибка при трехкратном фотографировании спектров 9—12%	[114, 116]

Таблица 20 (продолжение)

Анализируемый объект	Источник и способ возбуждения спектров	Спектрограф	Интервалы концентраций определяемых элементов или чувствительность, %	Погрешность метода	Литература
Двуокись циркония, (или двуокись гафния) + 20% AgJ	Дуга постоянного тока (9 a)	ИСП-28, КСА-1 (при анализе двуокиси гафния)	Bi, Sn и Cd: чувствительность $5 \cdot 10^{-5}$ Pb: $1 \cdot 10^{-4}$ Sb: $2 \cdot 10^{-4}$	—	[114, 116]
Двуокись циркония (или двуокись гафния) + 50% AgCl + 10% BaO	Дуга переменного тока (8,5 a)	ИСП-28	$2 \cdot 10^{-2}$ — $2,5 \cdot 10^{-1}$ Ca	—	[114, 116]
Двуокись циркония в смеси с AgCl (4 : 1)	Дуга постоянного тока (12 a)	ИСП-28	Be, Mg, Ba, Al, Ti, V, Cr, Fe, Si, Co, Ni, Cu, In, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd: чувствительность $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	—	[262]
Двуокись циркония в смеси с NaCl (10 : 4)	Дуга переменного тока (5 a)	ИСП-51	Li: чувствительность $1 \cdot 10^{-5}$	—	[262]
Двуокись циркония + 2% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Дуга постоянного тока (10 a)	ИСП-28 с трехлинзовым конденсором	Fe, Ca, Si, Mg, Ni и Cr: чувствительность $1 \cdot 10^{-3}$	Средняя квадратичная ошибка 13—20%	[56]
Двуокись циркония + 1% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	То же (10 a)	ИСП-28	В: чувствительность $2 \cdot 10^{-5}$	Воспроизводимость 12%	[46]
Двуокись циркония + 10% BaCO <sub>3</sub> + $5 \cdot 10^{-2}$ % Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Дуга постоянного тока (12 a)	КСА-1 с однолинзовым конденсором и ИСП-51 ( <i>f</i> —270)	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Al, Ni, Mo, Mg, Cr, Sn, Ti $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Ca $3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ Fe, Si, K $3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ Mn $1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ Cu, Na, Pb $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ Be, Li	Средняя квадратичная ошибка для Fe, Si, Ni, Cr, Mn, Sn—10%, Al—12%; Be, Mg, Mo, Ca, Li, Na, K—15%; Ti—16%; Cu и Pb—20%	[225]

Анализируемый объект	Источник и способ возбуждения спектров	Спектрограф	Интервалы концентраций определяемых элементов или чувствительность, %	Погрешность метода	Литература
Двоокись циркония + $+1 \cdot 10^{-2}\% \text{ Co}_2\text{O}_3 +$ $+1 \cdot 10^{-2}\% \text{ Ga}_2\text{O}_3$	Предварительный отгон примесей с последующим возбуждением их спектров в искровом разряде от генератора ИГ-2 (0,15 мгн, 0,01 мкф)	ИСП-28 и ИСП-51 ( $f=270$ )	$1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ Al и K $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ Mg $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ Bi $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ Sn, Pb, Cr $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Si, Fe $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ B, Cd $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ Sb $3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ Ni $3 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ Mn $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ Li $3 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ Na	Средняя квадратичная ошибка для Mn и Cr — 8%; B — 9%; Fe, Bi, Sb, Sn, Pb, Ni, Mg, Si — 10%; Cd — 11%; A' Na, K, Li — 20%	[111]
Двоокись циркония	Разряд в полом катоде (1500 в, 1—1,2 а)	ИСП-28 и ИСП-51 ( $f=800$ )	Li, Cu: чувствительность $3 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ Be, B, Cd, Al, Mg $3 \cdot 10^{-5}$ Bi, Mn $1 \cdot 10^{-4}$ K, Co, Si, As, Sn, Cr, Zn, Pb, Sb $3 \cdot 10^{-4}$ Fe, Na, Ni $1 \cdot 10^{-3}$ V, Ti, Ca	Средняя квадратичная ошибка Ni — 4,5%; Cr, B, Be, Fe, Mn — 6%; Si, Cu — 7%; Li, Sn, Ti — 8%; Al, Cd, Ca, Mg, Na — 9%; V — 10%; K — 12%	[153]
Брикеты из опилок металлического циркония	Разряд в полом катоде (1500 в, 1,1 а)	ИСП-28	F: чувствительность $(3-5) \cdot 10^{-5}$	Средняя квадратичная ошибка 10%	[152]
Монолитные образцы циркалоя	Искровой разряд между анализируемым образцом и графитовым противэлектродом от генератора (0,01 мгн, 0,01 мкф)	Спектрограф с дифракционной решеткой (дисперсия 2,5 А/мм)	$0,2-1,8$ Sn $0,08-0,3$ Fe $0,01-0,12$ Cr $0,01-0,08$ Ni	Воспроизводимость для Sn, Cr, и Ni — 4%; Fe — 6%	[812]

Таблица 20 (продолжение)

Анализируемый объект	Источник и способ возбуждения спектров	Спектрограф	Интервалы концентраций определяемых элементов или чувствительность, %	Погрешность метода	Литература
Монолитные образцы металлического циркония	Дуговой разряд между образцом и графитовым противэлектродом от генератора с электронным управлением	Спектрограф с дифракционной решеткой (дисперсия 2,5 А/мм) и большой кварцевый спектрограф Хильгера	2·10 <sup>-3</sup> —2·10 <sup>-2</sup> Al, Cr, Si, V 5·10 <sup>-3</sup> —5·10 <sup>-4</sup> B, Cd 1·10 <sup>-3</sup> —1·10 <sup>-2</sup> Co, Mn, Ti 1·10 <sup>-3</sup> —2·10 <sup>-2</sup> Cu, Ni 1·10 <sup>-2</sup> —1,5·10 <sup>-1</sup> Fe 1·10 <sup>-2</sup> —1·10 <sup>-1</sup> Hf 5·10 <sup>-4</sup> —2,5·10 <sup>-3</sup> Mg 2·10 <sup>-3</sup> —1,5·10 <sup>-2</sup> Mo 2·10 <sup>-3</sup> —3·10 <sup>-2</sup> Pb 5·10 <sup>-3</sup> —3,5·10 <sup>-2</sup> W	Средняя квадратичная ошибка метода от 2 до 10% для отдельных элементов	[437]
Монолитные образцы металлического гафния	Дуговой разряд между образцом и графитовым противэлектродом от генератора с электронным управлением	Спектрограф с дифракционной решеткой (дисперсия 2,5 А/мм)	1,0—4,0 Zr 2·10 <sup>-3</sup> —1,5·10 <sup>-2</sup> Al 5·10 <sup>-4</sup> —1,5·10 <sup>-2</sup> Cu 2·10 <sup>-3</sup> —5·10 <sup>-2</sup> Fe 1·10 <sup>-3</sup> —1·10 <sup>-2</sup> Ti 2·10 <sup>-3</sup> —5·10 <sup>-2</sup> W	—	[369]
Монолитные образцы металлического циркония	Искровой разряд (940 в, 20 мкф, 0,05 мгн) между образцом и графитовым электродом	Двухметровый квантометр ARL	Al, Fe, Co, Ti, Sn, V, Ni, Si, Mg, Mn, B, Cr, Cu, Cd: чувствительность 5·10 <sup>-4</sup> —2·10 <sup>-3</sup> для отдельных элементов	Воспроизводимость метода от 2 до 28% для отдельных элементов	[429]
Цирконий (отделение Ta экстракцией его фторидного комплекса из раствора в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> циклогексаном)	Искра	ИСП-28	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-3</sup> Ta (навеска 1 г)	Средняя арифметическая ошибка единичного определения 15—20%	[95]
Цирконий (выделение рзэ с носителем лантаном и анализ концентрата)	Искра или дуга переменного тока	КС-55 и Q-24	Gd, Eu, Sm: чувствительность 1·10 <sup>-5</sup> (навеска 5 г)	Стандартная ошибка единичного определения Gd, Eu, Sm ~ 15%	[110]

Анализируемый объект	Источник и способ возбуждения спектров	Спектрограф	Интервалы концентраций определяемых элементов или чувствительность, %	Погрешность метода	Литература
Цирконий (выделение рзэ с иттрием и анализ концентрата)	Дуга постоянного тока (250 в, 17 а)	Спектрограф с дифракционной решеткой	Gd, Tb, Dy, Ho, Sm: чувствительность $1 \cdot 10^{-5}$	Воспроизводимость $\pm 10\%$	[508]
Цирконий (отделение от примесей отгонкой $ZrCl_4$ , (навеска 4 г) или флотацией манделата циркония изоамиловым спиртом — навеска 0,3 г]	Дуга постоянного тока (12 а)	Спектрограф ИСП-22	Чувствительность а) отгонка $ZrCl_4$ : $1 \cdot 10^{-5}$ Mg; $5 \cdot 10^{-5}$ Ba; $5 \cdot 10^{-6}$ Mn; $5 \cdot 10^{-5}$ Co; $2 \cdot 10^{-5}$ Ni; $5 \cdot 10^{-6}$ Cu; $1 \cdot 10^{-5}$ Cd; $2 \cdot 10^{-5}$ In; $5 \cdot 10^{-5}$ Pb; $5 \cdot 10^{-5}$ Bi $1 \cdot 10^{-4}$ Ca б) флотация манделата циркония: $2 \cdot 10^{-4}$ Mg; $1 \cdot 10^{-3}$ Ba; $3 \cdot 10^{-4}$ Al; $3 \cdot 10^{-5}$ Mn; $6 \cdot 10^{-4}$ Co; $2 \cdot 10^{-3}$ Ni; $1 \cdot 10^{-4}$ Cu; $1 \cdot 10^{-4}$ Cd; $3 \cdot 10^{-4}$ In; $3 \cdot 10^{-3}$ Bi; $1 \cdot 10^{-3}$ Ti; $3 \cdot 10^{-4}$ V; $3 \cdot 10^{-4}$ Cr; $3 \cdot 10^{-5}$ Ag; $1 \cdot 10^{-2}$ Zn; $1 \cdot 10^{-2}$ Sb	—	[262]
Цирконий и его соединения (отделение примесей экстракцией металлоорганических комплексов)	—	—	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, Te, Ti, U, V, Zn: чувствительность $1 \cdot 10^{-5}$	Воспроизводимость (5—10%)	[553]
Цирконий и его сплавы (отделение рзэ осаждаемым фторидом с носителем иттрием)	Конденсированная искра	Большой кварцевый спектрограф Хильгера	Чувствительность (навеска 15 г) $1 \cdot 10^{-5}$ Gd $5 \cdot 10^{-6}$ Eu $5 \cdot 10^{-6}$ Dy $3 \cdot 10^{-5}$ Sm $1 \cdot 10^{-6}$ Th $3 \cdot 10^{-6}$ Er	—	[558, 815]

Для повышения селективности и чувствительности спектральных методов производят выделение и концентрирование примесей различными химическими методами [95, 110, 262, 508, 553, 558, 815].

Спектрохимические методы анализа циркония разработаны группой аналитиков во главе с Карабашем и Пейзулаевым [262]. Для отделения циркония от примесей применяют дистилляцию тетраоксида циркония и флотацию манделата циркония изомильным спиртом.

В первом методе навеску металла циркония (4 г) хлорируют в кварцевом аппарате при 350—370° С в течение 2—3 час. При хлорировании основная масса циркония сублимируется в виде тетраоксида циркония и уносится током хлора. Остаток после хлорирования, содержащий нелетучие в этих условиях примеси и небольшие количества хлороксида и двуокиси циркония, обработкой азотной кислотой и прокаливанием переводят в двуокись циркония. Коэффициент обогащения достигает обычно 20—30. Спектральное определение примесей в концентрате производят методом фракционного испарения с носителем хлоридом серебра в дуге постоянного тока. Этот метод позволяет количественно концентрировать и определять примеси Be, Mg, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, In, Pb, Bi.

Метод с осаждением циркония миндальной кислотой с последующей флотацией осадка изоамиловым спиртом позволяет одновременно определять большее число примесей: Mn, Ca, Ba, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, In, Sb, Bi. Навеску циркония (0,3 г) растворяют в кварцевом стакане в 10 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при кипячении. Избыток серной кислоты удаляют выпариванием. Остаток растворяют в 15 мл воды при нагревании; к раствору добавляют 10 мл HCl (пл. 1,19). Для осаждения циркония к полученному раствору приливают 25 мл 16%-ного раствора миндальной кислоты. Раствор с осадком выдерживают 1—2 часа при 80—90° С. После охлаждения раствор с осадком переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 20 мл изоамилового спирта и встряхивают 2 мин. Осадок миндальнокислого циркония флотируется изоамиловым спиртом, а примеси остаются в солянокислом растворе. Солянокислый раствор сливают в кварцевый стакан и после повторного осаждения и флотации циркония выпаривают с добавкой чистого сульфата свинца, служащего основой при спектральном определении примесей. Одновременно проводят холостой опыт.

Для возбуждения спектров используют дугу постоянного тока (12 а). Пробу сульфата свинца помещают в канал угольного электрода (анода). Размеры канала: диаметр 4,5 мм, глубина 6 мм. Фотографирование спектров проводят на спектрографе ИСП-22 с экспозицией 2 мин.

Ряд работ посвящен спектрохимическому определению рзэ в цирконии [110, 508, 558, 815].

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНИИ И ГАФИИ

**Определение кислорода, азота и водорода в цирконии методом вакуумной экстракции.** Метод предусматривает расплавление анализируемого образца в условиях высокого вакуума ( $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.) в присутствии избытка углерода, сбор выделяющихся при этом газов и их анализ.

Возможные химические реакции, протекающие при осуществлении вакуумной экстракции газов из тугоплавких металлов (молибдена, титана, циркония, урана), обсуждаются [747] на основе предположения, что кислород и азот при высоких температурах находятся в металле в виде окислов и нитридов.

Для объяснения количественного выделения кислорода и азота из циркония при использовании железной ванны предполагается протекание следующих реакций:



когда двуокись циркония реагирует с углеродом и расплавленным железом, давая окись углерода и раствор циркония в железе;



— термическое разложение нитрида циркония и растворение циркония в жидком железе.

При определении водорода, по-видимому, решающую роль играет термическое разложение гидридов циркония с выделением водорода.

Газы определяют в цирконии методом вакуумной экстракции на универсальной установке [274]. Плавление анализируемого металла производят в вакуумной печи с индукционным нагревом при непрерывной откачке выделяющихся газов. Выделяющийся газ собирают и анализируют.

Условия определения газов в цирконии методом вакуумной экстракции вперые указаны Слоуменом, Гарвеем и Кубашевским [747]. Они использовали железную ванну весом до 60 г. Навеска циркония составляет около 20 г. Кислород выделяют из циркония при 1600—1650° С за 20 мин. При этих условиях из циркония наряду с кислородом полностью извлекают водород. Для выделения азота необходима более высокая температура (не менее 1750° С). При указанной температуре летучесть циркония велика, поэтому необходимо следить, чтобы концентрация циркония в ванне не превышала 30%.

Стэнли, Хоэн и Винер [762] изучили условия полного выделения кислорода из циркония и нашли, что необходимо достаточное разбавление циркония в железной ванне. Удовлетворительные результаты могут быть получены, когда концентрация циркония в железной ванне равна приблизительно 0,5%. Навеска циркония обычно составляет 50—100 мг. Перед анализом очередной пробы в графитовый тигель, в котором проводят плавку, необходимо добавлять около 1,5 г Fe. Кислород выделяют при 1850—1950° С в течение 10 мин. При 1650° С результаты определения оказались заниженными.

Методом вакуумной экстракции и методом хлорирования получены вполне удовлетворительные результаты. Чувствительность определения кислорода методом вакуумной экстракции составляет около 1·10<sup>-2</sup>%.

Аналогичная методика с использованием железной ванны была применена для определения кислорода в цирконии [617]. Поскольку в ряде случаев, особенно при многократном использовании одной и той же железной ванны, наблюдалось значительное занижение результатов определения, детально были изучены причины неполного выделения кислорода из циркония. Оказалось, что главный источник ошибок — затвердевание железной ванны вследствие избытка углерода. При температуре 1800—1900° С значительная вязкость ванны наблюдается через 1—2 часа. В вязкой ванне не происходит полного растворения анализируемого образца, и, следовательно, восстановление окислов не будет полным. Металлографические исследования Смита [754] показали, что причиной затвердевания железной ванны служит выпадение твердой фазы, по-видимому, карбида железа, происходящее наиболее интенсивно в верхнем слое железной ванны. Введенные усовершенствования позволили практически полностью выделять кислород из циркония. Анализ стандартных образцов циркония, содержащих 1% O, показал, что, как правило, выделяется более 90% O.

В ряде работ [275, 359, 478, 793] было показано, что при определении газов в тугоплавких металлах методом вакуумной экстракции с успехом может применяться платиновая ванна. Впервые на возможность применения платиновой ванны при определении кислорода в микрообразцах циркония (2—10 мг) указали Грегори и Мэппер [478]. Вес использовавшейся ими платиновой ванны составлял 2,5 г. При 1860° С кислород количественно выделяется в виде окиси углерода.

Микровариант метода вакуумной экстракции в применении к определению кислорода в цирконии разработан Бутсом и сотрудниками [359]. Образцы были весом 30—60 мг, вес платиновой ванны составлял 3 г. Кислород количественно выделяли при  $1860 \pm 20^\circ \text{C}$  за 2—3 мин. Погрешность определения кислорода составляет 5—10%. Определение водорода при указанных условиях не представляет затруднений и может производиться вполне надежно. При определении азота, однако, встречаются трудности. Нитрид циркония вследствие высокой прочности при выбранных условиях не разлагается полностью. Результаты определения азота в цирконии методом вакуумной экстракции, как правило, занижены в 3—5 раз по сравнению с результатами по методу дистилляции.

В интервале температур 1850—2100°С и при отношениях Pt : Zr от 10 : 4 до 4 : 1 наблюдается практически полное выделение кислорода [793]. При 1800 и 1700°С выделяется примерно 95% O.

Поскольку водород выделяется из циркония при сравнительно невысоких температурах (около 1200°С) [253], то для его определения может быть использован упрощенный вариант вакуумной экстракции — метод вакуум-нагрева. Твердый образец металла нагревают в вакууме до температуры, при которой происходит выделение водорода (эта температура значительно ниже точки плавления металла), и затем определяют количество выделившегося водорода. Выделение водорода из образцов циркония весом от 0,1 до 1,0 г при 1200°С полностью заканчивается в течение 10—15 мин. Экстракция при более низкой температуре, по сравнению с методом вакуумной плавки, дает значительно меньшую холодную поправку (около  $2 \cdot 10^{-5} \%$  в расчете на 1 г Zr). Метод позволяет определять до  $1 \cdot 10^{-4} \%$  H в 1 г Zr. Абсолютная ошибка метода составляет  $\pm 0,5 \cdot 10^{-4} \%$ .

#### **Определение газов методом плавления в инертной атмосфере.**

В отличие от метода вакуумной экстракции определяемые газы выделяют не в вакуум, а в атмосферу инертного газа, обычно аргона, в результате чего испарение анализируемого металла значительно понижается. Этот метод Элблингом и Говардом [43] применен для определения ~ 1% (по весу) кислорода в цирконии и циркалое. Образцы плавят в индукционной печи. Кислород выделялся при 2100—2200°С. Рекомендуется применять платиновую ванну (минимальное отношение Pr : Zr = 7 : 1). Выделяющаяся окись углерода увлекается током аргона и определяется обычными приемами газового анализа. Погрешность метода составляет 6%.

#### **Химические методы определения азота и кислорода в цирконии.**

Азот определяют методом дистилляции после растворения металла (сплава) в  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Азот, находящийся в металле в виде нитрида или твердого раствора, отгоняется в виде аммиака из щелочного раствора водяным паром и поглощается раствором серной кислоты в приемнике. Далее, в зависимости от содержания азота, определение заканчивают ацидиметрическим или фотометрическим (реактивом Несслера) методами [94].

Метод позволяет определить от 0,003 до 0,1% N. Средняя квадратичная ошибка для образцов, содержащих 0,01% N, составляет около 10%.

Известны [94] следующие химические методы определения кислорода в цирконии: 1) метод сжигания циркония; 2) метод хлорирования циркония.

Метод сжигания дает недостаточно точные результаты, отличается небольшой чувствительностью.

При отгонке тетрагалогенидов циркония создаются такие условия, при которых растворенный в цирконии кислород связывается с цирконием в двуокись. По весу оставшейся двуокиси циркония находят содержание кислорода в металле. В качестве галогенирующих агентов для циркония применяют хлор [273, 582, 602], хлористый водород [424], бром [391] и т. д.

Метод хлорирования [273] выполняют в простой аппаратуре, отличается возможностью одновременного анализа десяти навесок металла, не требует предварительного определения углерода в цирконии. Метод применим для определения кислорода в цирконии и его сплавах, а также в карбиде и нитриде циркония. Чувствительность —  $1 \cdot 10^{-3}$  %. При содержании сотых долей процента кислорода ошибка составляет 10%.

**Спектральные методы определения кислорода, азота, водорода в цирконии и гафнии.** Эмиссионное спектральное определение названных элементов в цирконии и гафнии встречается со значительными трудностями, обусловленными высокими значениями потенциалов возбуждения спектральных линий, а также большой прочностью соединений циркония и гафния с газообразными элементами.

Для возбуждения спектров используют мощные импульсные разряды. Из опыта работы с близким по свойствам титаном [123, 254] можно сделать вывод о больших затруднениях, которые придется преодолеть при распространении импульсной техники на определение малых количеств кислорода и азота в цирконии и гафнии.

В последние годы значительные успехи достигнуты при использовании дуги постоянного тока в атмосфере инертных газов [325, 436, 438, 440, 441, 443]. Подробно описаны методика и конкретные условия определения кислорода в цирконии [441].

Эталонирование возможно осуществить дозировкой кислорода в камеру совместно с аргоном [325]. Однако анализ по таким эталонам приводит к систематическому завышению результатов. Лучшие результаты получают при дозировке кислорода в камеру в форме окислов, в частности — окисей цинка и меди.

Метод с использованием дуги постоянного тока в атмосфере аргона позволяет определять до 0,03% O в цирконии. Погрешность метода при определении 0,19% O составляет 4,6%.

Главное преимущество спектрального метода определения кислорода — его высокая производительность: в течение рабочего дня выполняется до 55 анализов.

**Спектрально-изотопный метод определения водорода.** Для определения водорода в цирконии использован [112] метод изотопного уравнивания (спектрально-изотопный метод). Известное количество циркония нагревают в атмосфере дейтерия; при этом между атомами водорода в металле и дейтерием происходит обмен. После достижения равновесия как в газовой, так и в твердой фазе полученную в газовой фазе смесь изотопов водорода подвергают анализу на изотопный состав. Зная вес образца циркония, количество дейтерия и определив изотопный состав смеси [58], вычисляют содержание водорода в металле.

При использовании метода изотопного уравнивания не требуется полного или количественного выделения водорода. Не

нужны и эталоны. Существенными факторами, определяющими успех применения метода изотопного уравнивания, являются температура и продолжительность нагревания анализируемых образцов.

Средняя квадратичная ошибка составляет 8—10%. Главные источники ошибок — погрешность изотопного анализа и определения начального количества дейтерия. При малых содержаниях водорода начинает играть значительную роль ошибка, связанная с выделением водорода стенками вакуумной установки. Чувствительность метода при использовании навески циркония в 1 г составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  %.

**Активационное определение кислорода в цирконии.** Использование медленных нейтронов при активационном определении кислорода в металлах не приводит к успеху, так как в этом случае пригодный для измерений радиоактивный изотоп  $O^{19}$  (период полураспада 27 сек.) образуется из  $O^{18}$ , содержание которого в естественном кислороде составляет всего лишь 0,2%. Кроме того, поперечное сечение реакции  $O^{18}(n, \gamma)O^{19}$  очень мало.

Перспективна при определении кислорода в металлах активация быстрыми нейтронами [393]. При облучении образца потоком нейтронов с энергией 14,5 мэв происходит реакция  $O^{16}(n, p)N^{16}$ . Активность образующегося  $N^{16}$  (период полураспада 7,4 сек.) измеряется методами сцинтилляционной  $\gamma$ -спектрометрии.

Метод позволяет определять в цирконии и других металлах до  $1 \cdot 10^{-3}$  % O. Погрешность метода при содержании  $2 \cdot 10^{-3}$  % O составляет около 15%. Серьезные помехи может оказать фтор, который при активации быстрыми нейтронами также дает  $N^{16}$  по реакции  $F^{19}(n, \alpha)N^{16}$ .

Оригинальный метод активационного определения кислорода в цирконии предложен Бейтом и Ледикоттом; этот метод кратко изложен в материалах Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1958 г. [597]; он основан на определении  $F^{18}$ , образующегося при бомбардировке кислорода ядрами трития. Метод позволяет определять кислород в цирконии с высокой чувствительностью ( $1 \cdot 10^{-4}$  %).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Г. Укр. хим. журн., 2 287 (1926).
2. Алексеева В. М., Русанов А. К., Ильясова Н. В. Сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 326.
3. Алимарин И. П., Аликберов С. С. Зав. лаб., 23, 658 (1957).
4. Алимарин И. П., Белявская Т. А., Му Бин-вень. Радиохимия, 1, 645 (1959).
5. Алимарин И. П., Белявская Т. А., Росточкая Н. М. Вестн. Моск. гос. ун-та, сер. хим., № 3, 67 (1956).
6. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 9 (XII), 219 (1958).
7. Алимарин И. П., Гибало И. М. Зав. лаб., 22, 635 (1956).
8. Алимарин И. П., Козель Л. Химия редких металлов, 3, 114 (1957).
9. Алимарин И. П., Медведева О. М. Зав. лаб., 11, 254 (1945).
10. Алимарин И. П., Подвальная Р. Л. Ж. аналит. химии, 1, 30 (1946).
11. Алимарин И. П., Пуздренкова И. В., Дольникова С. Я. Ж. аналит. химии, 17, 700 (1962).
12. Алимарин И. П., Сотников В. С. Ж. аналит. химии, 13, 332 (1958).
13. Алимарин И. П., Степанюк Е. И. Зав. лаб., 24, 1064 (1958).
14. Алимарин И. П., Фадеева В. И. Вестн. Моск. гос. ун-та, сер. хим., № 4, 49 (1961).
15. Алимарин И. П., Фадеева В. И. Ж. аналит. химии, 17, 385 (1962).
16. Алимарин И. П., Шэнь Хань-си. Ж. аналит. химии, 16, 162 (1961).
17. Алимарин И. П., Цзэ Юнь-сян. Ж. аналит. химии, 14, 574 (1959).
18. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956.
19. Астанина И. П., Аликберов С. С. Зав. лаб., 23, 658 (1957).
20. Бабко А. К. Ж. неорган. химии, 4, 1055 (1959).
21. Бабко А. К. Ж. неорган. химии, 4, 1067 (1959).
22. Бабко А. К. Ж. аналит. химии, 3, 284 (1948).
23. Бабко А. К., Василенко В. Т. Укр. хим. журн., 26, 514 (1960).
24. Бабко А. К., Василенко В. Т. Укр. хим. журн., 27, 3 (1961).
25. Бабко А. К., Василенко В. Т. Зав. лаб., 27, 64 (1961).
26. Бабко А. К., Волкова А. И. Зав. лаб., 18, 518 (1952).
27. Бабко А. К., Гридчина Г. И. Ж. неорган. химии, 6, 1326 (1961).
28. Бабко А. К., Гридчина Г. И. Ж. неорган. химии, 7, 889 (1962).
29. Бабко А. К., Марченко П. В. Зав. лаб., 25, 1047 (1959).
30. Бабко А. К., Марченко П. В. Зав. лаб., 26, 1202 (1960).

31. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Доповіді АН Укр. РСР, № 5, 646 (1960).
32. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М., Госхимиздат, 1951.
33. Бабко А. К., Рыбальченко Л. Н. Сб. «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов». М., Госгеолтехиздат, 1961.
34. Бабко А. К., Улько Н. В. Укр. хим. журн., 27, 3, 290 (1961).
35. Бабко А. К., Штокало М. И. Зав. лаб., 24, 674 (1958).
36. Бабко А. К., Штокало М. И. Укр. хим. журн., 27, 566 (1961).
37. Бабко А. К., Штокало М. И. Ж. аналит. химии, 17, 1068 (1962).
38. Башилов И. Введение в технологию редких элементов. М., Госхимиздат, 1932.
39. Бейлар Дж. Химия координационных соединений. М., ИЛ, 1960.
40. Белоусова М. И. Изв. АН СССР, сер. физ., 18, 271 (1954).
41. Белявская Т. А., Алимарин И. П., Колосова И. Ф. Ж. аналит. химии, 13, 668 (1958).
42. Белявская Т. А., Му Бин-вень. Вестн. Моск. гос. ун-та, сер. хим., № 4, 207 (1959).
43. Беляев Ю. И., Зайдель А. Н. Ж. аналит. химии, 12, 30 (1957).
44. Берг Р. Применение оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937.
45. Блок Н. И. Качественный химический анализ. М., Госхимиздат, 1952, стр. 233.
46. Блох И. М., Русанов А. К. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 160 (1960).
47. Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. М., Физматгиз, 1959.
48. Бондаренко Л. С., Сотникова Н. П., Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И. Зав. лаб., 25, 1476 (1959).
49. Боровский И. Б., Блохин М. А. Изв. АН СССР, сер. геол., вып. 1, 185 (1937).
50. Боровский И. Б., Блохин М. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 196 (1941).
51. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М., Изд-во АН СССР, 1953.
52. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М., Изд-во АН СССР, 1962.
53. Бусев А. И. Сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 537—545.
- 53а. Вайнберг Г. В., Зайдель А. Н., Петров А. А. Оптика и спектроскопия, 1, 872 (1956).
54. Вайнштейн Э. Е. Методы количественного рентгеноспектрального анализа. М., Изд-во АН СССР, 1956.
55. Вайнштейн Э. Е., Беляев Ю. И. Ж. аналит. химии, 13, 388 (1958).
56. Вайнштейн Э. Е., Михайлова Г. В., Ахманова М. В., Куценко Ю. И. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 142 (1960); сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 352.
57. Вайнштейн Э. Е., Шевалеевский И. Д., Штауберг И. Ф. Ж. аналит. химии, 10, 14 (1955).
58. См. [53а].
59. Вейцман Р. М. Зав. лаб., 26, 929 (1960).
- 59а. Виноградов А. В., Дронова М. И., Коровин Ю. И. Ж. аналит. химии, 18, 29 (1963).
60. Виноградов А. В., Евсеева Т. И. Зав. лаб., 25, 550 (1959).
61. Виноградов А. В., Шпинель В. С. Атомная энергия, 3, 130 (1957).
62. Виноградов А. В., Шпинель В. С. Зав. лаб., 25, 1067 (1959).

63. Виноградов А. В., Шпинель В. С. Ж. аналит. химии, **6**, 1338 (1961)
64. Виноградов А. П. Геохимия, **1**, 6 (1956).
65. Виноградов А. П. Докл. АН СССР, **A10**, 249 (1931).
66. Вицингер Р. Органические красители. Введение в химию красящих веществ на основе координационной теории. Л., ОНТИ, 1936.
67. Владимирова В. М. Зав. лаб., **22**, 529 (1956).
68. Володарская Р. С., Мухина З. С. Зав. лаб., **19**, 782 (1953).
69. Воронежская М. А., Младенцева О. И., Аксенова А. В., Градобоева Р. А. Зав. лаб., **28**, 557 (1962).
70. Гаврилов Ф. Ф., Федоровская М. И., Яхимович Н. К. Тр. Уральск. политехн. ин-та, сб. 114, 161 (1961).
71. Гаврилов Ф. Ф., Федоровская М. И., Яхимович Н. К. Зав. лаб., **26**, 563 (1960).
72. Гиллебранд В., Лендель Г., Брайт Г., Гофман Д. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
73. Головина А. П., Алимарин И. П., Тенякова Л. Я. Вестн. Моск. гос. ун-та, сер. хим., № 3, 60 (1961).
74. Головина А. П., Алимарин И. П., Божевольнов Е. А., Агасян Л. Б. Ж. аналит. химии, **17**, 591 (1962).
75. Голубцова Р. Б. Зав. лаб., **24**, 5 (1951).
76. Гордеева М. Н., Муздрикова М. Н. Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, № 297, 16 (1960).
77. Горюшина В. Г., Владимирова В. М. Зав. лаб., **22**, 1171 (1956).
78. Горюшина В. Г., Романова Е. В. Зав. лаб., **23**, 781 (1957).
79. Горюшина В. Г., Романова Е. В. Зав. лаб., **26**, 415 (1960).
80. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М., Госхимиздат, 1951, стр. 433.
81. Губен И. Методы органической химии, т. III, вып. 2. М. — Л., Госхимиздат, 1935, стр. 219.
82. Гусяцкая Э. В., Русанов А. К. Ж. аналит. химии, **10**, 75 (1955).
83. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957.
84. Дорош В. М. Ж. аналит. химии, **16**, 250 (1961).
85. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. М., Metallurgizdat, 1949, стр. 234.
86. Егоров Г. Ф., Фомин В. В., Фролов Ю. Г., Ягодин Г. А. Ж. аналит. химии, **5**, 1044 (1960).
87. Елинсон С. В. Сб.: «Методы определения и анализа редких элементов», М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 303.
88. Елинсон С. В., Лимоник М. С. Зав. лаб., **24**, 1434 (1958).
89. Елинсон С. В., Лимоник М. С. Сб.: «Методы определения и анализа редких элементов», М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 335.
90. Елинсон С. В., Мирзоян Н. А. Зав. лаб., **27**, 799 (1961).
91. Елинсон С. В., Нежнова Т. И. Ж. аналит. химии, **15**, 73 (1960).
92. Елинсон С. В., Нежнова Т. И. Зав. лаб., **30**, 396 (1964).
93. Елинсон С. В., Олезнюк В. А. Ж. аналит. химии, **13**, 95 (1958).
94. Елинсон С. В., Петров К. И. Цирконий, химические и физические методы анализа. М., Атомиздат, 1960.
95. Елинсон С. В., Петров К. И., Резова А. Т. Ж. аналит. химии, **13**, 576 (1958).
96. Елинсон С. В., Победина Л. И. Зав. лаб., **29**, 139 (1963).
97. Елинсон С. В., Победина Л. И. Ж. аналит. химии, **18**, 189 (1963).
98. Елинсон С. В., Победина Л. И. Ж. аналит. химии, **18**, 734 (1963).
99. Елинсон С. В., Победина Л. И. Зав. лаб., **25**, 909 (1959).
100. Елинсон С. В., Победина Л. И., Мирзоян Н. А. Ж. аналит. химии, **15**, 334 (19<sup>60</sup>).
101. Елинсон С. В., Победина Л. И., Мирзоян Н. А. Сб.: «Методы определения и анализа редких элементов», М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 337.

102. Елинсон С. В., Резова А. Т. Зав. лаб., 26, 1209 (1960).
103. Елинсон С. В., Резова А. Т. Авторское свидетельство № 159065; «Бюллетень изобретений», № 23 (1963).
104. Ермаков А. Н., Беляева В. К., Маров И. Н. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 9(ХII), 170 (1958).
105. Жаровский Ф. Г., Филипенко А. Т. Зав. лаб., 23, 1407 (1957).
106. Ж. аналит. химии, 17, 399 (1962).
107. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М., Физматгиз, 1960.
108. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Кундт Г. Г., Фраткин З. Г. Оптика и спектроскопия, 2, 28 (1957).
109. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П., Беляев Ю. И. Ж. аналит. химии, 11, 21 (1956).
110. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липовский А. А., Разумовский А. Н., Якимова П. П. Вестник ЛГУ, № 22, 18 (1956).
111. Зайдель А. Н., Липис Л. В., Петров К. И. Ж. аналит. химии 14, 135 (1959).
112. Зайдель А. Н., Петров К. И. Зав. лаб., 22, 923 (1956).
113. Зайцев Л. М., Бочкарев Г. С. Ж. неорганической химии, 7, 795 (1962).
114. Захария Н. Ф., Турулина О. П., Фуга Н. А. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, тр. 345.
115. Захария Н. Ф., Турулина О. П. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 328.
116. Захария Н. Ф., Фуга Н. А. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 166 (1960).
117. Зильберштейн Х. И. Ж. техн. физ., 25, 1491 (1955).
118. Злобин В. С. Радиохимия, 4, 54 (1962).
119. Иевиньш А. Ф., Гудринице Э. Ю. Ж. аналит. химии, 9, 270 (1954).
120. Ионова Е. А., Тананаев И. В. Ж. неорганической химии, 7, 791 (1962).
121. Иоу Д. Г. Нефелометрия. М., ОНТИ, 1931, стр. 136.
122. Исибаси М., Фудзинага Т., Идзуцу К. J. Electroanal. Chem., 1, 26 (1959).
123. Каган Н. М., Филимонов Л. Н. Зав. лаб., 23, 185 (1957).
124. Каганович С. Я. Новое в применении редких металлов за рубежом. М., ЦНИИ цветной металлургии, 1961.
125. Каранович Г. Г. Ж. аналит. химии, 11, 400 (1956).
126. Каргин В. А., Матвеева Т. А. Докл. АН СССР, 105, 294 (1955).
127. Кибисов Г. И. Ж. аналит. химии, 13, 653 (1958).
128. Киркосян А. К., Тананаев И. В. Ж. неорганической химии, 4, 852 (1959).
129. Кито, Мурасо, Какихано. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 78, 854 (1957).
130. Клер М. М. Изв. АН СССР, сер. физ., 18, 291 (1954).
131. Клер М. М. Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка. М., Госгеолтехиздат, 1959.
132. Клыгин А. Е., Коляда Н. С. Зав. лаб., 27, 23 (1961).
133. Клыгин А. Е., Смирнова И. Д., Никольская Н. А. Ж. неорганической химии, 4, 2766 (1959).
134. Коваленко П. Н., Багдасаров К. Н. Ж. неорганической химии, 6, 534 (1961).
135. Колосова Г. М., Чень Юань-пань, Сенявин М. М. Ж. аналит. химии, 15, 364 (1960).
136. Кольтгоф И. М., Лингейм Дж. Дж. Полярография. М., Госхимиздат, 1948.

137. Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа. Харьков, Госхимиздат, 1959.
138. Комиссарова Л. Н. Сб.: «Редкие металлы. Гафний». М., ИЛ, 1962.
139. Комиссарова Л. Н., Плющев В. Е. Ж. аналит. химии, **13**, 709 (1958).
140. Конарев М. И., Соловкин А. С. Ж. общ. химии, **24**, 1113 (1954).
141. Кононенко Л. И., Лауэр Р. С., Полуэктов Н. С. Укр. хим. журн., **25**, 633 (1959).
142. Кононенко Л. И., Полуэктов Н. С. Зав. лаб., **28**, 794 (1962).
143. Кононенко Л. И., Полуэктов Н. С. Укр. хим. журн., **26**, 246 (1960).
144. Коренман И. М. Микрорентгенофлуоресцентный анализ. М., Госхимиздат, 1955.
145. Коренман И. М., Анброх З. А. Зав. лаб., **5**, 749 (1936).
146. Коренман И. М., Курина Н. В., Ганина В. Г. Изв. высш. учебн. завед., химия и химич. технология, **2**, 15 (1959).
147. Коренман И. М., Туманов А. А., Крайнова З. В. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, **9** (XII), 294 (1958).
148. Коренман И. М., Тумакова А. А. Труды по химии и химич. технологии, вып. 1, 76 (1959).
149. Корж П. Д. Зав. лаб., **20**, 949 (1954).
150. Корж П. Д., Перерва В. Е. Зав. лаб., **27**, 311 (1961).
151. Корнеев В. А. Зав. лаб., **26**, 561 (1960).
152. Коровин Ю. И. Ж. аналит. химии, **15**, 618 (1960).
153. Коровин Ю. И., Липис Л. В. Оптика и спектроскопия, **5**, 334 (1958); сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 348.
154. Костюкова Е. С. Труды Иркутск. н.-иссл. ин-та редких металлов, вып. 7. М., Металлургиздат, 1958, стр. 20.
155. Краус К. А., Нельсон Ф. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 353.
156. Крюгер Г., Швангирадзе Р. Р., Мозговая Т. А. Ж. аналит. химии, **10**, 20 (1955).
157. Крюков П. А., Палей-Ренгартен Е. В. Ж. аналит. химии, **10**, 51 (1955).
158. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярно-графический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
159. Кузнецов В. И. Ж. аналит. химии, **2**, 67 (1947).
160. Кузнецов В. И. Ж. аналит. химии, **6**, 139 (1951).
161. Кузнецов В. И. Ж. аналит. химии, **12**, 606 (1957).
162. Кузнецов В. И. Зав. лаб., **24**, 1358 (1958).
163. Кузнецов В. И. Ж. прикл. химии, **13**, 1257 (1940).
164. Кузнецов В. И. Ж. общ. химии, **13**, 807, 914 (1944).
165. Кузнецов В. И. Ж. общ. химии, **20**, 807, 816 (1950).
166. Кузнецов В. И. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, **7** (X), 174 (1956).
167. Кузнецов В. И. Успехи химии, **21**, 175 (1952).
168. Кузнецов В. И. Ж. общ. химии, **20**, 816 (1950).
169. Кузнецов В. И., Буданова Л. М., Матросова Г. В. Зав. лаб., **22**, 406 (1956).
170. Кузнецов В. И., Васюнина Н. А. Ж. общ. химии, **10**, 1203 (1940).
- 170а. Кузнецов В. И., Козырева Л. С. Ж. аналит. химии, **8**, 90 (1953).
171. Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, **9**, 89 (1958).
172. Кузнецов В. И., Немодрук А. А. Труды Конференции по спектrophотометрическим методам анализа. М., Изд-во АН СССР, 1955.
173. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. Сборник ВИАМ: «Методы анализа металлов и сплавов», ч. II. М., ОНТИ, 1961.
174. Кузнецов В. И., Фан Мин-э. Ж. неорган. химии, **5**, 1375 (1960).
175. Ларсен Э. Успехи химии, **21**, 824 (1952).

- 176 Ласкорин Б. Н., Ульянов В. С., Свиридова Р. А., Ари-  
саткин А. М., Южин Л. И. Атомная энергия, 7, 110 (1959).
177. Ластмен Б., Керз Ф. Металлургия циркония. М., ИЛ, 1959.
178. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы  
в водных растворах. М., ИЛ, 1954, стр. 279.
179. Лауэр Р. С., Полуэктов Н. С. Зав. лаб., 25, 903 (1959).
180. Липис Л. В. Зав. лаб., 24, 732 (1958).
181. Лишка К. Сб. чехослов. химич. работ, 21, 1439 (1956).
182. Лосев Н. Ф., Глотова А. Н. Зав. лаб., 24, 619 (1958).
183. Лосев Н. Ф., Глотова А. Н. Труды Иркутск. н.-иссл. ин-та ред-  
ких металлов, вып. 8. М., Metallurgizdat, 1959, стр. 13
184. Лукин А. М., Заварихина Г. Б. Ж. аналит. химии, 11, 393 (1956).
185. Лукьянов В. Ф., Князева Е. М. Ж. аналит. химии, 15, 69  
(1960).
186. Лукьянов В. Ф., Князева Е. М. Зав. лаб., 28, 804 (1962).
187. Лукьянов В. Ф., Князева Е. М. Зав. лаб., 26, 263 (1960).
188. Лукьянов В. Ф., Князева Е. М. Ж. аналит. химии, 16, 248  
(1961).
189. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Сб.:  
«Метод определения и анализа редких элементов» М., Изд-во АН СССР,  
1961, стр. 355
190. Лурье Ю. Ю., Гинзбург Л. Б. Зав. лаб., 15, 21 (1947).
191. Ляликов Н. С. Физико-химические методы анализа. М., Metallurg-  
издат, 1948.
192. Мандельштам С. Л., Семенов Н. Н., Туровцева З. М.  
Ж. аналит. химии, 11, 9 (1956).
193. Марков В. К., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клы-  
гин А. Е., Моисеев И. В. Уран. Методы его определения. М., Атом-  
издат, 1960.
194. Маров И. Н. Автореферат кандидатской диссертации. Изд-во МГУ,  
1961.
195. Маров И. Н., Беляева В. К., Ермаков А. Н., Рябчиков  
Д. И. Ж. неорган. химии, 4, 1814 (1959); 5, 1051 (1960); 5, 2844 (1960).
196. Марченко П. В. Зав. лаб., 27, 801 (1961).
197. Меламед Ш. Г. Зав. лаб., 21, 1066 (1955).
198. Меламед Ш. Г., Салтыкова А. И. Зав. лаб., 23, 673 (1957).
199. Меликов П., Писаржевский Л. В. Z. anorg. Chem., 20, 340  
(1899).
200. Миллер Г. Цирконий. М., ИЛ, 1955.
201. Михайлов В. А. Ж. аналит. химии, 15, 528 (1960).
202. Младенцева О. И. Зав. лаб., 14, 369 (1948).
203. Морачевский Ю. В., Боровая Н. С. Уч. зап. ЛГУ, № 297.  
серия хим. наук, вып. 19, 99 (1960).
204. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии.  
М., Госхимиздат, 1960.
205. Набиванец Б. И. Ж. неорган. химии, 6, 1150 (1961)
206. Набиванец Б. И. Ж. неорган. химии, 6, 1319 (1961).
207. Набиванец Б. И. Ж. аналит. химии, 17, 585 (1962).
208. Назаренко В. А. Ж. прикл. химии, 10, 1096 (1937).
209. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Полумикрохимический анали-  
лиз минералов и руд. М., Госхимиздат, 1950.
210. Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н. Зав. лаб., 29, 656 (1962).
211. Назаренко В. А., Шустова М. Б. Зав. лаб., 23, 1283 (1957).
212. Назаренко В. А., Шустова М. Б. Зав. лаб., 29 (1963).
213. Нарбут К. И., Беспалова И. Д. Зав. лаб., 24, 617 (1958).
214. Недлер В. В. Зав. лаб., 21, 1056 (1955).
215. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1954, стр. 535.
- 215а. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора.  
М., изд-во «Наука», 1964, стр. 205.

216. Немодрук А. А., Новиков Ю. П., Лукин А. М., Калинина И. Д. Ж. аналит. химии, 16, 180 (1961).
217. Несмеянов Ан. Н., Лапицкий А. В., Руденко Н. П. Получение радиоактивных изотопов. М., Госхимиздат, 1954.
218. Остроумов Э. А. Новые методы химического анализа с применением органических оснований. М., Госгеолиздат, 1952.
219. Остроумов Э. А. Зав. лаб., 4, 16 (1937); 13, 404 (1947).
220. Палей П. Н. и др. Аналитическая химия урана. М., Изд-во АН СССР, 1962.
221. Палей П. Н., Немодрук А. А., Пыжова З. И. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 11, 225 (1960).
222. Паромонова В. И., Воеводский А. С. Ж. неорганической химии, 1, 1905 (1956).
223. Паромонова В. И., Сергеев А. Н. Ж. неорганической химии, 3, 215 (1958).
224. Петров К. И. Зав. лаб., 26, 591 (1960).
225. Петров К. И., Захаров Е. И. Сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 353.
226. Пешкова В. М., Мельчакова Н. В., Синицина Е. Д. Изв. высш. учебн. завед., химия и химич. технология, 3, 72 (1960).
227. Писаржевский Л. В. ЖРФХО, 32, 609 (1900).
228. Писаржевский Л. В. ЖРФХО, 34, 483 (1902).
229. Платонов М. С., Крывошлыков Н. Ф. Ж. прикладной химии, 10, 184 (1937).
230. Полуэктов Н. С. Доклады советских делегатов на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. М., Изд-во АН СССР, 1955.
231. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С. Ж. аналитической химии, 13, 396 (1958).
232. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Суричан Т. А. Зав. лаб., 23, 660 (1957).
233. Полуэктов Н. С., Лауэр Р. С. Сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 342.
234. Поляков П. М., Русанов А. К. Зав. лаб., 21, 1070 (1955).
235. Попа О. Негай, Баюлеску Г. РЖХим, № 4318 (1959).
236. Попова О. И., Корнилова В. И. Ж. аналитической химии, 16, 651 (1961).
237. Пригожина Э. С. Сб.: «Машиностроитель Белорусский», вып. 4. Минск, 1957, стр. 155.
238. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
239. Пятницкий И. В. Ж. аналитической химии, 1, 57 (1946).
240. Пятницкий И. В., Пилипюк Е. С. Укр. хим. журн., 27, 247 (1961).
241. Риди В. Сб.: «Ниобий и тантал». Перевод под ред. О. П. Колчина. М., ИЛ, 1960.
242. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. М., Госгеолиздат, 1948.
243. Русанов А. К., Алексеев В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
244. Русанов А. К., Сосновская Л. И. Ж. аналитической химии, 14, 643 (1959).
245. Русанов А. К., Хитров В. Г. Зав. лаб., 23, 175 (1957).
246. Руденко Н. П., Калинкина О. М. Ж. неорганической химии, 2, 959 (1957).
247. Рябчиков Д. И., Ермаков А. Н., Беляева В. К., Маров И. Н. Ж. неорганической химии, 5, 1051 (1960).
248. Рябчиков Д. И., Лазарев А. И. Ж. аналитической химии, 10, 228 (1955).
249. Саввин С. Б. Докл. АН СССР, 127, 1231 (1959).

250. Саввин С. Б. *Talanta*, 9, 673 (1961).
251. Сб.: «Люминесцентный анализ». Под ред. М. Л. Константиновой-Шлезингер. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 39.
252. Сб.: «Цирконий», ч. I. М., ИЛ, 1954.
253. Сб.: «Цирконий», ч. II. М., ИЛ, 1955.
254. Свентицкий Н. С. и др. *Зав. лаб.*, 22, 668 (1956).
255. Секерский С., Котлинская Б. *Атомная энергия*, 7, 160 (1959).
256. Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. М.—Л., Госхимиздат, 1949.
257. Сиборг Г., Кац Дж. *Актиниды*. М., ИЛ, 1955.
258. Соловкин А. С. *Ж. неорган. химии*, 2, 611 (1957).
259. Соловкин А. С., Цветкова З. Н. *Успехи химии*, 31, 1394 (1962).
260. Солодовник С. М., Кондрашина А. И. *Ж. аналит. химии*, 14, 248 (1959).
261. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование в анализе минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1957.
262. Сотникова Н. П., Романович А. С., Пейзулаев Ш. И., Карабаш А. Г. *Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР*, 12, 151 (1960).
263. Старик И. Е., Ратнер А. П., Скульский И. А., Гаврилов К. А. *Ж. неорган. химии*, 2, 1175 (1957).
264. Старик И. Е., Скульский И. А. *Радиохимия*, 1, 379 (1959).
265. Старик И. Е., Скульский И. А., Юргов Л. И. *Радиохимия*, 1, 66 (1959).
266. Сукровцева Н. М., Бугрина В. В. *Зав. лаб.*, 27, 314 (1961).
267. Тананаев И. В., Дейчман Э. Н. *Изв. АН СССР, ОХН*, № 6, 593 (1947).
268. Тананаев И. В., Ионова Е. А. *Ж. неорг. химии*, 1, 2468 (1957).
269. Тананаев И. В., Ефремова А. И. Сб.: «Применение меченых атомов в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1955.
270. Тананаев И. В., Розанов И. А. *Ж. неорг. химии*, 7 (1962).
271. Тананаев Н. А., Ховякова Р. Ф. *Ж. общ. химии*, 21, 808 (1951).
272. Теренин А. Н. *Фотохимия красителей и родственных органических соединений*. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
273. Топырик И. Н. Сб.: «Методы анализа и определения редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 369.
274. Туровцева З. М. и др. *Ж. аналит. химии*, 12, 208 (1957).
275. Туровцева З. М. и др. Тезисы докладов на Совещании по анализу газов в металлах. М., Изд-во АН СССР, 1958.
276. Уманский Я. С. *Карбиды твердых сплавов*. М., Металлургиздат, 1947.
277. Усатенко Ю. И., Беклешева Г. Е. *Укр. хим. журн.*, 20, 690 (1954).
278. Усатенко Ю. И., Беклешева Г. Е. *Зав. лаб.*, 23, 1406 (1957).
279. Усатенко Ю. И., Гуреева Л. И. *Зав. лаб.*, 22, 781 (1956).
280. Успенская Т. А., Гульдина Е. И., Зверькова М. С. *Зав. лаб.*, 9, 142 (1940).
281. Файгель Ф. *Капельный анализ*. М., Госхимиздат, 1933.
282. Федоров А. А. *Зав. лаб.*, 6, 523 (1940).
283. Фомин В. В. *Успехи химии*, 24, 1010 (1955).
284. Форшлинг В. Сб.: «Гафний». М., ИЛ, 1955, стр. 119.
285. Фудзита Иосио. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, 82, 699 (1961).
286. Хадаев В., Квашина Ф. *Изв. высш. учебн. завед., химия и химич. технология*, 3, 1251 (1960).
287. Хадсуэл Ф., Хатчэн Дж. *Химия ядерного горючего*. М., Госхимиздат, 1956.
288. Харитонов Ю. Я., Буслаев Ю. А. *Изв. АН СССР, ОХН*, № 3, 393 (1962).
289. Харитонов Ю. Я., Розанов И. А. *Изв. АН СССР, ОХН*, № 3, 402 (1962).

290. Хевеши Г. Рентгенохимический анализ и его применение. М., Госхимиздат, 1940.
291. Ховякова Р. Ф., Большакова Л. И. Методы анализа стали. М., Металлургиздат, 1953.
292. Ху Чжи-дэ, Ван Шу, Чжан Шу-юнь. Кэсюэ Тунбао, № 2, 34 (1962) РЖХим, № 17 Г46 (1963).
293. Цывина Б. С. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 4 (VII) (1952).
294. Чекалин В. В. Авторское свидетельство № 140604 (1961); РЖХим, № 14 Д1 (1962).
295. Чень Генъ-жу. Кэсюэ Тунбао, № 3, 37 (1960). РЖХим, 4Д66 (1961).
296. Черников Ю. А., Владимирова В. М. Зав. лаб., 26, 1207 (1960).
297. Черников Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., 15, 906 (1949).
298. Черников Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., 16, 402 (1950).
299. Черников Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., 22, 1019 (1956).
300. Черников Ю. А., Добкина Б. М., Петрова Е. И. Зав. лаб. 26, 529 (1960).
301. Черников Ю. А., Кучмистая Г. И. Зав. лаб., 23, 14 (1957).
302. Черников Ю. А., Лукьянов В. Ф., Князева Е. М. Ж. аналит. химии, 14, 207 (1959).
303. Черников Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаб., 22, 637 (1956).
304. Черников Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., 10, 248 (1941).
305. Шевалеевский И. Д. Сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 325.
306. Шевалеевский И. Д., Налимов В. В., Вайнштейн Э. Е. Ж. аналит. химии, 14, 396 (1959).
- 306а. Шевцова Ф. Р., Ганина В. И. Труды по химии и химической технологии, вып. 1, 101 (1960).
307. Шека И. А., Певзнер Ц. В. Ж. неорг. химии, 1, 2767 (1956).
308. Шескольская А. Я. Ж. аналит. химии, 17, 327 (1962).
309. Шескольская А. Я. Ж. аналит. химии, 17, 949 (1962).
310. См. [306а].
311. Юре Ж., Сен-Жан Р. Сб.: «Цирконий». М., Госхимиздат, 1956, стр. 513.
312. Яцимирский К. Б. Зав. лаб., 21, 1149 (1955).
313. Яцимирский К. Б. Ж. аналит. химии, 10, 94 (1955).
314. Яцимирский К. Б. Ж. общ. химии, 24, 1498 (1954).
315. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
316. Яцимирский К. Б., Райзман Л. И. Ж. неорганической химии, 5, 593 (1960).
317. Adell M., Gonzales F. Nucl. Sci. Abstrs., № 11315 (1958).
318. Adler N., Hisney C. J. Am. Chem. Soc., 79, 1827 (1957).
319. Adolf M., Pauli W. Kolloid Z., 29, 173 (1921).
320. Alcock K., Bedford F., Hardwick W., McKay A. J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 100 (1957).
321. Alford W., Shapiro L., White J. Analyt. Chem., 23, 1149 (1951).
322. Almasy J. Acta chim. Acad. Sci. Hung., 7, 245 (1953); цит. по Analyst, 85, 87 (1960).
323. Amphlett C. and oth. J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 69 (1959).
324. Arnold F., Chandell G. J. Am. Chem. Soc., 57, 8 (1935).
325. Artand J., Berthelot C. Mem. Sci. rev. metallurgie, 57, 338 (1960).
326. Ayers J. J. Am. Chem. Soc., 69, 2879 (1947).
327. Bacon A., Milner G. Atomic Energy Res. Establ. Rep., 1749 (1955); РЖХим, № 34710 (1957).

328. Bacon A., Milner G. *Analyst*, **81**, 456 (1956).
329. Bailescu G., Turcu L. *Analyt. chim. acta*, **21**, 33 (1959).
330. Bailey J. J. *Am. Chem. Soc.*, **49**, 149 (1886).
331. Bailey J. Ber., **1889**, 115.
332. Balanescu G. *Z. analyt. Chem.*, **101**, 101 (1935).
333. Bamberger E. Ber., **52**, 1116 (1919).
334. Bandi W. and oth. *Analyt. Chem.*, **33**, 1275 (1961).
335. Banerjee G. *Analyt. Chim. acta*, **16**, 56 (1957).
336. Banerjee G. *Analyt. Chim. acta*, **16**, 62 (1957).
337. Banerjee G. *Naturwissenschaft.*, **42**, 177 (1955).
338. Banerjee G. *Z. analyt. Chem.*, **148**, 417 (1955).
339. Banerjee G. *Z. analyt. Chem.* **147**, 105 (1955).
340. Banerjee G. *Z. analyt. Chem.*, **147**, 409 (1955).
341. Banerjee G. *Z. analyt. Chem.*, **148**, 349 (1955).
342. Banerjee G. *Z. analyt. Chem.*, **157**, 366 (1957).
343. Belcher R., Synes A., Tatlow J. *Analyt. chim. acta*, **10**, 34 (1954).
344. Bellucci J., Savoja G. *Chem. Zbl.*, **1**, 2537 (1924).
345. Benedikt J., Schumb W., Carnell C. J. *Am. Chem. Soc.*, **76**, 2036 (1954).
346. Benkő T., Szadeczky-Kardoss I. *Magyar Kem. fol.*, **63**, 78 (1957); *РЖХИМ*, № 14227 (1958).
347. Berg R., Teitelbaum M. *Z. anorg. allg. Chem.*, **189**, 101 (1930).
348. Bezier D. *Chimie Anal.*, **36**, 175 (1954).
349. Bhat A., Jain B. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A53**, 147 (1961); *РЖХИМ*, 21Д63 (1961).
350. Birks L., Brooks E. *Analyt. Chem.*, **22**, 1017 (1950).
351. Blumenthal W. *The Chemical Behaviour of Zirconium*. N. Y., 1958.
352. Blumenthal W. *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 528 (1954).
353. Blumenthal W. *J. Chem. Educat.*, **26**, 472 (1949).
354. Bobtelski M., Rafailoff R. *Analyt. chim. acta*, **17**, 308 (1957).
355. Boltz D., Mellon M. *Analyt. Chem.*, **19**, 873 (1947).
356. Booksbank W., Leddicotte G. *Analyt. Chem.*, **30**, 1785 (1958).
357. Booth E. *Rept. Atomic Res. Establ.*, AM-13 (1959); *РЖХИМ*, 26282 (1960).
358. Booth E., Bakes M. *Rept. Atomic Res. Establ.*, AM-24 (1959); *РЖХИМ*, № 7, 26255 (1960).
359. Booth E. and oth. *Analyst*, **82**, 50 (1957).
360. Borrel M., Paris R. *Analyt. chim. acta*, **4**, 267 (1950).
361. Bradley D., Wardlaw W. J. *Am. Chem. Soc.*, **73**, 280 (1951).
362. Breckenridge I. and oth. *Canad. J. Research*, **17B**, 258 (1939).
363. Bricker C., Waterburg G. *Analyt. Chem.*, **29**, 558 (1957).
364. Brintzinger H., Brintzinger W. *Z. anorg. Chem.*, **196**, 33 (1931).
365. Brintzinger H., Eckard W. *Z. anorg. Chem.*, **224**, 93 (1935).
366. Britton H. J. *Chem. Soc.*, **127**, 2120 (1925).
367. Brown L. *Metall. Progress*, **74**, 83 (1958).
368. Brown W., Rieman W. J. *Am. Chem. Soc.*, **74**, 1278 (1952).
- 368a. Bruwer L. *Chem. Rev.*, **52**, 1(1953).
369. Bryer R. and oth. *Appl. Spectroscopy*, **15**, 10 (1961).
370. Buchman R. and oth. *Talanta*, **6**, 100 (1960).
371. Bunney L. and oth. *Analyt. Chem.*, **31**, 58 (1959).
372. Burton R. and oth. *Chem. Abstr.*, **53**, 21423a (1959).
373. Carvell C., Sugarman N. *Radiochemical Studies the Fission Products*, Book 3. New York, 1951, p. 1592.
374. Cerrai E., Testa C. *Energia Nucl. (Milan)*, **7**, 477 (1960); *РЖХИМ*, № 11 Д100 (1961).
375. Cerrai E., Testa C. *Energia Nucl. (Milan)*, **12**, 768 (1959).
376. Cerrai E., Testa C. *Analyt. chim. acta*, **26**, 204 (1962).
377. Chandelle I. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **47**, 172 (1938).
378. Chandler A. J. *Opt. Soc. Am.*, **40**, 262 (1950).
379. Chanvænet E. *Ann. chim. Phys.*, **13** (9), 82 (1920).

380. Chem. Eng. News., 35, 92 (1957).  
 381. Chem. Eng. News., 38, 21 (1960).  
 382. Cheng K. Talanta, 2, 61 (1959).  
 383. Cheng K. Talanta, 2, 266 (1959).  
 384. Cheng K. Talanta, 3, 81 (1959).  
 385. Cheng K. Talanta, 5, 254 (1960).  
 385a. Cheng K. Analyt. chim. acta, 28, 41 (1963).  
 386. Chickmann I., Gulbransen E. Analyt. Chem., 20, 158 (1948).  
 387. Classen A. Z. analyt. Chem., 117, 252 (1939).  
 388. Classen L. Fresenius Handbuch der analytischen Chemie, Bd. IV, 1950.  
 389. Clearfield A., Vaughan P. Acta Crystallograf., 9, 555 (1956).  
 390. Cloksing P. Z. anorg. allg. Chem., 204, 33 (1932).  
 391. Codell M., Norwitz G. Analyt. Chem., 28, 2006 (1956).  
 392. Coleman R. Analyst, 86, 39 (1961).  
 393. Coleman R. Analyst, 87, 590 (1962).  
 394. Connick R., McVey, J. Am. Chem. Soc., 71, 3182 (1949).  
 395. Connick R., Reas W. J. Am. Chem. Soc., 73, 1171 (1951).  
 396. Cooper R. CRCE-466; AECL-299 (1950).  
 397. Coppieters V. Ind. Eng. Chem., 22, 179 (1933).  
 398. Cramley R. Analyt. chim. acta, 26, 281 (1962).  
 398a. Cullen T. Analyt. Chem., 33, 1342 (1961).  
 399. Curtis C., Doney L., Johnson I. J. Am. Ceram. Soc., 37, 458 (1954).  
 400. Cutfera F., Warr J. Geol. Series Profess. Paper, № 400B, 486 (1960); РЖХим, № 12 Д99 (1961).  
 401. D'Ans T., Eick H. Z. Electrochem., 55, 19 (1951).  
 402. D'Ans T., Löffler T. Z. anorg. allg. Chem., 191, 1 (1930).  
 403. См [417a].  
 404. Das I., Banerjee S. Z. analyt. Chem., 183, 42 (1961).  
 405. Datta S. J. Indian Chem. Soc., 33, 257, 394 (1956).  
 406. Datta S. J. Indian Chem. Soc., 34, 531 (1957).  
 407. Datta S. Z. anorg. allg. Chem., 301, 215 (1959).  
 408. Datta S. Z. analyt. Chem., 174, 23, 30 (1960).  
 409. Datta S. Z. analyt. Chem., 174, 104 (1960).  
 410. Datta S. Chim. analyt., 42, 562 (1960).  
 411. Datta S., Saha S. Z. analyt. Chem., 184, 177 (1961).  
 412. Dautel A., Duval C. Analyt. chim. acta, 20, 154 (1959).  
 413. De Boer I. Chem. ZBL, 1, 133 (1925).  
 414. De Boer I. Z. anorg. Chem., 165, 1 (1927).  
 415. De Boer I. Centr. Blat., 1, 1601 (1926).  
 416. De Boer I., Fast J. Z. anorg. allg. Chem., 153, 18 (1926).  
 417. De Boer I., Van Arkel E. Z. anorg. allg. Chem., 141, 284 (1924).  
 417a. Degenhardt H. Z. analyt. Chem., 153, 327 (1956).  
 418. Delespaul J., Lievens F. Spectr. Acta, 16, 1486 (1960).  
 419. Del Grosse D., Landis F. KAPL-1539; Chem. Abstr., 16553 (1956).  
 420. Dema I. Rev. Chim. (RPR), 12, 231 (1961); РЖХим, № 6 Д94 (1962).  
 421. Despujols J., Lumbros D. J. chim. phys., 53, 108 (1956).  
 422. Dhar S., Das Gupta A. J. Sci. Ind. Res., 11B, 500 (1952).  
 423. Dhumwad R. Analyt. chim. acta, 15, 87 (1956).  
 424. Domogala R., McPherson D. J. Metals, 13, 238 (1945).  
 425. Dunn H. Analyt. Chem., 34, 116 (1962).  
 426. Dunn H. Talanta, 6, 42 (1960).  
 427. Dunham H., Fred M. AECD-3102, 20/III, 1951.  
 428. Dyrsen D. Svensk. Kem. Tids., 68, 212 (1956).  
 429. Easterday C. and oth. Analyt. Chem., 31, 1867 (1959).  
 430. Ehrke L., Slack C. J. Appl. Phys., 11, 129 (1940).  
 431. Eibling P., Goward G. Analyt. Chem., 32, 1610 (1960).  
 432. Elving P., Olson E. Analyt. Chem., 28, 251 (1956).  
 433. Elving P., Olson E. Analyt. Chem., 28, 338 (1956).

434. Elving P., Olson E. J. *Am. Chem. Soc.*, 78, 4206 (1956).
435. Endo C., Takagi H. *Japan Analyst*, 9, 503 (1960); *РЖХим.*, № 6 Д111 (1961).
436. Evens F., Fassel V. *Analyt. Chem.*, 33, 1056 (1961).
437. Farrel R. and oth. *Analyt. Chem.*, 31, 1550 (1959).
438. Fassel V., Altpeter L. *Spectr. Acta*, 16, 443 (1960).
439. Fassel V., Anderson C. J. *Opt. Soc. Am.*, 40, 742 (1950).
440. Fassel V., Gordon W. *Analyt. Chem.*, 30, 179 (1958).
441. Fassel V., Gordon W., Jasinski R. *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom Energy*, 2-nd, Geneva, 1958, 28, 583.
442. Fassel V., Howard A., Anderson D. *Analyt. Chem.*, 25, 760 (1953).
443. Fassel V., Tabeling R. *Spectr. Acta*, 8, 201 (1956).
444. Feigl F., Krumholz P., Rajmann E. *Mikrochem.*, 9, 395 (1931).
445. Feigl F. *Chemistry of Specific Sensitive a. Selective Reactions*, № 7 (1949).
446. Feldman C. *Analyt. Chem.*, 21, 1041 (1949).
447. Feldman C. *Analyt. Chem.*, 21, 1211 (1949).
448. Fischer W., Chalybaens W. *Z. anorg. allg. Chem.*, 255, 79, 277 (1948).
449. Fitzwilliam J. and oth. *J. Chem. Phys.*, 9, 678 (1941).
450. Flaschka H. *Talanta*, 1, 60 (1958).
451. Flaschka H., Farah M. *Z. analyt. Chem.*, 152, 401 (1956).
452. Flaschka H., Sadek F. *Z. anorg. allg. Chem.*, 149, 345 (1956).
453. Flaschka H., Sadek F. *Z. analyt. Chem.*, 150, 339 (1956).
454. Fleischer M. *US Geol. Surv. Bull.*, 1021-A, 10 (1955).
455. Fletcher M. *Analyt. Chem.*, 32, 1827 (1960).
456. Forrest J., Finston H. *Talanta*, 6, 71 (1960).
457. Fortune A., Mellon M. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 60 (1938).
458. Fred M. and oth. *J. Opt. Soc. Am.*, 37, 279 (1947).
459. Fresenius R., Jander G. *Handbuch der analytischen Chemie*, Bd. 4b, Berlin, 1950.
460. Freund H., Miner F. *Analyt. Chem.*, 25, 564 (1953).
461. Freund H. and oth. *Analyt. Chem.*, 23, 781 (1951).
462. Fritz J., Johnson M. *Analyt. Chem.*, 27, 1653 (1955).
463. Fritz J., Fulda M. *Analyt. Chem.*, 26, 1206 (1954).
464. Frost-Jones R., Jardly I. *Analyst.*, 78, 468 (1952).
465. Fujiwara S. *Chem. Abstr.*, 46, 10047 (1952).
466. Furmann N., Mason W., Pecola I. *Analyt. Chem.*, 21, 1325 (1949).
467. Geiger R., Sandell E. *Analyt. chim. acta*, 16, 346 (1957).
468. Gill H., Rolf R. *Analyt. Chem.*, 30, 1788 (1958).
469. Gist H., Chandlee G. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 169 (1937).
470. Gordon N., Jacobs R. *Analyt. Chem.*, 25, 1605 (1953).
471. Graham R., Von Dalen A., Upton A. *Canad. J. Chem.*, 30, 1069 (1952).
472. См. [476a].
473. Goleb J. *Analyt. Chem.*, 28, 965 (1956).
- 473a. Goleb J. *Appl. Spectroscopy*, 15, 57 (1961).
474. Gopalokrishna V., Raghava R. *Z. analyt. Chem.*, 164, 384 (1958).
475. Gray L., Fassel V. *Analyt. Chem.*, 28, 18 (1956).
476. Green B. *Analyt. Chem.*, 20, 370 (1948).
- 476a. Green D., Katz J. J. *Am. Chem. Soc.*, 71, 3843 (1949).
477. Greenberg P. *Analyt. Chem.*, 29, 896 (1957).
478. Gregory J., Mapper D. *Analyst*, 80, 230 (1955).
479. Griffoul A., Rabbilon C. *Publ. gr. avanc. methodes spectr.*, p. 17 (1959).
480. Grimaldi F., Schnepfe M. *Analyt. Chem.*, 30, 2046 (1958).
481. Grimaldi F., White C. *Analyt. Chem.*, 25, 1886 (1953).
482. Gübeli O., Jacob A. *Helv. chim. acta*, 38, 1026 (1955).

483. Gulbransen E., Andrew R. *Trans. AIMME*, **185**, 515 (1949).
484. Guldner W., Wooten N. *Trans. Electrochem. Soc.*, **93**, 223 (1948).
- 484a. Haffelfinger R. and oth. *Analyt. Chem.*, **30**, 112 (1958).
485. Hages N., Brauch G. J. *Am. Chem. Soc.*, **65**, 1555 (1943).
- 485a. Hagg G. *Z. phys. Chem.*, **11B**, 433 (1931).
486. Hahn R. *Analyt. Chem.*, **23**, 1259 (1951).
487. Hahn R., Baginsky E. *Analyt. Chim. Acta*, **14**, 45 (1956).
488. Hahn R., Johnson I. *Analyt. Chem.*, **29**, 902 (1957).
489. Hahn R., Joseph P. J. *Am. Chem. Soc.*, **79**, 1298 (1957).
490. Hahn R., Joseph P. *Analyt. Chem.*, **28**, 2019 (1956).
491. Hahn R., Skonieczny R. *Nucleonics*, **14**, 56 (1956).
492. Hahn R., Weber L. *Analyt. Chem.*, **28**, 414 (1956).
493. Hall M., Martin S., Rees A. *Trans. Farad. Soc.*, **41**, 306 (1945).
494. Cm. [485a].
495. Hansen R. and oth. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5043 (1950).
496. Harter G., Farrell R. *Nucl. Sci. Abstrs.*, № 6469 (1958).
497. Harvey C. *Geol. Surv. Bull.*, **3**, 43 (1951).
498. Hassen H., Werner S. *Nature*, **112**, 618 (1923).
499. Hastler J., Hammaker E. *Analyt. Chem.*, **21**, 919 (1949).
500. Hawly J. *Geochim. et cosmochim. acta*, **10**, 197 (1956).
501. Hayes W., Jones E. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 603 (1941).
502. Cm. [484a].
503. Hecht H., Jander I., Schlapmann H. *Z. anorg. allg. Chem.*, **254**, 255 (1947).
504. Hegemann F. und ander. *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, **37**, 372 (1960).
505. Heine I. *Angew. Chem.*, **44**, 328 (1931).
506. Hemmeler A. and oth. *Chimica*, **36**, 620 (1960); *РЖХим*, № 24 Д9 (1961).
507. Hercules D. *Talanta*, **8**, 485 (1961).
508. Hettel H., Fassel V. *Analyt. Chem.*, **27**, 1311 (1955).
509. Hevesy G. *Chem. Rev.*, **2**, 1 (1926).
510. Hevesy G., Dullenkopf W. *Z. anorg. allg. Chem.*, **221**, 161 (1934).
511. Hevesy G., Kimura A. *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2540 (1925).
512. Hevesy G., Madsden E. *Z. anorg. allg. Chem.*, **38**, 228 (1925).
513. Hill I., Miles M. *Analyt. Chem.*, **31**, 252 (1959).
514. Hirn C., Lucchesi C. *Analyt. Chem.*, **31**, 1417 (1959).
515. Hoch M., Nanata M., Johnson I. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2851 (1954).
516. Hörthammer L. and oth. *Z. analyt. Chem.*, **148**, 251 (1955).
517. Horton A. *Analyt. Chem.*, **25**, 1331 (1953).
518. Hoste I. *Analyt. chim. acta*, **4**, 23 (1950).
519. Hudgens J., Dabagian H. *Nucleonics*, **10**, № 5, 25 (1952).
520. Huffman E. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4474 (1951).
521. Huffman E., Beaufait L. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3179 (1949).
522. Huffman E., Lilly R. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2902 (1951).
523. Huffman E., Lilly R. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 4147 (1949).
524. Huges D., Karveg J. *Neutron Cross Section*. N. Y. Mc Graw-Hill Book Co., 1955.
525. Humphrey D. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2806 (1953).
526. Innes D. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **57**, 29 (1958).
527. Iwanada T. *РЖХим*, № 28436 (1958).
528. Jain B., Singal S. *Talanta*, **4**, 178 (1960).
529. Jain B., Singal S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 176 (1961).
530. Jander G., Jahr K. *Kolloid. Beih.*, **43**, 315 (1936).
531. Jean M. *Analyt. chim. acta*, **7**, 523 (1952).
532. Jones M. and oth. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2038 (1961).
533. Johnson A., Vejvoda E. *Analyt. Chem.*, **31**, 1643 (1959).
534. Johnson J., Kraus K. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3937 (1956).
535. Joung I., White I. *Talanta*, **1**, 263 (1958).
536. Kahn S., Hawkinson D. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 155 (1957).

537. Kar K., Sadhney I. J. Sci. Ind. Res., BC19, № 10, B401 (1960).  
 537a. Karttunen K. Analyt. Chem., 35, 1044 (1963).  
 538. Kember W., Wells R. Chem. Ind. Rev., 46, 1129 (1952).  
 539. Khalifa H., Zaki M. Z. analyt. Chem. 158, 1 (1957).  
 540. Khopar S., De A. Analyt. chim. acta, 24, 134 (1961).  
 541. Kiefera H., Boltz D. Analyt. Chem., 24 542 (1952).  
 542. Kiess C. J. Opt. Soc. Am., 43, 1024 (1953).  
 543. Kiess C., Kiess H. J. Res. Nat. Bur. Stand., 5, 1205 (1930).  
 544. Kiess C., Kiess H. J. Res. Nat. Bur. Stand., 6, 629 (1931).  
 545. Kimura K., Sano H. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 80 (1957).  
 546. Kingsbury I., Temple R. J. Appl. Chem., 1, 406 (1958).  
 547. Kinnunen J., Wenner S. Chem. Analyst, 46, 92 (1957).  
 548. Klingenberg J., Papucci R. Analyt. Chem., 24, 1861 (1952).  
 549. Klingenberg J., Vlannes P., Mendel M. Analyt. Chem., 26, 754 (1954).  
 550. Klinger P. Angew. Chem., 47, 403 (1934).  
 551. Knowless R. J. Res. Nat. Bur. Stand., 15, 87 (1935).  
 552. Ko R. Appl. Spectroscopy, 13, 10 (1959).  
 553. Koch O. Mikrochim. Acta, № 3, 347 (1958).  
 554. Koch O. Mikrochim. Acta, № 1, 92 (1958).  
 555. Koch O. Mikrochim. Acta, № 3, 402 (1958).  
 556. Koch R. Activation Analysis Handbook. N. Y., Academic Press, 1960.  
 557. Koch W., Malissa H. Arch. Eisenh., 27, 156 (1956).  
 558. Kolleman S., Oberthin H., Hobbits J. Analyt. Chem., 32, 1278 (1960).  
 559. Kolthof I., Johnson R. J. Electrochem. Soc., 98, 138 (1956).  
 560. Körbel I., Kakac B. Coll. Czechoslow. Chem. Commun., 23, 889 (1958).  
 561. Körbel I., Pribil R. Chemist. Analyst., 45, 102 (1956).  
 562. Körbel I., Pribil R. Coll. Czechoslow. Chem. Commun., 23, 873 (1958).  
 563. Korkisch I. Z. analyt. Chem., 176, 403 (1960).  
 564. Korkisch I. Z. analyt. Chem., 178, 42 (1960).  
 565. Korkisch I. Z. analyt. Chem., 182, 253 (1961).  
 566. Korkisch I., Farag A. Z. analyt. Chem., 165, 6 (1959).  
 567. Korkisch I., Farag A. Z. analyt. Chem., 166, 81 (1959).  
 568. Korkisch I., Farag A. Z. analyt. Chem., 166, 170 (1959).  
 569. Korkisch I., Farag A. Z. analyt. Chem., 166, 181 (1959).  
 570. Korkisch I., Osman M. Z. analyt. Chem., 171, 107 (1959).  
 571. Kosta L., Ravnik L. Documenta Chemica Jugoslavia. Vestnik Slovenskega Dustva, VI N 3—4, 61 (1959).  
 572. Kotsis T. Kohast lapok, 9, 512 (1954); РЖХИМ, № 19568 (1957).  
 573. Kraus K., Johnson J. J. Am. Chem. Soc., 75, 5769 (1953).  
 574. Kraus K., Moore G. J. Am. Chem. Soc., 71, 3263 (1949).  
 575. Kraus K., Moore G. J. Am. Chem. Soc., 73, 9 (1951).  
 576. Kraus K., Moore G. J. Am. Chem. Soc., 73, 2900 (1951).  
 577. Kraus K., Phillips H. J. Am. Chem. Soc., 78, 694 (1956).  
 578. Krishnan V., Patel C. Chem. Ind., 321, № 10 (1961).  
 579. Kroll W. and oth. Trans. Electrochem. Soc., 89, 263 (1946).  
 580. Kroll W. and oth. Trans. Electrochem. Soc., 92, 99 (1947).  
 581. Kroll W. and oth. Trans. Electrochem. Soc., 94, 1 (1948).  
 582. Kroll W., Schlechton A. Trans. Electrochem. Soc., 93, 247 (1948).  
 583. Kroll W., Schlechton A., Wernes L. Trans. Electrochem. Soc., 89, 263 (1946).  
 584. Krumholz P. J. Phys. Chem., 63, 1313 (1959).  
 585. Kulka O. Beitrage zur Kenntnis einiger Zirkonium Verbindungen. Berlin, 1902.  
 586. Kumins C. Analyt. Chem., 19, 376 (1947).  
 587. Larri L., Märkitce O. Acta agric. Scand., 5, 69 (1954—1955); РЖХИМ, № 52224 (1955).

588. Larsen E., Gamill A. J. Am. Chem. Soc., 72, 3615 (1950).
589. Larsen E., Fernelius W., Guill L. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 512 (1943).
590. Larsen E., Ross K., Kesser G. Talanta, 4, 108 (1960).
591. Larsen E., Terry G. J. Am. Chem. Soc., 75, 1560 (1953).
592. Larsen E., Terry G., Leddy I. J. Am. Chem. Soc., 75, 5107 (1953).
593. Larsen E., Wang P. J. Am. Chem. Soc., 49, 22 (1960).
594. Larsen E., Sharf R. Chemist Analyst, 76, 6223 (1954).
595. Laubengauer A., Eaton R. J. Am. Chem. Soc., 62, 2704 (1940).
596. Leden I. Z. phys. Chem., A188, 160 (1941).
597. Leddicotte C. and oth. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy. 2-nd, Geneva, 1958, 28, 478.
598. Lee O. Chem. Rev., 5, 22 (1928).
599. Leopard G., Seller O., Swim L. Analyt. Chem., 26, 1621 (1954).
600. Lessing R. Z. analyt. Chem., 67, 341 (1926).
601. Levitt A., Freund H. J. Am. Chem. Soc., 78, 1545 (1956).
602. Lilliendal W. and oth. Trans. Electrochem. Soc., 93, 235 (1948).
603. Lister B. J. Am. Chem. Soc., 73, 3123 (1951).
604. Lister B., McDonald L. J. Am. Chem. Soc., 74, 4315 (1952).
605. Lundel G., Knowles H. Ind. Eng. Chem., 12, 344 (1920).
606. Mackintosh W. Analyt. Chem., 32, 1272 (1960).
607. Mackintosh W., Jervis R. Analyt. Chem., 30, 1180 (1958).
608. Maddock A., Pugh W. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 114 (1956).
609. Majumdar A., Gupta I. Z. analyt. Chem., 162, 262 (1958).
610. Majumdar A., Mukherjee I. Analyt. chim. acta, 22, 25 (1960).
611. Majumdar A., Savariar C. Z. analyt. Chem., 176, 170 (1960).
612. Majumdar A., Savariar C. Z. analyt. Chem., 178, 352 (1961).
613. Malat M., Suk V., Ryba O. Z. analyt. Chem., 144, 40 (1955).
614. Manning D., Meyer A. Atomic Energy. Commission Rept. ORNL, 1955.
615. Manning D., White I. Analyt. Chem., 27, 1389 (1955).
616. Mayer A., Brodshaw G. Analyst, 77, 476 (1952).
617. McDonald R. and oth. Analyst. Chem., 27, 1632 (1955).
618. McKaveney J., Vassilaros G. Analyt. Chem., 34, 384 (1962).
619. McCullough I., Trueblood K. Acta Crystallogr., 12, 57 (1959).
620. Meggers W. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1, 151 (1928).
621. Meggers W., Kiess C. J. Res. Nat. Bur. Stand., 9, 324 (1932).
622. Meggers W., Scribner B. J. Res. Nat. Bur. Stand., 4, 169 (1930).
623. Merz E. Geochim et cosmochim. acta, 16, 347 (1962).
624. Metall Progress, 76, 29 (1959).
625. Meyer R., Hauser O. Die Analyse der Seltnen Erden and Erdsäuren. Stuttgart, 1912.
626. Miller G. Ind. Eng. Chem., 42, 435 (1950).
627. Milner G., Edwards J. Analyst, 80, 879 (1955).
628. Milner G., Edwards J. Analyt. chim. acta, 13, 230 (1955).
629. Mills E., Norman S. Analyst, 78, 256 (1953).
630. Mills E., Norman S. Metallurgia, 51, 157 (1955).
631. Milner G., Bacon A. Rept. CR-2494. Harwell, 1958.
632. Milner G., Barnett G., Smiles A. Analyst, 80, 380 (1955).
633. Milner G., Barnett G. Analyt. chim. acta, 14, 412 (1956).
634. Milner G., Edwards J. Analyt. chim. acta, 20, 31 (1959).
635. Milner G., Edwards J. Analyst, 85, 87 (1960).
636. Milner G., Phenah P. Analyst, 79, 475 (1954).
637. Milner G., Sneddon G. AEAE C/R 1654 (1957); PЖХИМ, № 35935 (1958).
638. Mitchell B. Analyt. Chem., 32, 1652 (1960).
639. Mohan P., Fry D. Appl. Spectroscopy, 12, 90 (1958).
640. Mohanty S. and oth. Current Sci., 24, 229 (1955).

641. Molnar F., Toth G. Acta Chim. Acad. Scient. Hung., 19, 75 (1959); РЖХим., № 81904 (1959).
642. Moore F. Analyt. Chem., 28, 997 (1956).
643. Moore F. Analyt. Chem., 29, 1660 (1957).
644. Morgan L., Justus N. J. Am. Chem. Soc., 78, 38 (1956).
645. Morrison G. Analyt. Chem., 22, 1388 (1950).
646. Morita K. Repts. Gov. Ind., Res. Inst., 9, 442 (1960). РЖХим, № 9 Д194 (1961).
647. Mortimore D., Noble A. Analyt. Chem., 25, 296 (1953).
648. Mortimore D., Romans P. J. Opt. Soc. Am., 42, 673 (1952).
649. Moser K., Singer H. Monatsh. Chem., 48, 673 (1927).
650. Muha G., Vaughan P. J. Chem. Phys., 33, 194 (1960).
651. Mucherjee A. Chem. Ind., № 34, 1363 (1961).
652. Musha S., Ogawa K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 78, 1686 (1957).
653. Murty P., Patel C. Naturwissenschaft., 22, 693 (1961).
654. Musil A., Theiss M. Z. analyt. Chem., 144, 427 (1955).
655. Myers A. and oth. Geol. Surv. Bull., № 1084 J., 207 (1961).
656. Nakana S. РЖХим, № 4300 (1958).
657. Nascutiu T., Baiulescu G. Studii si cercetări chim., 6, 31 (1958); РЖХим., № 4318 (1959).
658. Nazaki T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 75, 582 (1954).
659. Neuert H. Z. Naturforsch., 2a, 432 (1947).
660. Newman J. J. Am. Chem. Soc., 73, 5899 (1951).
661. Oda N., Igohura M. Japan Analyst, 10, 246 (1961); РЖФиз, № 12 Г209 (1961).
662. Oesper R., Dunleavy R., Kliengelberg I. Analyt. Chem., 24, 1492 (1952).
663. Oesper R., Klingenberg I. Analyt. Chem., 21, 1509 (1949).
664. Oesper R., Klingenberg I. Analyt. Chem., 19, 376 (1947).
665. Oldfield J., Bridge E. Analyst, 85, 297 (1960).
666. Olson E., Elving P. Analyt. Chem., 26, 1747 (1954).
667. Ottendorfer L. Chemist-Analyst, 48, 97, 105 (1959).
668. Owen L., Ellenburg I. Analyt. Chem., 23, 1823 (1951).
669. Paude C., Srivastava T. Z. analyt. Chem., 165, 11 (1959).
670. Paude C., Srivastava T. Z. analyt. Chem., 165, 343 (1959).
671. Paude C., Srivastava T. Z. analyt. Chem., 172, 356 (1960).
672. Papucci R., Fleischmann D., Klingenberg I. Analyt. Chem., 25, 1758 (1953).
673. Papucci R., Klingenberg I. Analyt. Chem., 27, 835 (1955).
674. Pauli W., Adolf M. Kolloid Z., 29, 173 (1921).
675. Paskal P. Traite de chemie minerall. Paris, 1963.
676. Peppard D. J. Am. Chem. Soc., 75, 4576 (1953).
677. Peppard D. and oth. Abstr. of Paper 124th Meeting Am. Chem. Sos. Chicago, 1953, p. 56
678. Pinkus A., Martini F. J. Chem. Phys., 24, 83, 137 (1926).
679. Pirs M. Reports «I. Stefan» Inst., 3, 175 (1956); РЖХим, № 28435 (1958).
680. Pohl F. Mikrochim. acta, № 2, 258 (1954).
681. Pohl F. Z. analyt. Chem., 139, 241 (1953).
682. Pohl F. Z. analyt. Chem., 139, 423 (1953).
683. Popa G., Negrin M., Baiulescu G. Analyt. chim. acta, 22, 200 (1960).
684. Popa G. and oth. Analyt. chim. acta, 26, 434 (1962).
685. Port Castle T. Chem. Age, 68, 389, 673, 741 (1953).
686. Porter I. Chem. Abstr., 53, 13886g (1959).
687. Price W. Spectr. Acta, 7, 118 (1955).
688. Product Group. U. K. Atomic Energy Author, № 16 (S) 5 (1959).
689. Product Group. U. K. Atomic Energy Author, № 21 (S) 6 (1959); РЖХим, № 19 77072 (1960).

690. Productt Group. U. K. Atomik Energy Author, № 19 (S) 6 (1959); РЖХим, № 19 77047 (1960).
691. Purushottam A., Raghava R. Z. analyt. Chem., **141**, 93 (1954)
692. Rajan K., Gupta J. J. Sci. Ind. Res., **BC19**, B341 (1960).
693. Ray P. and oth. Z. anorg. allg. Chem., **169**, 99 (1926).
694. Rise A., Foog H., James C. J. Am. Chem. Soc., **48**, 895 (1926).
695. Rolf R. Analyt. Chem., **32**, 125 (1960).
696. Rolf R. Analyt. Chem., **33**, 125 (1961).
697. Rolf R. Analyt. Chem., **33**, 149 (1961).
698. Rossi G. Spectr. acta, **16**, 29 (1960).
699. Rowland A. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 442 (1939).
- 699a. Rubeska I. Chem. Anal. (Warsaw), **7**, 405 (1962).
700. См. [704a].
- 700a. Rudolph S. Talanta, **10**, 215 (1963.)
701. Ruer R. Z. anorg. allg. Chem., **42**, 87 (1904).
702. Ruer R. Z. anorg. allg. Chem., **43**, 282 (1905).
703. Ruer R., Levin R. Z. anorg. allg. Chem., **43**, 449 (1905).
704. Ruff O., Lauschne G. Z. anorg. allg. Chem., **97**, 73 (1916).
- 704a. Ruff O., Stephan E. Z. anorg. allg. Chem., **85**, 217 (1930).
705. Ruff O., Wollstein K. Z. anorg. allg. Chem., **128**, 96 (1923).
706. Ruhle A., Jaycox E. J. Opt. Soc. Am., **33**, 109 (1943).
707. Ryan D. Canad. J. Chem., **38**, 2488 (1960).
708. Sagel K. Tabellen zur röntgen-emissions und absorptions Analyse. Berlin, Springer-Verlag, 1959.
709. Sakai S., Nakijima T., Ishiguro S. J. Spectr. Soc. Japan, **8**, 31 (1959); РЖХим, № 73071 (1960).
710. Sakai S., Ishiguro S. J. Spectr. Soc. Japan, **7**, 44 (1959); РЖХим, № 51667 (1960).
711. Sanchis I. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 134 (1934).
712. Sano H. Talanta, **2**, 187 (1959).
713. Sant S., Sant B. Talanta, **3**, 95 (1959).
714. Sant S., Sant B. Analyt. chim. acta, **21**, 221 (1959).
715. Sant S., Sant B. Analyt. Chem., **32**, 379 (1960).
716. Sawaja T., Iamashita M. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **72**, 356 (1951).
717. Scadden E., Ballow A. Analyt. Chem., **25**, 1602 (1953).
718. Schneer A., Halmos T. Magyar. Kem. fol., **64**, 317 (1958); РЖХим, № 56861 (1959).
- 718a. Schneer A. Kernenergie, **2**, 1119 (1959).
7186. Schneer A., Hartmann H. Acta chim. Acad. Scient. Hung., **22**, 35 (1960); РЖХим, № 92037 (1960).
719. Schneer A., Paton P. Magyar. Kem. fol., **67**, 334 (1961); РЖХим, № 9 Д7 (1962).
720. См. [736a]
721. Schröder K. Z. anorg. allg. Chem., **12**, 344, 512 (1920).
722. Schubert I., Richter T. J. Colloid Sci., **5**, 376 (1950).
723. Schubert I. Nucleonics, **4**, 6 (1949)
724. Schultz G., Larsen E. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3610 (1950).
725. Schumb W., De Boer J. Z. anorg. allg. Chem., **144**, 69 (1925).
726. Schumba O., Dittman F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 512 (1942).
727. Schwarz V., Giese H. Z. anorg. allg. Chem., **176**, 209 (1928)
728. Schwarzenbach G. Analyt. chim. acta, **7**, 141 (1952).
729. Schwarzenbach G., Ackerman A. Helv. chim. acta, **31**, 1029 (1948).
730. Schwarzenbach C., Gut R., Andereg G. Helv. chim. acta, **37**, 937 (1954).
731. См. [718a].
732. См. [7186].

733. Scribner B., Mullin H. J. Res. Nat. Bur. Stand., **37**, 379 (1946).
734. Sefass T. and oth. J. Am. Leather Chem. Assoc, **43**, 132 (1948).
735. Sen A., Misra S. Z. analyt. Chem., **168**, 343 (1959).
736. Shaw D. Canad. Mineral, **6**, 467 (1960).
- 736a. Shibata S., Ichiguro I., Matsuma T. Anal. chim. acta, **23**, 384 (1960).
737. Sidgwick N. The Chemical Elements and their compounds, vol. 1. Oxford, 1950.
738. Sidhu S., Mc Guire I. J. Appl. Pys., **23**, 1257 (1952).
739. Silverman Z., Shieder M. Analyt. chim. acta, **15**, 181 (1956).
740. Simpson C., Chandell G. J. Am. Chem. Soc., **60**, 642 (1938).
741. Simpson C., Shumb W. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 36 (1935).
742. Simpson C., Shumb W. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 40, 1211 (1933).
743. Simpson C., Shumb W. J. Am. Chem. Soc., **53**, 321 (1931).
744. Singh R., Banerjee G. J. Ind. Chem. Soc., **38**, 865 (1961).
745. Shome S. Analyst, **75**, 27 (1950).
746. Shome S. Analyt. Chem., **23**, 1186 (1951).
747. Sloman H., Harvey C., Kubashevski P. J. Inst. Metals, **80**, 391 (1952).
748. Smart R., Webb M. Chem. Abstr., 12654a (1958).
749. Smith A. J. Appl. Chem., **8**, 636 (1958).
750. Smith D. Hydrogen in Metals, Chicago, 1948.
751. Smith D., Spitzer E. Appl. Spectroscopy, **6**, 9 (1952).
752. Smith M., James C. J. Am. Chem. Soc., **42** (1920).
753. Smith G., McCurdy W. Analyt. Chem., **24**, 371 (1952).
754. Smith W. Analyt. Chem., **27**, 1636 (1955).
755. Soltman W., Nachtrieb N. Analyt. Chem., **23**, 1503 (1951).
756. Spacu P., Popla G. PЖХим, № 81313 (1958).
757. Srivastava T. and oth. Z. analyt. Chem., **169**, 254 (1959).
758. Srirama M., Raghava R. Z. analyt. Chem., **141**, 93 (1954).
759. Srivastava M. Analyt. chim. acta, **20**, 516 (1959).
760. Stachtchenko I., Duval C. Analyt. chim. acta, **5**, 410 (1951).
761. Stallwood B. J. Opt. Soc. Am., **44**, 523 (1954).
762. Stanley J., Van Hoene J., Winer I. Analyt. Chem., **23**, 377 (1951).
763. Stefenson R., Chekse H. Analyt. Chem., **25**, 1517 (1953).
764. Straumanis M., Ballass I. Z. anorg. allg. Chem., **278**, 33 (1955).
765. Strelow F. Analyt. Chem., **31**, 1974 (1959).
766. Street K., Seaborg G. J. Am. Chem. Soc., **70**, 4268 (1948).
767. Stribel T. Z. angew. Phys., **9**, 293 (1957).
768. Strominger D., Hollander J., Seaborg G. Rev. Modern Phys., **30**, Part II, 585 (1958).
769. Steinberg E. Plut. Project Record, v. 913, 1495 (1951).
770. Subanna V., Bhattacharga A. Analyt. chim. acta, **23**, 145 (1960).
771. Subbarrian P., Raian K. J. Sci. Ind. Res., **13**, 31 (1954).
772. Sùe P., Wetrofi G. Bull. Soc. chim. France, **2**, 1002 (1935).
773. Suk V., Malat M., Ryba O. Chem. Listy, **48**, 533 (1954).
774. Suk V., Malat M. Chemist-Analyst, **45**, 30 (1956).
775. Swetser P., Bricker C. Analyt. Chem., **26**, 195 (1954).
776. Tammer B., Voigt A. J. Am. Chem. Soc., **73**, 3197 (1951).
777. Tammer B., Voigt A. J. Phys. Chem., **56**, 227 (1952).
778. Telford J. Report — JIW-686 (1945).
779. Theis A. Stahl u. Eisen, **78**, 891 (1958).
780. Thomas D., Hayes E. The Metallurgy of Hafnium. N. Y., US Atomic Energy Commission, 1960.
781. Thomas A., Owens H. J. Am. Chem. Soc., **57**, 1825, 2131 (1935).
782. Thompson B., Strause B., Le Boeuf M. Analyt. Chem., **30**, 1023 (1958).

- 782a Tomkins M., Borün G., Fahlbusch W. *Analyt. Chem.*, **34**, 1260 (1962).
783. Tompkins E., Khyrn J., Cohn W. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2769 (1947).
784. Tuma H., Kalicky V. *Talanta*, **8**, 749 (1961).
785. Tuma H., Tietz N. *Coll. Czechoslow. Chem. Commun.*, **23**, 142 (1958).
786. Tyas R. *Proc. Col. Spectr. Intern. IV*, 275 (1957); *РЖХим*, № 39397 (1958).
787. Umezawa H., Hara R. *Analyt. chim. acta*, **23**, 267 (1960).
788. Van de Arkel E., De Boer J. *Z. anorg. allg. Chem.*, **148**, 345 (1925).
789. Verma M., Paul S. *Nature*, **173**, 1237 (1954).
790. Venable F. *Zirkonium and its Compounds*. N. Y., 1929.
791. Venable F., Jacson D. *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 2431 (1920).
792. Venkataramaniah M., Roghava R. *Analyst*, **76**, 107 (1951).
793. Venkateswarlu C., Mallet M. *Talanta*, **5**, 283 (1960).
794. Wagner R., Reine H. *Trans. Am. Soc. Metals*, **52**, 713 (1960).
795. Waluden I. *РЖХим*, № 47085 (1960).
796. Waring C. *Geol. Surv. Bull.*, № 1036F, 81 (1956).
797. Waring C., Annell C. *Analyt. Chem.*, **25**, 1174 (1953).
798. Wart I. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3275 (1949).
- 798a. Weaver B., Kappelmann F., Topp A. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3943 (1953).
799. Weiss L., Sieger H. *Z. analyt. Chem.*, **119**, 245 (1940).
- 799a. Welcher F. *The Analytical Uses of EDTA*. N. Y., Nostrand Co., 1958.
800. Wendland W. *Analyt. chim. acta*, **5**, 410 (1951).
801. Wendland W. *Analyt. chim. acta*, **16**, 129 (1957).
- 801a. Wengert G. *Analyt. Chem.*, **24**, 1449 (1952).
802. Wernimont G., de Vies T. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2386 (1935).
- 802a. West T. *Metallurgia*, **53**, 319, 234 (1956).
803. Wever J., Brattain M. *Analyt. Chem.*, **31**, 1038 (1949).
- 803a. Wheat J. *Appl. Spectroscopy*, **12**, 152 (1958).
- 803b. Wilhelm C., Walsh K., Kerrigan J. В сб. «Гафний», под редакцией Л. Н. Комиссаровой, М., ИЛ, 1962, стр. 290.
804. Willard H., Freund H. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 195 (1946).
805. Willard H., Hahn R. *Analyt. Chem.*, **21**, 293 (1949).
806. Wilson R., Rhodes T. *Analyt. Chem.*, **28**, 1199 (1956).
807. Witt O., Mayer F. *Ber.*, **26**, 1072 (1893).
808. См. [798a].
809. См. [802a].
810. См. [799a].
811. См. [801a].
812. См. [803a].
813. См. [803b].
814. Wood D., Clarke R. *Talanta*, **2**, 1 (1959).
815. Wood F., Turner M. *Analyst*, **84**, 725 (1959).
816. Young J., French J., White J. *Annalyt. Chem.*, **30**, 422 (1958).
817. Zielen A., Connick R. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5785 (1956).
818. Zink T. *Appl. Spectroscopy*, **13**, 95 (1959).
819. Zitnanski B., Sebastian I. *Chem. Listy*, **57**, 518 (1963).
820. Zotov G., Fowler C. *Atomic Energy Canad., Ltd. Chalk River Project*, № 298, 1955.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адденды 34  
 Адсорбция 14  
 Азосарнивая кислота 135  
 Азосоединения 129, 130, 135, 155  
 Азот, определение в Zr 210, 211  
 Активационное определение Zr и Hf 162  
 Активация нейтронами 162—164  
 Активности произведение  
   гидроокиси Zr 14  
   двуокиси Zr 11  
 Ализарин 50, 131, 133  
 Ализарин S 47  
 Алюминий, определение в Zr  
   алюминомом 196  
   спектральное 204, 205, 207, 209  
   флуоресцентное 196  
 Алюминон 131  
 Амперометрия 125—127  
 Арсенazo I  
   обнаружение Zr и Hf 49  
   фотометрическое определение 131, 138  
 Арсенazo III, определение Zr в Hf 143  
   фотометрическое 130, 131, 140  
 Аскорбиновая кислота 98, 199  
 Ацетаты 45  
 Ацетилацетон 50  
 Ацетон 199  
  
 Бадделент 6, 10  
 Бериллий, определение в Zr  
   бериллоном 197  
   спектральное 205, 207  
 Бокситы, спектральное определение  
   Zr 177  
 Бор, определение в сплавах 17  
   спектральное 204, 205, 207  
  
 Вакуумная экстракция 210, 211  
 Ванадий, определение в Zr  
   спектральное 207, 209  
   фотометрическое 198  
 Ванадия пятоокись, спектральное оп-  
   ределение Zr 176  
 Висмут, определение в Zr  
   спектральное 205, 206, 209  
   фотометрическое 198  
  
 Водород, определение в Zr.  
   вакуумная экстракция 211  
   спектрально-изотопный метод 212  
 Вольфрам, определение в Zr  
   спектральное 204, 208  
   фотометрическое 199  
  
 Газообразующие элементы, определе-  
   ние в Zr 210, 211  
 Галогениды 15, 22, 23  
 Галлеинфталенин 50, 132  
 Гафний  
   аналитические спектральные линии  
     168  
   галогениды 16  
   гидролиз 25  
   гидроокись 14  
   двуокиси 12, 165  
   карбонаты 14  
   комплексные соединения 35  
   нитраты 16  
   определение примесей 202  
   определение по  $\beta$ -отражению 165  
   рентгеноспектральное 190—194  
   спектральное 183—188  
   отделение от Zr 51, 92—96  
   полиядерные соединения 29  
   свойства физические и химические  
     6—8  
   сульфаты 16  
   фосфаты 14  
 Гематоксилин 51, 131  
 Германий, определение в Zr 198  
 Гидролиз 25  
 Гидроокись Zr 12  
   полимеризация 13  
   произведение активности 14  
   растворение 45  
   старение 24, 31  
 Глины, спектральное определение Zr  
   173  
  
 Двуокись Zr, 11  
 Диализ 29

- Дикетоны 50  
 2,4-Дисульфобензоаурин-3, 3-дикарбоновая кислота 155  
 2-(3,6-Дисульфо-8-оксинафтилазо-1,8-диоксинафталин)-3,6-дисульфокислота 132  
 Дитизон 198, 199  
 Дитиол, определение W в Zr 199  
 Дифенилкарбазид, определение Cr в Zr 200  
 Железо, определение в Zr  
   спектральное 204—209  
   фотометрическое 199  
 Зола каменноугольная, определение Zr 172  
 Изобутанол, для отделения Ta от Zr 199  
 Инозитпирофосфат, см. *Фитин*  
 Инфракрасные спектры 23  
 Иодат 108  
 Ионы циркония (гафния), состояние в растворах 24, 25, 33, 34, 40  
 Кадмий, определение в Zr  
   спектральное 204—207, 209  
   фотометрическое 198  
 Кальций, определение в Zr  
   спектральное 204—207, 209  
   фотометрическое 198  
*o*-Карбоксифенилазохромотроповая кислота (хроматрон-2С) 132  
 Карбонаты Zr и Hf 15  
 Карминовая кислота 131  
 Кварц, определение Zr 173  
 Кверцетин  
   обнаружение Zr 51  
   определение Sn в Zr 200  
   фотометрическое определение Zr 150  
 Кинетические методы 161  
 Кислород, определение в Zr  
   активационный метод 212  
   вакуумная экстракция 210  
   плавление в инертном газе 211  
   спектральное 211  
   хлорирование 211  
 Кислотный хром синий 131  
 Кислотный хром чисто-голубой 132  
 Кобальт, спектральное определение в Zr 207, 209  
 Коллоиды 25, 31  
 Комплексные соединения Zr и Hf  
   оксалатные 38, 45  
   пероксидные 37  
   перхлоратные 37  
   прочность 34  
   с галогенидами 35  
   с ионами OH<sup>-</sup> 37  
   с карбоновыми и окскарбонowymi кислотами 39  
   с неорганическими аддендами 34  
   с оксикислотами 40  
   с органическими кислотами 34  
   сульфатные 35  
 Комплексон III 113—124  
 Кондуктометрическое титрование 21  
 Кремний, определение в Zr 17  
   спектральное 204—209  
 Кристаллический фиолетовый 198  
 Ксиленоловый оранжевый  
   индикатор 116  
   определение Zr в сплавах 123  
   определение Zr в Nb и других металлах 145  
   скорость реакции с Zr 31  
   фотометрическое определение Zr 130, 144, 157  
 Магний, определение в Zr  
   спектральное 204—209  
   титриметрическое 197  
   фотометрическое 197  
 Манделаты 64, 126  
 Марганец, определение в Zr 199  
   спектральное 204, 205, 207, 209  
 Медь, определение в Zr  
   спектральное 204, 206  
   фотометрическое 197, 198  
 Металлохромные индикаторы 112  
 Металлы щелочные, определение Zr 188, 189  
 Метеориты, определение Zr и Hf 163  
 Метиленовый голубой 198  
 Метиловый фиолетовый 200  
 Метилтимоловый синий 130  
 9-Метил-2,3,7-триокси-6-флуорон 132  
 Миндальная кислота 126  
 Минералы 6  
 Минеральное сырье, определение Zr 141, 146, 169, 170, 191, 192  
 Молибден, определение в Zr  
   оксихинолиновый метод 198  
   спектральное 204, 205, 209  
   фотометрическое 198  
 Молярные коэффициенты погашения 129, 130  
 Морин 51, 131, 150  
 Неоторон 132  
 Нефелометрический метод 159  
 Никель, определение  
   в циркалое 199  
   в цирконии 199, 204—209  
 Ниобий, определение в Zr  
   спектральное 204, 209  
   фотометрическое 200

- Нитраты 16  
*п*-Нитробензолазопирокатехин 115, 130  
*п*-Нитробензолазохромотроповая кислота 131  
 Нитрозо-*R*-соль  
   определение *Co* в *Zr* 199  
   определение *Zr* 131  
*β*-Нитро- $\alpha$ -нафтол, обнаружение *Zr* 49
- Огнеупоры, определение 173  
 Оксалатные комплексы 22, 34, 38  
 Оксиантрахиноны 133  
 Оксикетонные красители 129  
 Оксифлавоновые красители 150  
 Олово, определение в *Zr* 200  
   спектральное 204—209
- Определение гафния  
   в жаропрочных сталях 147  
   в цирконии 119, 139, 164, 165, 183, 190  
   циркония в  
     алюминиевых сплавах, фотометрическое 150  
     алюминиево-магниево-цинковых сплавах, фотометрическое 142  
     алюминии, активационное 163  
     висмуте, спектральное 181  
     висмут-урановых сплавах 176  
     гафнии, фотометрическое 143  
     двуокиси титана 77  
     золе растений 188  
     магниево-цинковых сплавах, спектральное 178, 179  
   медных сплавах  
     рентгеноспектральное 191  
     титриметрическое 118  
   никелевых сплавах, спектральное 181  
   ниобии, фотометрическое 145  
   плутониевых сплавах, фотометрическое 137  
   плутониево-урановых сплавах, фотометрическое 135  
   рудах  
     спектральное 169  
     фотометрическое 141, 146  
   стали, спектральное 176—178  
   титане и титановых сплавах  
     спектральное 176  
     фотометрическое 149, 152  
   урановых сплавах, спектральное 179, 180  
   уране и тории, фотометрическое 148  
   феррониобии, спектральное 176  
   фосфоритовом сплаве  
     рентгеноспектральное 192  
     спектральное 180  
   фосфоритах, фотометрическое 148
- цериевых сплавах, комплексометрическое 201
- Органические реагенты 129  
 Осаждение *Zr* и *Hf*  
   азоарсоновой кислотой 47  
   аминосалициловой кислотой 73  
   аминофениларсоновой кислотой 47  
   аммиаком 53  
   бензолсульфоновой кислотой 53, 64  
   бензофенилгидроксиламинном 58  
   нодатом 76  
   крезотиновой кислотой 73  
   купфером 57  
   меркаптобензотиазолом 75  
   миндальной кислотой 10, 46, 53, 64  
   нафтилгликолевой кислотой, 53, 68  
   оксихинолином и производными 11, 70  
   органическими основаниями 54  
   салициловой кислотой 54  
   селенистой кислотой 46  
   таннином 54  
   тартразином 68  
   тиогликолевой кислотой 74  
   тиомалоновой кислотой 75  
   тиосалициловой кислотой 74  
   тиояблочной кислотой 75  
   тропеолоном 0 76  
   уротропином 54  
   фениларсоновой кислотой 53, 62, 109  
   феноксисукусными кислотами 71  
   флавазином 68  
   флавиновой кислотой 75  
   фосфатом 59, 109  
   фталеиновой кислотой 46, 68  
   фумаровой кислотой 70  
   хинальдиновой кислотой 70  
   циклогексанолкарбоновой кислотой 67
- Отделение 81, 106  
   гафния от *U* и *Ti* 55  
   циркония от анионов 82  
   циркония от *Nb* 78—80  
   циркония от *Nb* и *Ta* 81  
   циркония от *Th* и *рез* 82
- Пептизация гидроокиси 30  
 Пероксиды 13  
 Песок речной, определение 172  
 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол 131, 156  
 1-(2-Пиродилазо)резорцин, определение  
   *Nb* в *Zr* 200  
   *Ta* в *Zr* 200
- Пирокатехиновый фиолетовый 130  
 обнаружение *Zr* 48  
 определение *Zr* фотометрическое 130, 147  
   в уране и тории 148

- в фосфоритах 148
- после экстракции 158
- Пиросульфаты K, Na
  - для сплавления 17, 18
  - растворение пиросульфатов Zr и Hf 18, 20
- Плутония нитрат, определение Zr 177, 178
- Полимеризация
  - мономеры, тримеры и тетрамеры 31
  - олящая и оксолящая 30
  - фактор 29
- Полиядерные соединения 28
- Полярнографические методы 160
- Почва, определение Zr 173
- Пурпургаллин 132, 153
- Пурпурин 50
- Радиоактивационное определение**
  - гафния в
    - алюминии 163
    - цирконии 164
  - циркония и гафния 162
    - в алюминии 163
    - в кремнии 163
    - в метеоритах 163
- Радиоактивный  $P^{32}$ , для определения Zr 161
- Радиометрические методы определения Zr 160
- Радиометрическое титрование 161
- Распределительно-хроматографическое экстрагирование, отделение Zr от Nb 102
- Zr от U 101
- Растворимые соли 15
- Растворы, определение Hf и Zr 177, 178, 180—183
- Растения, определение Zr 188
- Редкоземельные элементы, определение в Zr 208, 209
- Рений, определение в Zr 200
- Руды
  - бадделент 6, 10
  - определение Hf 174, 175, 191, 192
  - определение Zr 169—171, 173, 191, 192
  - разложение и переведение в раствор
    - бифторидом калия 20
    - карбонатами 18
    - кислотами 18
    - перекисью натрия 19
    - пиросульфатом 20
    - хлорированием 20
- Селен, определение Zr 189
- Селенистая кислота 46, 55, 109
- Сера, определение в Zr 20
- Серебро, определение в Zr 199
- Солохром темно-синий В 132
- Солохром фиолетовый 114
- Солохром черный AS, RN 132
- СПАДНС 113, 154
- Сплавление с
  - карбонатами щелочных металлов 18
  - перекисью натрия 19
  - щелочами 19
- Сплавы**
  - алюминиево-магниевого 142
  - висмут-урановые 176
  - жаропрочные 147
  - магниевого 150, 151, 178
  - медные 118, 191
  - никелевые 181
  - плутониево-урановые 135
  - плутониевые 137
  - титановые 152
  - урановые 179, 180
  - феррониобий 176
  - ферросиликат 18
  - ферроцирконий 18
  - фиссум 180
  - цериевые 200
- Сталь, определение Zr 176, 177, 188
- Стильбазо 130
- Сульфаты 16, 46
- Сульфобензолазопирокатехин 130
- 4-Сульфобензол-2-азохромотроповая кислота 50, 132
- Сульфонафтолазорезорцин 118
- Сульфосалициловая кислота, определение Fe в Zr 199
- Сульфобензилазохромотроповая кислота 131
- Сурьма, определение в Zr 199, 205
- Тантал, определение в Zr
  - спектральное 199
  - фотометрическое 199, 205
- Тартратные комплексы 38—40
- 2-Теноилтрифторацетон 50
- Термография 84
- Тиазол-азо-хромотроповая кислота 132
- Тиогликолевая кислота 199
- Тиомочевина 121, 199, 200
- Тиосульфат 45
- Титан, определение в Zr
  - спектральное 204—209
  - фотометрическое 199
- Титана двуокись, определение Zr 176
- Торий, определение в Zr 200
- Торон 131, 139
- 2,2,4-Триоксibenзол-5-сульфоная кислота 132
- Трифенилметановые красители 129
- Трифторацетилацетон 50

Углерод, определение в Zr 201  
Уран, определение в Zr 197  
Устойчивый серый RA 131, 155

о-Фенантролин, определение Fe в Zr 199

Фенилфлуорон 51, 130, 149  
Физические свойства Zr и Hf 6, 7  
Фитин 62  
Флаванол 131, 150  
Флотация при определении примесей в Zr 198  
Фосфаты 45, 108  
Фосфор, определение в Zr 201  
Фракционное разделение Zr и Hf 51, 93  
Фталаты 68  
Фтор, определение в Zr 201, 207  
Фтористоводородная кислота 46  
Фтороциркونات 20, 77  
2-Фуриллациетон 50  
2-Фурилтрифторацетон 50

Химические свойства Zr и Hf 8, 10, 20 сл.

Хинализарин 50  
Хлор, определение в Zr 201  
Хлоранилат натрия 198  
Хлораниловая кислота  
обнаружение Zr 50  
фотометрическое определение Zr 131, 137

Хлорирующие реагенты 10  
Хлорфосфазо III 197  
Хром, определение в Zr  
спектральное 204—209  
фотометрическое 200  
Хромазурол S 114, 131, 152  
Хроматографическое разделение 52, 94, 98—100

отделение  
алюминия 100  
гафния от тантала 103  
магния 100  
ниобия и тантала 103  
титана 100  
урана 104  
циркония и гафния от других элементов 97  
разделение Zr и Hf 97  
оксикислотами 95  
сульфокатионитом 95

Церий, определение в Zr 201

Циклогексанон 198, 199  
Цинк, определение в Zr  
комплексонометрическое 197  
спектральное 205, 209

Цирконий

активационное определение кислорода 212, 213  
аналитические спектральные линии 167

ацетаты 45  
водные растворы 20  
галогениды 15, 22, 23  
гидриды 9  
гидролиз 12, 25  
гидроокись 12  
двуокись 10, 11  
заряды ионов 41  
изотопы 6  
иодат 46  
иодидный 195  
карбонаты 15  
коллоиды 25, 31  
комплексобразование 33  
комплексы 35  
коррозионная стойкость 8  
магнийтермический 195  
манделаты 64, 65  
методы определения  
амперометрический 125  
гравиметрический 52  
кинетический 161  
комплексонометрический 109  
полярнографический 160  
радиоактивационный 162  
радиометрический 160  
спектральный 167  
титриметрический 107, 125  
фотометрический 128  
минералы 6  
нитраты 16  
обнаружение 44 сл.  
оксалаты 22, 34, 39  
оксихлорид 16  
оксоны 27  
определенные в Hf 175, 182  
осаждение 53 сл.  
отбор проб 196  
перцирконат 13  
полиядерные соединения 28, 32, 36  
получение 9  
применение 9  
примеси 8, 195  
растворимые соли 15  
сульфаты 16, 46  
тарtrato 38, 39, 40  
твердые растворы 9  
физические свойства 6, 7  
фосфаты 14, 45  
фталаты 68  
фтороциркونات 20, 77  
химические свойства 8, 10, 20 сл.  
хроматографическое отделение 94  
цирконат 12

- циркони́л-ионы 21, 22, 24
- цитраты 38—40
- экстракция 84
- Цирко́ний металличе́ский
  - отбор проб 196
  - растворение 17
- Цирко́н 5
- Цирко́нон, обнаружение Zr 50
- Цитратные комплексы 38—40, 98
  
- Чувствительность 129
- Чугун, определение Zr 177
  
- Экстракция 52, 84
  - алкилфосфатами 93
  - вольфрама и молибдена дитиоламилацетатом 95
  - роданидом 84
  - ди-*n*-бутилфосфатом 87
  - карбооксисоединениями 89—90
  - купферонатов 85
  - меди 84
  - ниобия и тантала метилизобутилкетонем 120
  - полинитрооксисоединениями 89
  - разделение Zr и Hf 92
  - теноилтрифторацетонем 88
  - трибутилфосфатом 86
  - три-*n*-октиламино́м 89
  - три-*n*-октилфосфиноксидом 89
- Электролиз
  - высоковольтный 52, 105
  - на ртутном катоде 106
- Электромиграция растворов Zr 21, 43
- Эрнхромцианин 113, 130
  
- Ядерные реакции 162, 163

## О Г Л А В Л Е Н И Е

От редколлегии . . . . .	3
Предисловие . . . . .	4
Введение . . . . .	5
<i>Глава I.</i> Аналитическая характеристика циркония и гафния . . . . .	10
Соединения циркония и гафния, имеющие значение в химическом анализе . . . . .	10
Переведение в раствор цирконийсодержащих анализируемых материалов . . . . .	17
Водные растворы соединений циркония и гафния . . . . .	20
<i>Глава II.</i> Методы обнаружения циркония и гафния . . . . .	44
<i>Глава III.</i> Отделение циркония и гафния от других элементов и гравиметрические методы их определения . . . . .	52
Методы осаждения . . . . .	52
Экстракционное разделение . . . . .	84
Методы хроматографического разделения . . . . .	94
Выделение щелочных металлов из двуокиси циркония высоковольтным электродиализом . . . . .	105
Отделение электролизом на ртутном катоде . . . . .	106
<i>Глава IV.</i> Титриметрические методы определения циркония и гафния . . . . .	107
Фторидный метод . . . . .	107
Иодатный метод . . . . .	108
Висмут-фосфатный метод . . . . .	108
Фосфатно-8-оксихинолиновый метод . . . . .	108
Селенитный метод . . . . .	109
Комплексометрические методы . . . . .	109
Другие титриметрические методы . . . . .	126
<i>Глава V.</i> Фотометрические методы определения циркония и гафния . . . . .	128
Ализариновый метод . . . . .	133
Азоарсонатный метод . . . . .	135
Хлоранлатный метод . . . . .	137
Определение циркония с применением арсеназо I . . . . .	138
Определение циркония с применением торона . . . . .	139
Определение циркония и гафния с применением арсеназо III . . . . .	140
Определение циркония и гафния ксилеполовым оранжевым . . . . .	144
Определение циркония пирокатехиновым фиолетовым . . . . .	147
Определение циркония фенолфлуороном . . . . .	149
Определение циркония другими реагентами . . . . .	150
<i>Глава VI.</i> Полярографические, радиометрические, кинетические и активационные методы определения циркония и гафния . . . . .	160
Полярографические методы . . . . .	160
Радиометрические методы . . . . .	160
Кинетические методы определения циркония . . . . .	161
Активационное определение циркония и гафния . . . . .	162

<i>Глава VII. Спектральные и рентгеноспектральные методы определения циркония и гафния . . . . .</i>	167
Определение циркония и гафния при возбуждении спектров в дуге	169
Определение циркония и гафния при возбуждении спектра в искровом разряде . . . . .	178
Спектральное определение гафния в цирконии . . . . .	183
Спектрохимические методы определения циркония и гафния . . . . .	188
Рентгеноспектральное определение циркония и гафния . . . . .	190
<i>Глава VIII. Методы определения примесей в цирконии и гафнии . . . . .</i>	195
Химические методы определения примесей . . . . .	195
Спектральные методы определения примесей . . . . .	202
Определение газообразующих элементов в цирконии и гафнии . . . . .	209
Литература . . . . .	214
Предметный указатель . . . . .	233

*Самуил Владимирович Елинсон,  
Карл Иванович Петров*

**Аналитическая химия циркония и гафния**

*Утверждено к печати*

*Институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР*

Редактор *А. И. Бусев*. Технический редактор *П. С. Кашина*

Темплан 1965 г. № 322. Сдано в набор 5/Х 1964 г. Подписано к печати 14/ХІІ 1964 г.

Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Печ. л. 15. Уч.-изд. л. 17,7. Тираж 3000 экз. Т-17459.

Изд. № 3215/04. Тип. зак. № 1236.

*Цена 1 р. 32 к.*

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

## ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
45	18 св.	$Zr^{2+}$	$Zr^{2+}$
73	5 сн.	Mo (IV)	Mo (VI)
91	5 сн.	Sn (V), Ta (IV)	Sn (IV), Ta (V)
147	25 сн.	40 мм	40 мл
152	7 св.	0,05 мкг	2 мкг
211	22 сн.	[43]	[431]

Аналитическая химия циркония и гафния

10255