

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

КОБАЛЬТ

Co

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

1/543.
2

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КОБАЛЬТА

И. В. Пятницкий



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. Тананаев, Ю. А. Черников*

— Редактор тома «Аналитическая химия кобальта»
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 излагаются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических целей. Методы как физические, так и физико-химические и химические излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализа 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 литературу, 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 монографий привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии «Аналитическая химия элементов» будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию, гафнию, кобальту, готовятся к печати монографии по аналитической химии никеля, бериллия, ниобия и тантала.

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы интерес к аналитической химии кобальта сильно возрос. Это обусловлено разнообразными новыми применениями кобальта и его соединений. Общеизвестно использование кобальта в качестве легирующего компонента специальных сплавов с высокой твердостью и термостойкостью. Многие соединения кобальта обладают высокой каталитической активностью и служат катализаторами синтеза различных химических соединений. Радиоактивные изотопы кобальта широко применяются в медицине. Ряд сложных органических соединений кобальта влияет на обмен веществ у растений и животных и т. п. Все это привело к необходимости разработать новые методы качественного обнаружения и количественного определения кобальта как основного компонента и примеси в технических и биологических материалах весьма разнообразного состава. Особое внимание в работах последних лет обращено на развитие методов определения «следов» кобальта. Для этого в настоящее время используются главным образом спектрофотометрические, кинетические и электрохимические методы анализа. Много исследований посвящено также синтезу новых органических реагентов для определения кобальта и изучению оптимальных условий их применения.

В монографии систематизирована и рассмотрена вся доступная литература по аналитической химии кобальта вплоть до 1963 г. Главное внимание уделено работам последних десятилетий, так как они отражают современный уровень развития аналитической химии и основаны в значительной степени на применении новых органических реагентов и новых физико-химических методов анализа. Была сделана также попытка критически оценить эффективность отдельных методик, пользуясь опубликованными в литературе данными сравнительных экспериментальных исследований. Тем не менее в ряде случаев такая

оценка сильно затруднена из-за отсутствия объективных химико-аналитических характеристик реагентов и методов.

Спектральные и рентгеноспектральные методы анализа в книге не рассматриваются.

Автор глубоко признателен профессору А. И. Бусеву за предоставление оттисков многих работ и весьма ценные критические замечания и советы, сделанные им при редактировании рукописи. Автор выражает свою искреннюю благодарность кандидату химических наук Т. Е. Гетьман за неоценимую помощь в подборе литературы и оформлении монографии.

Просьба к читателям сообщить свои критические замечания по адресу: Киев, Владимирская улица 60, Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко, кафедра аналитической химии.

И. В. Пятницкий

Глава I

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОБАЛЬТА. СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА, ИМЕЮЩИЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Общие замечания. Соединения кобальта применялись в глубокой древности в Египте и Китае для окрашивания в синий цвет фарфоровых и стеклянных изделий. Впервые кобальт в форме простого вещества был получен в 1742 г. Брандом, который также описал некоторые его физические и химические свойства.

Порядковый номер кобальта 27, его атомный вес по углеродной шкале 58,9332 [289]. Кобальт находится в первой триаде VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева и состоит из одного устойчивого изотопа с массовым числом 59. Искусственно получено большое число радиоактивных изотопов кобальта (табл. 1).

Наибольший практический интерес представляет радиоизотоп кобальта Co^{60} , который применяется в медицине, в аналитической химии, при изучении процессов осаждения и экстракции различных соединений кобальта и др.

Атомный радиус кобальта равен 1,15 Å, ионные радиусы двухвалентного кобальта — 0,82 Å (по Гольдшмидту) или 0,72 Å (по Паулингу), трехвалентного кобальта — 0,64 Å [289].

Содержание кобальта в земной коре составляет около 0,003% [289]. Однако большая часть кобальта сосредоточена в центральном ядре Земли, где преобладают элементы группы железа. В литосфере (земной коре) кобальта содержится в среднем около 0,003 вес. %. Кобальт находится в железных (около 0,6%) и каменных (0,08%) метеоритах. Ничтожные количества кобальта имеются в морской воде ($10^{-7}\%$) и в воде минеральных источников. Содержание кобальта в почвах СССР — в среднем около 0,001%, но наблюдаются значительные колебания в зависимости от характера почвы. По данным Янга [1523], содержание

Радиоактивные изотопы кобальта [283, 289]

Массовое число	Характер излучения	Период полураспада	Энергия излучения частиц, Мэв
54	β^+	0,2 сек.	$>7,4$
55	β^+ (~60%), Э.з. (~40%); γ	18 час.	1,5 (53,3%) 1,03 (39,5%) 0,53 (4,9%) 0,26 (2,3%)
56	β^+ (20%), γ ; Э.з. (80%)	77 сут.	1,5 (96%) 0,44 (4%)
57	Э.з.; γ	270 сут.	—
58 ^М	И.п.	9,2 часа	—
58	β^+ (15%); Э.з. (85%); γ	71 сут.	0,485
59	—	—	—
60 ^М	И.п. (99%); β^- (0,28%)	10,1 мин.	1,56
60	β^- ; γ	5,2 года	0,309
61	β^-	1,7 часа	1,22
62 ^М	И.п.; β^-	1,6 мин.	—
62	β^- ; γ	13,9 мин.	2,88 (75%) 0,88 (25%)

Обозначения: β^+ — позитрон; β^- — электрон; Э.з. — электронный захват орбитального электрона; И.п. — изомерное превращение (переход ядра из своего верхнего состояния в нижнее изомерное состояние); буква «М» у массового числа — метастабильное возбужденное состояние.

Кобальт в различных объектах колеблется в довольно широких пределах; так в горных породах оно составляет от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}\%$, в минералах — от 10^{-3} до 8%, в почвах до $10^{-3}\%$, в водах — от 10^{-2} до $1,4 \cdot 10^{-3}\%$, в метеоритах — от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1,6%.

Кобальт всегда содержится в организме животных и в растениях. Морские водоросли способны концентрировать кобальт из воды. Содержание кобальта в растениях и животных колеблется от 10^{-5} до $10^{-3}\%$. Кобальт влияет на обмен веществ и на активность ферментов. Витамин В₁₂ является кобальтоорганическим соединением.

Техническое применение кобальта до конца XIX — начала XX в. ограничивалось его высокой стоимостью и недостаточной изученностью свойств его сплавов. Главным образом он применялся в то время для производства очень прочных красок различного цвета.

Кобальт широко применяется в металлургии для производства специальных сталей и сплавов; он придает сталям высокую твер-

дость, термостойкость, кислотоупорность. Быстрорежущие стали содержат кобальт, а также хром и вольфрам. Состав некоторых твердых сплавов кобальта см. [97]. Жаропрочные сплавы на основе кобальта применяются для изготовления частей двигателей внутреннего сгорания, турбин, реактивных двигателей, атомноэнергетических установок и др. Кобальт входит в состав ряда магнитных сплавов [97]. Стали, легированные кобальтом, а также хромом, никелем, вольфрамом, молибденом, применяются в химическом машиностроении для изготовления аппаратуры, противостоящей действию кислот, щелочей и других химических веществ.

Кобальт и его соединения используются как катализаторы при различных химических процессах.

Характеристику важнейших кобальтсодержащих минералов см. [60, 97, 185, 362].

Мировые запасы кобальта составляют 800 тыс. т (в пересчете на металл). Главные рудные месторождения, содержащие около $\frac{2}{3}$ всех мировых запасов, находятся в Конго и в Замбии, кроме того, в Новой Каледонии, Канаде, США, Уганде, Бразилии, Марокко, Турции, Японии, Бирме, Швеции [212, 362].

В Советском Союзе месторождения кобальта имеются в Азербайджанской ССР (Дашкесанское месторождение), в Тувинской АССР, на Северном Урале, в Красноярском крае [60, 212].

Мировая выплавка металлического кобальта в 1956 г. достигла 14 500 т (без СССР) [212].

Разбавленные соляная и серная кислоты медленно растворяют металлический кобальт с образованием солей двухвалентного кобальта и выделением газообразного водорода. Разбавленная азотная кислота медленно окисляет кобальт, восстанавливаясь до азота, окиси и двуокиси азота, аммиака. Концентрированная азотная кислота действует значительно более энергично, однако дымящая азотная кислота пассивирует кобальт, вследствие чего растворение прекращается. Концентрированная уксусная и щавелевая кислоты только очень медленно растворяют металлический кобальт, а фтористоводородная кислота практически не действует.

Кобальт легко растворяется при обычной температуре в смеси соляной и азотной кислот. Едкие щелочи не действуют на кобальт при обычной температуре, однако реакция идет при температуре 500—600°C.

Кобальт расположен в ряду напряжений левее водорода. Величины нормальных потенциалов для $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^0$, найденных различными авторами, помещены в табл. 2

Измерены или вычислены также окислительные потенциалы для $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^0$ в щелочных и аммиачных растворах, а также в растворах, содержащих ионы сульфида и карбоната (табл. 3).

Таблица 2

Окислительные потенциалы $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^0$
(относительно нормального водородного электрода)

Потенциал, <i>v</i>	Литература	Потенциал, <i>v</i>	Литература
-0,153	[1137]	-0,283	[1271]
-0,298	[958]	-0,246	[973]
-0,292	[583]	-0,278	[808]
		-0,277	[824]

Таблица 3

Окислительно-восстановительные потенциалы $\text{Co (II)} - \text{Co}$
[198, 902]

(относительно нормального водородного электрода)

Реакция	Потенциал, <i>v</i>
$\text{Co(OH)}_2 + 2e = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73
$\text{Co(NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Co} + 6\text{NH}_3$ <small>в воде</small>	-0,42
$\text{CoS}_\alpha + 2e = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-0,90
$\text{CoS}_\beta + 2e = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-1,07
$\text{CoCO}_3 + 2e = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,64

Ионы трехвалентного кобальта обладают сильными окислительными свойствами и способны разлагать воду. Потенциал $\text{Co(III)} - \text{Co(II)}$ в 3 *M* азотной кислоте равен 1,842; в [972, 1150] недавно было получено [273] другое значение — 1,3 *v*, рассчитанное на основании величины произведения растворимости гидроксида трехвалентного кобальта ($L_p = 3 \cdot 10^{-41}$).

Потенциалы некоторых реакций, соответствующих валентному переходу $\text{Co(III)} - \text{Co(II)}$, приведены в табл. 4.

Потенциал для оксида четырехвалентного кобальта, образующегося в щелочном растворе при действии сильных окислителей, при переходе в гидроокись трехвалентного кобальта [$\text{CoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + e = \text{Co(OH)}_3 + \text{OH}^-$] равен 0,7 *v* [781].

Хорошо диссоциированные соли кобальта содержат в водных растворах гидратированные ионы двухвалентного кобальта розового цвета.

По повышению температуры кипения водных растворов солей кобальта было установлено [1244], что число молекул воды в гидратной оболочке иона кобальта равно 26. В этанольно-водных

Окислительно-восстановительные потенциалы Co(III) — Co(II) [198, 1163]
(относительно нормального водородного электрода)

Реакция	Потенциал, <i>e</i>
$\text{Co}(\text{OH})_3 + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,1
$\text{Co}(\text{Phen})_3\text{Cl}_3 + e = \text{Co}(\text{Phen})_3\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	0,37
$\text{Co}(\text{Dipy})_3\text{Cl}_3 + e = \text{Co}(\text{Dipy})_3\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	0,31
$\text{Co}(\text{Phen})_3(\text{ClO}_4)_3 + e = \text{Co}(\text{Phen})_3(\text{ClO}_4)_2 + \text{ClO}_4^-$	0,42
$\text{Co}(\text{Dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 + e = \text{Co}(\text{Dipy})_3(\text{ClO}_4)_2 + \text{ClO}_4^-$	0,37

[1163]

Примечание. *Phen* — фенантролин; *Dipy* — α, α' -дипиридил.

растворах хлорида кобальта, как показывает исследование их спектров поглощения, число молекул воды в смешанной этанольно-водной оболочке иона возрастает с увеличением концентрации соли; предельное число молекул воды после полного вытеснения молекул этанола из сольватной оболочки равно четырем [220]. Простые (не комплексные) ионы трехвалентного кобальта в водных растворах неустойчивы; они могут образоваться как промежуточная форма при окислении солей двухвалентного кобальта в слабокислых водных растворах сильными окислителями [285], как гипохлорит натрия, озон [182] и др., однако легко гидролизуют уже при pH 1,8—2,5 и вследствие этого сразу же осаждаются гидроокись трехвалентного кобальта. О скорости гидролиза комплексных ионов трехвалентного кобальта см. [1169].

Окислы и гидроокиси. Известны окислы и гидроокиси двух-, трех- и четырехвалентного кобальта.

Окислы и гидроокиси двухвалентного кобальта. Закись кобальта CoO образуется при окислении металлического кобальта парами воды при температуре красного каления, а также при нагревании карбонатов, сульфатов и гидроокиси двухвалентного кобальта в атмосфере инертного газа или в вакууме. Закись кобальта имеет серо-зеленый цвет с различными оттенками в зависимости от способа получения; цвет может изменяться от зеленого через коричневый и серый к черному. Закись кобальта устойчива при температуре выше 900—930°C [980]. Подвергнутый длительному высушиванию при 110°C осадок гидроокиси двухвалентного кобальта превращается в HCoO_2 [238]. Термограмма $\text{Co}(\text{OH})_2$ имеет четыре эндотермических эффекта с температурными границами 140—230, 270—310, 750—850 и 910—960°C соответственно. Предполагается, что при незначительном нагревании

происходит превращение $\text{Co}(\text{OH})_2$ в HCoO_2 , затем в Co_3O_4 ; при более высокой температуре Co_3O_4 превращается в CoO . Выше 920°C устойчива закись кобальта CoO — см. также [201].

Закись кобальта легко растворяется в соляной, серной, азотной и других сильных кислотах, труднее — в уксусной, щавелевой, винной, фтористоводородной кислотах с образованием соответствующих солей двухвалентного кобальта розового цвета.

Гидроокись двухвалентного кобальта образуется при добавлении раствора едкого натра или гидроокиси аммония к растворам солей двухвалентного кобальта. При обычной температуре, особенно без доступа воздуха, и при осаждении небольшим избытком раствора гидроокиси натрия сначала образуется осадок синего цвета. Синий осадок постепенно становится фиолетовым и, наконец, розовым. Это превращение осадка в устойчивую розовую форму ускоряется при нагревании. Рентгенографически установлены кристаллическая структура обеих модификаций и большая дисперсность синего осадка [851]. Синей модификации приписывают формулу основной соли $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ или гидратированной закиси кобальта $\text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; розовый осадок представляет гидроокись кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$. Последняя медленно окисляется кислородом воздуха, превращаясь в $\text{Co}(\text{OH})_3$ с изменением цвета из розового в бурый. Окисление ускоряется добавлением хлора, брома, перекиси водорода и других окислителей.

Осаждение гидрозакиси кобальта начинается при pH 7,8. Кобальт полностью осаждается при pH около 10 [760]. Однако данные различных авторов не всегда совпадают. Гиллебранд приводит на основании работ [63, 509] величину pH 6,8. По-видимому, расхождение объясняется различными условиями эксперимента. Было предложено [324] стандартизовать величины pH начала осаждения, относя их к начальной активности ионов металла в растворе, равной единице. В этом случае pH начала осаждения $\text{Co}(\text{OH})_2$ было найдено равным 6,8.

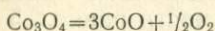
При титровании раствора хлорида кобальта растворами NaOH и Na_2CO_3 образуются гидроокиси и основные карбонаты [344], pH начала осаждения зависит от логарифма начальной концентрации кобальта и колеблется в пределах от 3,8 до 5,6.

Соли двухвалентного кобальта гидролизуются ступенчато, с промежуточным образованием ионов $\text{Co}(\text{OH})^+$. Для этого иона определена константа нестойкости $4 \cdot 10^{-5}$ [367, 557, 752]. Для реакции гидролиза $\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH}^+) + \text{H}^+$ также найдена соответствующая константа равновесия, равная 10^{-7} [1184]. Кислотная константа диссоциации $\text{Co}(\text{OH})_2 = \text{HCoO}_2^- + \text{H}^+$ равна $8 \cdot 10^{-20}$ [75].

Величины произведения растворимости $\text{Co}(\text{OH})_2$ приведены в табл. 5.

Другие данные см. [210, 254, 315, 141, 61].

Закись-окись кобальта Co_3O_4 . Она образуется при нагревании закиси кобальта CoO в интервале температур от 400 до 900°С и при сгорании пирофорного кобальта на воздухе. Она получается также при нагревании гидроокиси кобальта. Термографически установлено [238], что в интервале температур 120—190°С из $\text{Co}(\text{OH})_3$ сначала образуется HCoO_2 , которое при 240—300°С превращается в Co_3O_4 . Последний окисел устойчив при температуре от 300 до 770°С, а при дальнейшем повышении температуры (770—920°С) протекает термическая диссоциация



Закись-окись кобальта легко восстанавливается в токе водорода уже при 300—350°С до CoO , а затем до металлического кобальта. Восстановление до металла можно также провести нагреванием с углем, окисью углерода и др. [201].

Закись-окись Co_3O_4 медленно растворяется в кислотах с образованием солей двухвалентного кобальта и выделением свободного кислорода. Растворение в соляной кислоте сопровождается выделением хлора.

Окись Co_2O_3 и *гидроокись трехвалентного кобальта* $\text{Co}(\text{OH})_3$. Окись кобальта Co_2O_3 представляет собой коричневый или темно-коричневый порошок. В литературе высказывались сомнения по поводу ее существования в безводном состоянии [851, 1008, 1136]. Известны гидраты $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, образующиеся во влажном воздухе. По термографическим данным, гидрат $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или HCoO_2) существует до температуры около 240°С; выше этой температуры начинается диссоциация и переход в окисел Co_3O_4 .

Гидроокись кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$ бурого цвета образуется при окислении солей двухвалентного кобальта в щелочном растворе хлором, бромом, гипохлоритом, хлоратом или персульфатом натрия или другими окислителями. Полученные гидраты нередко содержат больше кислорода, чем это соответствует формуле Co_2O_3 [846]. Состав гидроокиси лучше всего выражается формулой $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При высушивании над серной кислотой или нагревании вода постепенно теряется и получают гидраты с более низким содержанием воды, например $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осадки $\text{Co}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, осажденные гипохлоритом из хлоридных или сульфатных растворов, не имеют кристаллической структуры [286], а представляют гели. Препарат $\text{Co}(\text{OH})_3$, высушенный при 110°С, также рентгеноаморфен. После нагревания до 200°С обнаруживается кристаллическое строение, характерное для гидрата $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 5

Произведение растворимости $\text{Co}(\text{OH})_2$

L_p	$-\lg L_p$	Литература
$1,3 \cdot 10^{-15}$	14,89	[151]
$2,5 \cdot 10^{-12}$	11,60	[145]
$2,5 \cdot 10^{-16}$	15,60	[751]

Окись или гидроокись трехвалентного кобальта растворяется в кислотах с образованием солей двухвалентного кобальта и выделением кислорода.

Простые ионы трехвалентного кобальта в водных растворах неустойчивы, они легко восстанавливаются до ионов двухвалентного кобальта.

Гидроокись трехвалентного кобальта начинает выделяться при действии щелочи и окислителя на раствор соли двухвалентного кобальта при рН около 6; полное осаждение происходит при рН 8—10. Растворимость осадка в горячей воде составляет $3,2 \cdot 10^{-4}$ мг/л [390]. Произведение растворимости равно $2,5 \cdot 10^{-43}$ [155]; по другим данным [286], на основании термодинамических расчетов для произведения растворимости $\text{Co}(\text{OH})_3$ получены величины: $3,2 \cdot 10^{-45}$ при 19°C и $3,2 \cdot 10^{-44}$ при 81°C . Дается также величина $1 \cdot 10^{-43}$ [198]. С применением радиоактивных изотопов кобальта найденная растворимость гидроокиси кобальта составляет $5,6 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Окись четырехвалентного кобальта CoO_2 . Этот окисел частично образуется при получении Co_2O_3 [852, 1065]. Он неустойчив, легко разлагается с выделением кислорода.

Сульфиды. Для аналитической химии важны сульфиды двухвалентного кобальта CoS , образующиеся при действии сульфида аммония (или сероводорода) на водные растворы солей кобальта. При прямом соединении элементов при высоких температурах можно также получить сульфид Co_5S_4 и др. [254]. В природе встречается минерал линнеит Co_3S_4 , который также можно получить искусственно [883].

Сульфид кобальта CoS черного цвета выделяется пропусканием сероводорода в нейтральные воды растворов солей кобальта, содержащие ацетат натрия (рН 3,5—4,8), или добавлением раствора сульфида аммония к слабощелочным водным растворам солей кобальта. Сероводород позволяет отделять кобальт от марганца и магния. Сульфид кобальта окисляется кислородом воздуха при температуре около 700°C и диссоциирует при 1100°C . Кобальт осаждался в виде сульфида для его количественного определения; последний восстанавливали до металла, который затем взвешивали [1493].

Известны две модификации сульфида кобальта, отличающиеся своей растворимостью [1070]. Свежеосажденный сульфид кобальта (α -модификация) легко растворим в разбавленных минеральных кислотах. Однако после непродолжительного стояния более растворимая α -модификация переходит в менее растворимую β -модификацию, нерастворимую в уксусной кислоте и очень трудно растворимую в разбавленной соляной кислоте. Для растворения CoS можно применять азотную кислоту или ее смесь с соляной кислотой. Осадок растворяется в соляной и уксусной кислотах в присутствии перекиси водорода [940].

Данные о растворимости обеих модификаций сульфида кобальта приведены в табл. 6. Растворимость сульфида кобальта в воде по измерениям электропроводности насыщенного раствора равна $4,16 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л [1468].

Таблица 6

Произведение растворимости сульфида кобальта

L_p		Литература
CoS_α	CoS_β	
$5,0 \cdot 10^{-22}$	$1,5 \cdot 10^{-26}$	[198, 517]
$3,1 \cdot 10^{-23}$	$1,9 \cdot 10^{-27}$	[138, 1062, 1105]

Состав осадка зависит от условий его получения [1070].

Имеются также некоторые другие данные [61, 141, 155, 210].

Сульфат CoSO_4 и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Безводный сульфат кобальта используется как весовая форма при определении кобальта. Известны гексагональная и октаэдрическая модификации. Безводный сульфат кобальта гигроскопичен. Растворимость сульфата кобальта повышается с увеличением температуры:

Температура, °С . . .	0	15	25	50	70	90	100
Растворимость, % . .	20,3	24,2	27,2	33,8	38,2	43,0	45,3

Из водных растворов кристаллизуются гидраты сульфата кобальта различного состава. Наиболее устойчивы гепта-, гекса- и моногидрат. Семиводная соль устойчива при низкой температуре, при $43,3^\circ\text{C}$ она превращается в шестиводную, при 100°C — в моногидрат. Кристаллогидраты сульфата кобальта, в частности $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, мало пригодны для гравиметрического определения кобальта [729]. По данным [661], первоначальная соль содержит 8,5 молекулы кристаллизационной воды.

Для гравиметрического определения кобальта обычно используется безводная соль CoSO_4 розового цвета, которая получается при нагревании гидратов CoSO_4 до $300\text{—}420^\circ\text{C}$. По вопросу о температурных границах существования безводной соли имеется большая литература. По данным [1062], такими границами являются температура от 440 до 900°C . Некоторые авторы [1490] считают максимально доступной температурой, при которой еще не происходит разложения сульфата, 550°C ; в противоположность этому другие авторы [1515] считают, что прокаливание при $400\text{—}550^\circ\text{C}$ всегда дает продукт, содержащий или следы воды, или недостаточное по сравнению с стехиометрическим количеством SO_3 . При термогравиметрическом исследовании [661] оказалось, что частичная диссоциация сульфата кобальта имеет место в области температур от 350 до 820°C . В других источниках

указывается [1160, 1268], что заметное разложение начинается при 708°С. Температура начала разложения зависит от присутствия различных примесей; они снижают температуру начала разложения примерно до 600°С. Наиболее надежные результаты получаются, если прокалить сульфат кобальта при температуре 550°С [1496].

Сульфат кобальта в водном растворе диссоциирован умеренно; константа нестойкости CoSO_4 , определенная методом электропроводности, оказалась равной $3,4 \cdot 10^{-3}$ (рН 2,47) [619].

Спектры поглощения растворов сульфатов кобальта исследовались в видимой (максимум поглощения при 510 мкм) [1156, 1344] и в ближней инфракрасной областях в интервале длин волн от 1000 до 1380 мкм [1035].

Об экстракции сульфата кобальта алкилфосфатами и спиртами см. [1272].

Тиосульфат CoS_2O_3 [54, 401]. В водных растворах он мало диссоциирован. В области концентраций от 0,01 до 0,1 моль/л существует комплексная молекула CoS_2O_3 , константа устойчивости которой равна $2,3 \cdot 10^{-1}$ при ионной силе 0,3 и $0,9 \cdot 10^{-2}$ при нулевой ионной силе. При более высоких концентрациях соли в растворе образуются тиосульфатные комплексы другого состава. Было высказано предположение [54], что синяя окраска тиосульфатных растворов кобальта связана не с образованием комплексных соединений, а является результатом дегидратации аквакомплексов кобальта.

Пирофосфаты, арсенаты, карбонаты [64, 347, 1431, 1432]. В водных растворах установлено потенциометрическим и спектрофотометрическим методами существование комплексного аниона $\text{CoP}_2\text{O}_7^{2-}$ с константой нестойкости $1 \cdot 10^{-4}$; максимум поглощения света комплексом лежит при 425 мкм. Кондуктометрический метод указывает также на образование более сложного комплекса $\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$. Кроме того, изучены полифосфатные комплексы кобальта [926].

Произведение растворимости арсенита кобальта составляет $2,2 \cdot 10^{-20}$ [347], карбоната кобальта — $1,45 \cdot 10^{-13}$ [138].

Галогениды. Безводный хлорид кобальта представляет собой кристаллы синего цвета, шестиводный гидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ окрашен в темно-розовый цвет. При обезвоживании последнего соединения можно получить одноводный аморфный гидрат $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фиолетового цвета. Безводный хлорид кобальта гигроскопичен и хорошо растворим в воде; растворимость соли при 0°С составляет 30,3%, при 25°С — 36,7%, а при 100°С — 51,5%. Безводный бромид кобальта CoBr_2 представляет собой кристаллы зеленого цвета, очень гигроскопичные и хорошо растворимые в воде; при 60°С растворимость равна 66,7%. Известны дигидрат и гексагидрат бромиды кобальта. Иодид кобальта CoI_2 черно-зеленого цвета также хорошо растворим (159 г

10252 17046

в 100 г воды при 9° С и 420 г в 100 г воды при 100° С), кристаллизуется с двумя или шестью молекулами воды. Фторид кобальта известен в виде безводной соли CoF_2 , а также в виде ди-, три- и тетрагидрата. Получена, кроме того, кислая соль $\text{CoF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворимость фторида кобальта невелика (1,36% при 28° С) [254]. Термическая устойчивость бромида и хлорида кобальта изучена [361].

Хлорид кобальта хорошо растворим в этиловом и метиловом спиртах [196], диэтиловом эфире, ацетоне и других органических растворителях с образованием окрашенных в синий цвет растворов. Максимум растворимости хлорида кобальта в водно-метанольных растворах (49,5 г на 100 г раствора) наблюдается при 63,4% спирта [281]. Бромид кобальта мало растворим в этиловом и метиловом спиртах (около 1,5%) и в диэтиловом эфире. При извлечении кобальта из 1 М раствора бромистоводородной кислоты диэтиловым эфиром в неводную фазу переходит всего 0,01% кобальта, а при экстракции из 6 М раствора этой же кислоты — 0,08%. Метилизобутилкетон также экстрагирует бромид кобальта мало [472]. Иодид кобальта также заметно не извлекается диэтиловым эфиром из 7 М раствора по иодистоводородной кислоте [920]. Фторид кобальта немного экстрагируется диэтиловым эфиром из 20 М раствора по фтористоводородной кислоте; процент извлечения при равных объемах водной и неводной фаз составляет 1,7% [474].

Хлориды кобальта при растворении в воде образуют растворы розового цвета; однако при введении раствора соляной кислоты или различных органических растворителей розовая окраска переходит в синюю или голубую. Предложены различные теории, объясняющие эти переходы окраски [269, 804]: В настоящее время синюю окраску солянокислых растворов кобальта связывают с образованием комплексных анионов CoCl_3^- и CoCl_4^{2-} . Эта точка зрения подтверждается, в частности, тем, что при электролизе солянокислых растворов кобальта последний передвигается к аноду [638]. Кривая светопоглощения хлоридного комплекса кобальта имеет максимум при 660—670 мк, причем положение максимума зависит от концентрации HCl . При прибавлении HCl к водному раствору перхлората или сульфата кобальта максимум светопоглощения сдвигается от 510 мк (аквион кобальта) в более длинноволновую область и в 4—5 N HCl наблюдаются три максимума при 625, 660 и 685 мк [1514]. При дальнейшем увеличении концентрации HCl появляется еще один максимум при 395 мк. При детальном исследовании спектров поглощения водных растворов хлорида кобальта в области длин волн от 220 до 1800 мк было показано [24, 25], что в 0—4 М растворах HCl преобладает гидратированный ион $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, а при большей концентрации HCl образуются ионы CoCl_4^{2-} , содержание которых увеличивается с дальнейшим повышением



концентрации HCl . Переход от акваионов к комплексу CoCl_4^{2-} осуществляется ступенчато; комплексная группа CoCl_4^{2-} поглощает свет наиболее интенсивно ($\lambda_{\text{макс}} = 660 \text{ мкм}$) [50].

В неводных растворах или смешанных растворителях оптические свойства хлоридных комплексов кобальта отличаются от этих свойств в водных или солянокислых растворах. Спектрофотометрическое исследование водно-метанольных растворов хлорида кобальта показало, что они имеют два максимума поглощения — при 605 и 495 мкм . Эти максимумы отвечают синей и красной сольватной формам хлорида кобальта, причем с увеличением концентрации спирта количество синей формы в растворе возрастает [281]. Температурная зависимость светопоглощения хлорида (и других галогенидов) кобальта была изучена в работе [57].

Хлорид двухвалентного кобальта частично экстрагируется 2-октанолом из растворов в 4,5 M HCl , процент извлечения при этих условиях составляет 9,1% [749]. При спектрофотометрическом исследовании систем хлорид кобальта — хлорид лития — вода — октанол показано [436], что в растворах существует равновесие между комплексными группами CoCl^+ , CoCl_2 , CoCl_3^- и CoCl_4^{2-} .

Об экстракции метилдиоктиламином и трибензиламином см. [1020].

Исследовалось комплексообразование ионов кобальта с галогенид-ионами в различных неводных растворителях [52, 53, 139, 352, 360, 469, 899, 900]. Константы нестойкости комплексных групп CoCl^+ и CoBr^+ в изобутиловом спирте [352] оказались равными $0,9 \cdot 10^{-3}$ и $0,9 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Прочность галогенидных комплексов кобальта в изобутиловом спирте и в ацетоне убывает в ряду $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{J}^-$ [53]. При изучении влияния малых количеств воды на диссоциацию галогенидных комплексов кобальта в различных органических растворителях установлено, что способность связывать воду убывает в последовательности: ацетон, ацетонитрил, изопропиловый спирт, этилацетат, изобутиловый, *n*-бутиловый, изоамиловый и *n*-амиловый спирты [874]. По уменьшению оптической плотности неводных растворов галогенидов кобальта в присутствии воды можно определять последнюю в органических растворителях [52].

Изучалась экстрагируемость бромидных комплексов кобальта и других элементов метилэтилкетонном и метилизобутилкетонном [612].

Спектрофотометрически показано [701] образование комплексов CoX_2 , CoX_3^- , CoX_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) в ацетоне. Они характеризуются следующими величинами констант устойчивости:

	Cl-	Br-	I-
$\frac{[\text{CoX}_2]}{[\text{Co}^{2+}][\text{X}^-]^2}$	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$\geq 10^9$
$\frac{[\text{CoX}_3^-]}{[\text{CoX}_2][\text{X}^-]}$	$> 10^5$	$> 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$
$\frac{[\text{CoX}_4^{2-}]}{[\text{CoX}_3^-][\text{X}^-]}$	$5,4 \cdot 10^2$	42	16

Приведены величины молярных коэффициентов погашения при максимумах кривых светопоглощения.

В ацетоновых растворах существуют следующие бромидные комплексы [360] (в скобках указаны максимумы поглощения): Li_4CoBr_6 (720 мк), $\text{Li}_2\text{CoBr}_4 \cdot 2\text{Ac}$ (700 мк), $\text{CoBr}_4 \cdot 4\text{Ac}^{2-}$ (640 мк), $\text{CoBr} \cdot 5\text{Ac}^+$ (580 мк) [$\text{Ac} = \text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$].

Растворы хлорида кобальта в ацетоне и в бутиловом спирте исследовались также в других работах [139, 369, 899, 900]. О светопоглощении растворов хлорида кобальта в этиловом и метиловом спиртах, ацетоне и метилэтилкетонах в области от 230 до 2000 мк см. [26, 250].

Роданиды. Роданид кобальта $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, описанный Розенгеймом [1238], представляет собой фиолетовые, а в проходящем свете красноватые кристаллы, хорошо растворимые в воде сначала с синим, а потом с розовым окрашиванием. Известны также соединения состава $\text{K}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Они хорошо растворимы в воде, причем концентрированные растворы окрашены в синий цвет, а разбавленные — в розовый [1238]. В метаноле, этаноле, амиловом спирте, смеси амилового спирта с эфиром, ацетоне, пропиловом, каприловом и бензиловом спиртах, валериановом и салициловом альдегидах, ацетилацетоне и ацетофеноне, эфирах муравьиной, уксусной, масляной и щавелевой кислот, нитробензоле, ацето- и бензонитриле, циангидрине тетрароданиды кобальта легко растворяются, причем растворы во всех указанных растворителях окрашены в синий цвет и имеют одинаковые спектры поглощения [1525].

Для аналитической химии представляют интерес комплексные роданиды кобальта синего цвета, образующиеся в неводных растворителях. В водных растворах эти комплексы распадаются. Прочность комплексов характеризуется следующими цифрами (табл. 7).

Для константы нестойкости комплекса $\text{Co}(\text{SCN})^+$ [371] приводится еще другая величина, равная 0,061 при нулевой ионной силе раствора. В другой работе спектрофотометрическим методом было найдено [1302], что константа образования $\text{Co}(\text{SCN})^+$ при ионной силе 1 и pH 3 равна $10,09 \pm 0,12$.

Константы нестойкости роданидных комплексов кобальта [984]

Ион	K	pK	K	pK
$\text{Co}(\text{SCN})^+$	1,08	-0,04	1,08	-0,04
$\text{Co}(\text{SCN})_2$	4,6	-0,66	5,0	-0,70
$\text{Co}(\text{SCN})_3^-$	0,2	0,70	1,0	0,00
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2,30	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00

Примечание. В этой и последующей таблицах констант числа первой колонки обозначают константы ступенчатой диссоциации комплексных ионов с отщеплением одного адденда, а числа последующей колонки — общие константы диссоциации комплексов.

Более подробно исследовались ацетоновые и водно-ацетоновые растворы роданидов кобальта [48]. В ацетоновых растворах при избытке ионов кобальта образуются слабоокрашенные катионные комплексы $\text{Co}(\text{SCN})^+$ с максимумом поглощения при 530 мкм. При увеличении концентрации роданида начинают преобладать более сложные комплексные группы $\text{Co}(\text{SCN})_2$, $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$ и $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ с максимумами поглощения света соответственно при 570, 620 и 620 мкм [42]. Интенсивность окраски роданидных комплексов кобальта сильно зависит от концентрации ацетона и роданида аммония в растворе. На рис. 1

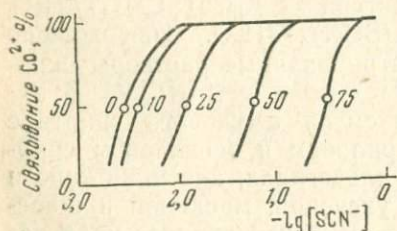


Рис. 1. Влияние ацетона на диссоциацию роданидного комплекса кобальта

растворителе [43]. В растворе, содержащем 25% ацетона (75% воды), полное связывание кобальта в окрашенный роданидный комплекс достигается приблизительно при 0,1 M концентрации свободного роданида; в то же время в 75%-ном ацетоновом растворе для полного связывания кобальта достаточна только 0,01 M концентрация роданида.

Молярный коэффициент погашения растворов роданидного комплекса кобальта в 50%-ном ацетоне и при 1 M концентрации роданида составляет приблизительно 28 000, а при 0,1 M

около 12 000 [48]. Константа нестойкости роданидного комплекса кобальта в 50%-ном ацетоне, соответствующая диссоциации по схеме $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-} = \text{Co}(\text{SCN})^+ + 3\text{SCN}^-$, равна $1,5 \cdot 10^{-4}$ [44], а по схеме $\text{CoSCN}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{SCN}^-$ $2,9 \cdot 10^{-2}$ [157]; установлены также величины соответствующих констант в 40-, 60- и 100%-ном ацетоне.

При исследовании констант диссоциации роданидных комплексов кобальта в растворах ацетона, диоксана, этанола, муравьиной и уксусной кислот [43] при их различной концентрации установлено, что все эти растворители сильно уменьшают диссоциацию комплекса, причем наименьшая величина константы найдена в ацетоне. При 50%-ной концентрации перечисленных растворителей в воде pK комплексов имеют соответственно такие значения: 1,6; 1,6; 1,5; 1,0 и 1,4.

Равновесия в растворах роданидных комплексов рассмотрены также в работах [41, 990].

Роданидные комплексы кобальта экстрагируются из водных растворов многими органическими растворителями. Пиридина-ты роданидов кобальта легко извлекаются хлороформом [1087]. Роданид кобальта экстрагируется диэтиловым эфиром из солянокислых растворов в следующих количествах [473]:

Концентрация роданида	1	2	3	5	7
Извлечение, %	3,6	37,7	58,2	74,9	75,2

Экстракция различными растворителями характеризуется следующими данными [513] (табл. 8).

Таблица 8

Распределение кобальта между водными растворами хлорной кислоты и роданида натрия и различными органическими растворителями

(0,04 M Co^{2+} , 0,5 M H^+ , ионная сила —1,5)

Растворитель	Коэффициент распределения		
	0,080 M SCN^-	0,160 M SCN^-	0,240 M SCN^-
Метилизоамилкетон . . .	0,218	1,78	5,85
Метил-н-амилкетон . . .	0,241	1,52	5,02
Диизобутилкетон	0,300	0,352	0,411
Метил-н-пропилкетон . .	8,63	37,1	98,1
Метилизопропилкетон . .	12,6	45,4	122
Метилизобутилкетон . . .	0,3	4,5	15,8
Диизопропилкетон	0,327	0,468	1,48
Циклогексанон	118	153	26,3
н-Гексанол	2,0	3,8	5,71
Каприловый спирт	0,203	0,673	1,75

Коэффициент распределения возрастает с увеличением концентрации водородных ионов.

Коэффициент распределения при экстрагировании роданида кобальта бутилацетатом равен 1,38 и 31,6 для концентраций роданида аммония 2 и 8 *N* соответственно [199]. При 16° С *n*-гексан, *n*-бутиловый эфир и β, β' -дихлорэтиловый эфир не экстрагируют кобальт совсем.

Молярные коэффициенты погашения растворов роданидов кобальта в некоторых неводных растворителях и их смесях приведены в табл. 9.

Таблица 9

Молярные коэффициенты погашения растворов роданидов кобальта [855]

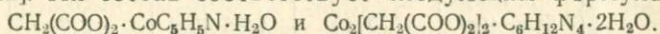
Растворитель	<i>E</i> при 620 м.мк	<i>E</i> при 320 м.мк
Изоамиловый спирт	1391	6507
Этилацетат	2034	—
Смесь этилацетата с изоамиловым спиртом (5:1)	3937	21337
Смесь этилацетата с <i>n</i> -бутиловым спиртом (5:1)	4303	23577
Смесь этилового эфира с изоамиловым спиртом (1:3)	2358	13910
Смесь ацетона с изоамиловым спиртом (1:3)	2841	—

Оптимальные пределы рН экстракции указанными растворителями составляют от 1 до 4,2.

Селеноцианатные комплексы кобальта изучены в работе [311].

Для фотометрического определения кобальта имеют значение хорошо экстрагирующиеся неводными растворителями соли тетрароданида кобальта с ароматическими и жирными аминами или другими органическими соединениями общей формулы $A_2Co(SCN)_4$, где *A* — органический катион больших размеров. Соли тетрароданида кобальта с тетрафениларсонием $(C_6H_5)_4As^+$, трифенилметиларсонием, тетрафенилфосфонием, три-*n*-бутиламином, карбазолином, 4-*N*-пиперидил-2-метил-1-фенилбутенон-2-амином изучены в ряде работ [106, 304, 383, 669, 757, 1014, 1311, 1482, 1527, 1528]. Их применение для экстракционно-фотометрического определения кобальта описано на стр. 156. Аналогичные соединения образуются с антипирином [1376], диантипирилметаном и его производными [287], нитроном [36, 37, 307]. Подробное исследование свойств солей тет-

роданида кобальта с пиридином, хинолином, пирамидоном, антипирином и диантипирилметаном проведено в работе [51]. Все эти соединения хорошо экстрагируются хлороформом; измерены спектры поглощения хлороформных экстрактов комплексов и установлены их молярные коэффициенты светопоглощения. Было показано, что комплексы представляют соединения двух типов: $[\text{CoA}_n](\text{SCN})_m$ (тип А) и $(\text{AH})_n[\text{Co}(\text{SCN})_m]$ (тип В). При рН 5—6 образуются комплексы типа А; наиболее полно эти комплексы образуют более сильные основания — пиридин, хинолин и пиримидон. Более слабые основания — антипирин и диантипирилметан — лучше образуют соединения типа В, причем реакция идет в сильно кислой среде. Спектрофотометрическое исследование комплексов кобальта с роданидом и диантипирилметаном выполнено в работе [308], а аналогичных комплексов с антипирином — в работе [1377]. Исследованы комплексы малоната кобальта с пиридином и уротропином [342]. Их состав соответствует следующим формулам:



Изучались нитратные комплексы кобальта с диантипирилметаном в ацетоновых растворах [309].

Многие упомянутые выше и другие соединения аналогичного типа применяются для обнаружения кобальта (стр. 50).

Тетрароданомеркуриат $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$. Он используется для обнаружения и количественного определения кобальта. Была изучена растворимость этой соли в растворах различных электролитов и установлена величина произведения активности $1,5 \cdot 10^{-6}$ [172]. Растворимость соли составляет $4,8 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л [49] (там же см. о соосаждении кобальта с $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$).

Гексанитрокобальтиаты. Гексанитрокобальтиаты калия, таллия, серебра, а также двойные соли этих катионов мало растворимы в воде. На осаждении $\text{M}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (где М — калий, таллий и др.) основаны методы отделения кобальта от большого числа элементов (см. стр. 68), а также некоторые титриметрические и фотометрические методы определения кобальта.

Состав смешанных нитрокобальтиатов калия, рубидия, цезия, таллия, серебра зависит от концентрации этих ионов в растворе, рН среды и продолжительности действия реагентов. Наиболее постоянный состав имеют $\text{K}_2\text{AgCo}(\text{NO}_2)_6$ и $\text{Tl}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, образующиеся независимо от концентрации ионов калия и таллия [163, 173]. Растворимость $\text{NaK}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ равна 0,7 г/л; приблизительная величина произведения растворимости составляет $2,2 \cdot 10^{-11}$ [198, 372].

О реакциях изотопного обмена между свободными и комплексно связанными ионами кобальта см. [423].

Соединения с аммиаком и органическими аминами. Комплексы этого типа используются при фотометрическом и полярографическом определениях кобальта, а также при маскировке. Константы нестойкости аммиакатов и аминатов кобальта приведены в табл. 10.

Таблица 10

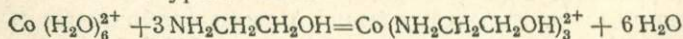
Константы нестойкости комплексов кобальта с аммиаком и этилендиамином

Ион	K	pK	K	pK	Литература
$\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$	2,11	$7,75 \cdot 10^{-3}$	2,11	[68]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	1,63	$1,81 \cdot 10^{-4}$	3,74	[68]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$8,90 \cdot 10^{-2}$	1,05	$1,62 \cdot 10^{-5}$	4,79	[68]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	0,76	$2,80 \cdot 10^{-6}$	5,55	[68]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	0,18	$1,85 \cdot 10^{-6}$	5,73	[68]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	4,2	-0,62	$7,75 \cdot 10^{-6}$	5,11	[68]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	—	—	$3,1 \cdot 10^{-33}$	32,51	[68]
$\text{Co}(\text{En})^{2+}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	5,89	$1,29 \cdot 10^{-6}$	5,89	[68]
$\text{Co}(\text{En})_2^{2+}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	4,88	$1,91 \cdot 10^{-11}$	10,72	[68]
$\text{Co}(\text{En})_3^{2+}$	$7,95 \cdot 10^{-4}$	3,10	$1,52 \cdot 10^{-14}$	13,82	[68]
$\text{Co}(\text{En})_3^{3+}$	—	—	$2,04 \cdot 10^{-49}$	48,69	[68]
$\text{Co}(\text{Deta})^{2+}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$	8,1	$8,00 \cdot 10^{-9}$	8,1	[879]
$\text{Co}(\text{Deta})_2^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,0	$8,00 \cdot 10^{-15}$	14,1	[1210]

Примечание. *Deta* — диэтилентриамин $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$.

Константы нестойкости комплексов двухвалентного кобальта с 1,2,3-триаминопропаном, триаминотриэтиламино, триэтилететрамино состава CoA , где А — амин, соответственно равны $1,6 \cdot 10^{-7}$ [1287], $1,58 \cdot 10^{-13}$ [1210] и $1 \cdot 10^{-11}$ [1287].

Известны пиридинатные комплексы кобальта CoPy^{2+} , CoPy_2^{2+} и CoPy_3^{2+} [3]. Для первых двух комплексов константы нестойкости равны соответственно 0,043 и 0,14. Для комплексов кобальта с пиридином и пиперидином в ацетоновых растворах найдены величины $3,9 \cdot 10^{-9}$ и $2,3 \cdot 10^{-9}$ соответственно [107]. Для реакции комплексообразования с моноэтаноломином в соответствии с уравнением



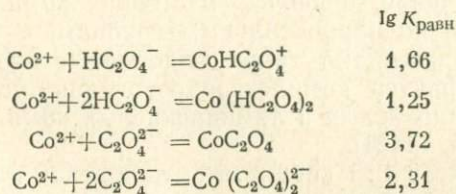
найдена константа равновесия, равная $4,9 \cdot 10^{-11}$ [23].

Исследованы также комплексные соединения двухвалентного кобальта с гидразином и гидразинкарбоновой кислотой [87], тетраэтиленпентамином [878], пиридингидразином и др. [1368], трехвалентного кобальта с 1,10-фенантролином [2, 251, 1453].

Соединения с органическими кислотами и спиртами. Комплексы с органическими кислотами имеют значение для фотометрических, полярографических, гравиметрических, титриметрических методов определения кобальта, а также для маскировки.

Ацетатные комплексы. Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами был установлен состав ацетатных комплексов кобальта в растворах; при различных концентрациях реагирующих компонентов было доказано существование ионов $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})^+$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$ [1173]. Константы диссоциации комплексов $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ были найдены соответственно равными $2,6 \cdot 10^{-1}$ и $3,02 \cdot 10^{-2}$ [1316]; по данным других авторов, константа образования комплекса $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ 2,1 [1400] или 0,91 [989].

Оксалатные, малонатные и сукцинатные комплексы. В растворе образуются оксалатные комплексы двухвалентного кобальта следующего состава [379]: $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ и $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$; для трехвалентного кобальта доказано существование $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ и $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$. Для взаимодействия ионов двухвалентного кобальта с одно- и двухзарядными анионами щавелевой кислоты были найдены константы равновесия [1281]:



Аналогичное равновесие с участием малоновой кислоты характеризуется такой константой равновесия [1386]:

$$K = \frac{[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Co}][\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}][\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4]} = 3,5 \cdot 10^{-8}.$$

Константы нестойкости комплексов приведены в табл. 11 [370, 470, 1089, 1367].

Для комплекса малоновой кислоты 1:1 приводится также значение логарифма константы образования, равное 2,85 [989], а для комплекса щавелевой кислоты $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значение константы нестойкости, равное $1,96 \cdot 10^{-6}$ [112]. О составе и

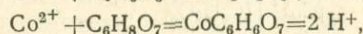
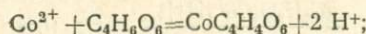
Константы нестойкости оксалатных, малонатных, сукцинатных и фталатных комплексов кобальта

Комплекс	K	pK	K	pK	Литература
CoC_2O_4	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70	[1089]
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	2,41	$7,8 \cdot 10^{-8}$	7,11	
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$	—	—	$1,9 \cdot 10^{-7}$	6,72	[370]
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$	—	—	$1,1 \cdot 10^{-8}$	7,96	[1089]
$\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4$	—	—	$1,9 \cdot 10^{-4}$	3,72	[470]
$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2^{3-}$	—	—	$7,3 \cdot 10^{-4}$	3,14	[1367]
$\text{Co}(\text{CH}_2\text{COO})_2$	—	—	0,72	0,14	[470]
$\text{CoC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	—	—	$1,55 \cdot 10^{-2}$	1,81	[470]
$\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_2^{2-}$	—	—	$3,1 \cdot 10^{-5}$	4,51	[471, 1229]

константах нестойкости комплексных оксалатов кобальта см. также [326].

Соединения с алифатическими и ароматическими оксикислотами — гликолевой, молочной, винной, лимонной, триоксиглutarовой, салициловой и сульфосалициловой. Состав большинства образующихся комплексов различен в кислой и щелочной средах. Как правило, в кислых растворах комплексообразование идет только по карбоксильным группам, а в щелочных — ионы кобальта замещают также водородные атомы оксигрупп [271]. Такой характер комплексообразования установлен, например, для виннокислых и лимоннокислых комплексов кобальта [219, 334, 335, 11421].

Для комплексов 1:1 кобальта с гликолевой и молочной кислотами найдены константы, равные соответственно 1,64 (логарифм константы образования) [989, 1281] и $2,08 \cdot 10^{-2}$ [470]. Для комплексов винной и лимонной кислот, образующихся по уравнениям:



соответствующие константы равновесия

$$K = \frac{[\text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_6][\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}][\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6]} \text{ и } K = \frac{[\text{CoC}_6\text{H}_6\text{O}_7][\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]}$$

равны $2,5 \cdot 10^{-9}$ и $1,4 \cdot 10^{-8}$ [1386]. Для цитратных комплексов $\text{CoC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ и $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{4-}$ найдены соответственно логарифмы

констант образования 4,41 [112, 219, 989] и 2,34, а для комплекса $\text{CoC}_6\text{H}_4\text{O}_7^{2-}$ с замещением водорода оксигруппы — 7,08 [219].

Комплексы салициловой и сульфосалициловой кислот характеризуются соответственно следующими величинами констант [1175a]: $\lg K_1=6,75$ и $\lg K_2=4,7$, $\lg K_1=6,00$ и $\lg K_2=3,6$. Для салицилатного комплекса $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONHCOO})_2$ найдена также [470] константа $3,93 \cdot 10^{-2}$. См. также [93].

Была исследована сравнительная устойчивость лимоннокислых и триоксиглутаровокислых комплексов кобальта в щелочных растворах и показано, что вторые устойчивее первых [270].

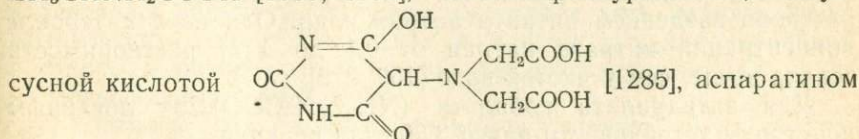
В водных растворах были обнаружены при pH 6 комплексные анионы кобальта с триоксиглутаровой кислотой $\text{CoC}_5\text{H}_5\text{O}_7^-$ и выделено в твердом виде соединение $\text{Na}[\text{CoC}_5\text{H}_5\text{O}_7]$ [95].

Изучались инфракрасные спектры поглощения оксалатных комплексов [1274]. Экстракция комплексов кобальта жирными кислотами фракции C_7-C_9 изучена в работе [84].

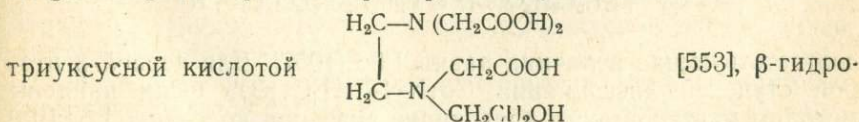
Для комплексов кобальта с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой найдены константы устойчивости, которые для соединений CoL^{2-*} и CoHL^- оказались равными соответственно 10,78 и 4,39 (указаны логарифмы констант устойчивости) [1131, 1135].

Соединения со спиртами. Эти соединения изучены мало. Некоторое аналитическое значение имеют окрашенные глицератные комплексы двух- и трехвалентного кобальта, так как их можно использовать для фотометрического определения кобальта. Комплексы устойчивы в щелочных растворах, причем максимум интенсивности окраски достигается при 5 N концентрации едкого натра. Окраска устойчива во времени. Максимумы светопоглощения комплексов двух- и трехвалентного кобальта находятся соответственно при 608 и 436 мк, а молярные коэффициенты поглощения равны 250 и 300 [94].

Соединения с аминокислотами. Состав, устойчивость и свойства этой группы соединений изучены достаточно подробно. Исследованы комплексные соединения кобальта с аланином $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$ [1030, 1090], аминокислотой



$\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ [1038], N-гидроксиэтилендиамин-



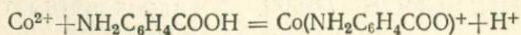
* $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ — двунариевая соль пирокатехиндисульфокислоты.

оксиэтилиминодиуксусной кислотой $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ [555], глицилглицином $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ и глицином $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ [759, 1090], $\text{N,N}'$ -дигидроксиэтилглицином $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ [556], 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8[\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$ [197, 1289], иминодипропионовой кислотой $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$ [557], иминодиуксусной кислотой $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ [557], иминопропионовоуксусной кислотой $\text{HOOCCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ [554], нитрилодиацетопропионовой $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, нитрилодипропионовоуксусной $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ и нитрилотрипропионовой $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3$ кислотами [558], нитрилотриуксусной кислотой $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ [565, 919, 1285, 1288], этилендиаминтетрауксусной кислотой $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ [28, 378, 848, 1286, 1289], полиметилендиаминтетрауксусными кислотами [197, 1290], пиколиновой кислотой [1006], антраниловой кислотой [331, 373, 1007, 1524], глюкозаминовой кислотой [754] и другими.

Наибольший интерес для аналитической химии имеют комплексы с антраниловой кислотой и с комплексонами — производными иминодиуксусной кислоты. Антраниловая кислота применяется главным образом для гравиметрического определения кобальта, а этилендиаминтетрауксусная кислота и другие соединения этого типа — для титрования кобальта и частично для его фотометрического определения.

Соединения с антраниловой кислотой. Антраниловая кислота образует малорастворимое соединение $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Co}$ растворимость его в воде составляет $1,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л [169], а произведение растворимости равно $1,2 \cdot 10^{-12}$ [373]. Несмотря на небольшую растворимость, количественное осаждение кобальта антраниловой кислотой затруднено вследствие образования комплексов с ацетат-ионами, обычно применяемыми для создания нужного значения рН, и образования растворимых комплексных антранилатов кобальта другого состава. Чувствительность осаждения увеличивается при высокой ионной силе раствора введением нитрата натрия и др. Однако в интервале концентраций нитрата натрия от 0,1 до 4 М растворимость осадка выше, чем в чистой воде [169, 373].

Для антранилата кобальта $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})\text{Co}^+$ логарифм константы устойчивости равен 3,39; для реакции



соответствующая величина равна 1,56 [1007]. Для первой и второй ступеней диссоциации $\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ были найдены методом растворимости следующие значения констант: $1,6 \cdot 10^{-2}$ и $1,4 \cdot 10^{-4}$, суммарная константа диссоциации $\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_2$ равна $2,2 \cdot 10^{-6}$ [331]. Была изучена устойчивость ком-

плексов кобальта с антралиловой кислотой и родственными ей соединениями в водно-диоксановом растворе [1524]. Логарифмы констант образования комплексов 1:1 с антралиловой, N-метилантралиловой, 2,2-иминодобензойной, 2,2-гидразодобензойной, N,N'-метилендиантралиловой, N,N'-триметилендиантралиловой, N,N'-этилендиантралиловой кислот, дигидрохлорида N-(2-аминоэтил)антралиловой кислоты, гидрохлорида α -амино-*o*-толуиловой кислоты, α -карбоксо-*o*-анизиловой N-(карбоксиметил)-антралиловой и N,N'-бис-(карбоксиметил)антралиловой кислот соответственно равны 2,8; 3,0; 5,1; 3,8; 3,5; 6,4; 5,0; 6,0; 4,4; 5,8; 5,6 и 11,8. Имеются также данные об устойчивости некоторых комплексов 2:1.

О чувствительности пиридин- и хинолинкарбоновых кислот как реагентов на кобальт см. [838].

Соединения с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Иминодиуксусная, нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная, 1,2-диаминоциклогексантирауксусная и другие кислоты этого типа образуют с катионами двухвалентного кобальта комплексные соединения, в большинстве случаев при молярном отношении 1:1, обычно в слабощелочных растворах (при pH 9—10); в кислых растворах комплексы неустойчивы и диссоциируют. Комплексоны применяются для титриметрического определения кобальта (см. стр. 118), для маскировки, при полярографических определениях как фон; описаны также фотометрические методы определения кобальта. Последние методы не очень чувствительны и применяются редко. Так, нитрилотриацетатные комплексы кобальта CoX^- и CoX_2^{4-} , поглощающие наиболее интенсивно при длине волны 510 мкм, имеют молярные коэффициенты погашения соответственно 24,75 и 16,25 [919]. Известны также комплексы трехвалентного кобальта с комплексонами, которые образуются при окислении двухвалентного кобальта перекисью водорода или перборатом натрия в щелочных растворах, содержащих, например, соли этилендиаминтетрауксусной или нитрилотриуксусной кислоты. Комплексы интенсивно окрашены и позволяют определять кобальт фотометрически; они устойчивы как в кислом, так и в щелочном растворе и разлагаются только при действии цианида калия или сульфида аммония [565].

Константы нестойкости ряда комплексонатов кобальта приведены в табл. 12.

Из таблицы видно, что наиболее прочные комплексы кобальт образует с 1,2-диаминоциклогексантирауксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотами.

Пентадентатные комплексы кобальта с этилендиаминтетрауксусной кислотой $\text{Na}[\text{CoHY}]X$, где Y — четырехзарядный анион ЭДТА, X — Cl^- , Br^- или J^- , были синтезированы в работе [1104]; были изучены также их инфракрасные спектры.

Константы нестойкости соединения кобальта с комплексами

Комплексон	Состав комплекса	K	$-\lg K$	Литература
Нитрилтриуксусная кислота	1:1	$2,46 \cdot 10^{-11}$	10,61	[1186]
	1:2	$2,6 \cdot 10^{-4}$	3,9	[1183]
Этилендиаминтетрауксусная кислота	1:1	$7,9 \cdot 10^{-17}$	16,1	[1186]
1,2-Диаминоциклогексантетрауксусная кислота	1:1	$1,2 \cdot 10^{-19}$	18,92	[557]
Иминодиуксусная кислота	1:1	$1,12 \cdot 10^{-7}$	6,95	[557]
	1:2	$4,6 \cdot 10^{-6}$	5,34	[557]
Нитрилтрипропионовая кислота	1:1	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80	[558]

Некоторое представление о возможностях определения кобальта в присутствии других элементов можно получить из табл. 13, где приведены данные о константах устойчивости комплексонатов ряда элементов [351].

Таблица 13

Устойчивость комплексонатов различных элементов (1:1)

Катион	$\lg K$	Катион	$\lg K$	Катион	$\lg K$	Катион	$\lg K$
Mg ²⁺	8,69	Ni ²⁺	18,62	V ²⁺	12,7	Lu ³⁺	19,83
Ca ²⁺	10,70	Cu ²⁺	18,80	VO ²⁺	18,77	Sc ³⁺	23,1
Sr ²⁺	8,63	Zn ²⁺	16,50	Al ³⁺	16,13	V ³⁺	25,9
Ba ²⁺	7,76	Cd ²⁺	16,46	Fe ³⁺	25,1	Ga ³⁺	20,3
Mn ²⁺	13,79	Hg ²⁺	21,80	Y ³⁺	18,09	In ³⁺	24,9
Fe ²⁺	14,33	Pb ²⁺	18,04	La ³⁺	15,50	Th ⁴⁺	23,2
Co ²⁺	16,31					Ag ⁺	7,3

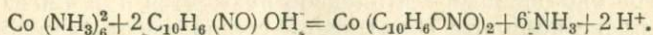
Соединения с оксинитрозосоединениями. Эти соединения широко применяются в аналитической химии для обнаружения кобальта и его количественного определения гравиметрическими, титриметрическими и фотометрическими методами. В соответствующих разделах описано подробно применение для этих целей 1-нитрозо-2-нафтола, 2-нитрозо-1-нафтола, 1-нитрозо-2-окси-3,6-нафталиндисульфокислоты (нитрозо-R-соль), 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоты, *o*-нитрозофенола и *o*-нитрозокрезола, изонитрозодимедона, нитрозорезорцинмонометилового эфира и других соединений. Наиболее важное значение имеют первые четыре реагента. 1-Нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол образуют с катионами кобальта малорастворимые соединения красного цвета, соединения с сульфогруппами образуют

растворимые окрашенные соединения, пригодные для фотометрического определения. Свойства этих соединений рассмотрены подробнее на стр. 134 и 137.

1-Нитрозо-2-нафтол и *2-нитрозо-1-нафтол*. Они образуют с солями двухвалентного кобальта окрашенные в пурпурно-красный цвет осадки, в которых кобальт преимущественно находится в трехвалентном состоянии, хотя некоторая его часть остается неокисленной и образует малорастворимые нитрозоафтолаты двухвалентного кобальта. Способы получения осадков, в которых кобальт был бы только в трехвалентном состоянии, указаны на стр. 102.

Растворимость 1-нитрозо-2-нафтолата и 2-нитрозо-1-нафтолата трехвалентного кобальта составляет соответственно 1,5 и 0,2 мг/л; из этих данных видно, что второй реагент более чувствителен [1255]. Оба осадка образуются в слабокислых, нейтральных или слабощелочных растворах, однако после своего образования утрачивают способность растворяться даже в сильных кислотах. Оба соединения растворимы в хлороформе, бензоле и других органических растворителях без изменения своего состава [257]. Бензольный раствор 1-нитрозо-2-нафтолата кобальта имеет максимум поглощения при 416 мкм, а молярный коэффициент поглощения при этой длине волны равен 30 000. Чувствительность реагента составляет 0,03 мкг/мл кобальта [257]. По Кольтгофу [930], в нейтральных и слабощелочных растворах образуется 1-нитрозо-2-нафтолат двухвалентного кобальта CoR_2 , который в кислой среде быстро диспропорционирует ($2\text{CoR}_2 \rightarrow \text{CoR}_3 + \text{H}_2\text{R}^+ + \text{Co}^{2+}$) с образованием свободного радикала H_2R^+ ; последний в слабокислой среде соосаждается вместе с осадком CoR_3 , и поэтому состав осадка соответствует формуле $\text{CoR}_3\text{H}_2\text{R}$. В 40%-ном растворе уксусной кислоты образуется только CoR_3 .

Реакция между 1-нитрозо-2-нафтолом и ионами двухвалентного кобальта в аммиачно-цитратном буферном растворе при pH 9,8 [160] протекает следующим образом:



Константа равновесия этой реакции равна $4,5 \cdot 10^{-9}$, а константа нестойкости комплекса $1,1 \cdot 10^{-12}$. Коэффициенты молярного погашения при 550 и 570 мкм равны соответственно 2520 и 1280. Величины констант для 2-нитрозо-1-нафтолата кобальта составляют соответственно $1,5 \cdot 10^{-11}$ и $5 \cdot 10^{-11}$ [159]. Коэффициенты молярного погашения комплекса и реагента характеризуются такими числами:

λ , мкм	530	550	570	590	610
ϵ (реагент)	171	91	57	33	29
ϵ (комплекс)	4550	4230	3990	2156	540

1-Нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол представляют собой слабые кислоты; их показатели концентрационных констант диссоциации, найденные спектрофотометрическим методом, равны соответственно 7,63 и 7,24 [665]. Эти числа были подтверждены позже [368] методом растворимости. Растворимость обоих соединений в насыщенном водой хлороформе составляет 1,35 и 0,096 моль/л, а логарифмы коэффициентов распределения между хлороформом и водной фазой, содержащей перхлорат и ацетат натрия, равны соответственно 2,97 и 2,11. В метилизобутилкетоне (гексоне) растворимости обоих нитрозоафтолов составляют 0,416 и 0,133 моль/л, а логарифм коэффициента распределения между гексоном и водой равен 2,55 и 2,23.

Состав и константы нестойкости нитрозоафталатов кобальта (и других элементов), образующихся в водно-диоксановых растворах (50 и 75% диоксана), были определены в работе [532]. Логарифмы термодинамических констант комплексов кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом были найдены равными $\lg K_1 = 10,67$ и $\lg K_2 = 12,14$. В кислых водно-диоксановых растворах образуется нитрозоафтолат двухвалентного кобальта, который присоединяет третью молекулу реагента только в щелочном растворе после окисления двухвалентного кобальта избытком реагента до трехвалентного.

1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-R-соль) и 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота (нитрозо-H-соль). Обе кислоты и их натриевые соли растворимы в воде, константы диссоциации обеих кислот по группам OH равны соответственно $1 \cdot 10^{-7}$ и $8,2 \cdot 10^{-7}$ [306]. При добавлении этих реагентов к водным растворам солей двухвалентного кобальта образуются окрашенные в красный цвет растворимые соединения, в которых кобальт трехвалентен. Компоненты реагируют при молярном соотношении 1:3. Оптимальная область pH образования обоих комплексов — от 5—6 до 8—10 [215]. Комплексы после своего образования не разрушаются сильными кислотами и их окраска устойчива при подкислении. Максимумы светопоглощения растворов окрашенных комплексов находятся при 420 и 520 мкм.

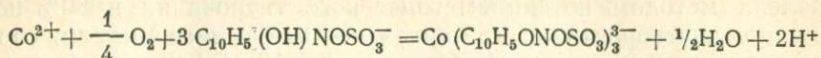
Комплекс кобальта с нитрозо-R-солью имеет следующие молярные коэффициенты погашения:

λ , мкм	490	510	530	550	570	590	610
ϵ	17130	14443	11290	8518	5145	2360	857

Константа нестойкости комплексного иона $[C_{10}H_4(NO)O \cdot (SO_3)_2]_3Co^{6-}$ равна, по спектрофотометрическим измерениям, $7 \cdot 10^{-36}$ [156], а по полярографическим данным — $1 \cdot 10^{-36}$ [71]. Поглощение раствора комплекса кобальта с нитрозо-H-солью [158, 306, 1497] характеризуется следующими данными (рис. 2):

λ , мкм	310	365	520	570	580	590
ϵ	45 000	205 00	14 400	8950	7940	5390

Константа равновесия образования комплекса в цитратном буферном растворе в соответствии с уравнением

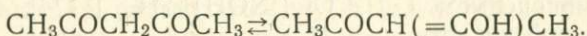


равна $1,6 \cdot 10^6$, а константа нестойкости комплексного иона $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ONOSO}_3)_3^{3-}$, по спектрофотометрическим данным, равна $7 \cdot 10^{-35}$.

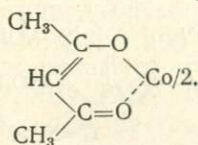
О купферонатах кобальта и аналогичных соединениях см. [410, 1151].

Соединения с альдегидами и кетонами. Могут представить интерес комплексы кобальта с ацетилацетоном. Трехвалентный кобальт экстрагируется ацетилацетоном в кислой среде, в то время как ионы никеля и двухвалентного кобальта не образуют экстрагирующихся соединений; поэтому разделение никеля и кобальта может быть достигнуто экстракцией после окисления кобальта до трехвалентного. Свойства ацетилацетонатов кобальта (и других металлов) описаны в ряде работ [662, 664, 863, 864, 1101, 1362, 1427].

Ацетилацетон и другие 1,2-дикетоны способны к энוליзации:



Состав комплекса кобальта соответствует формуле



Он представляет черные кристаллы или светло-зеленый порошок с температурой плавления 240°C [1427]. Соединения $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COSHCOCH}_3)^+$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COSHCOCH}_3)_2$ имеют константы нестойкости соответственно $4,0 \cdot 10^{-6}$ ($\text{p}K$ 5,40) и $6,7 \cdot 10^{-5}$ ($\text{p}K$ 4,17); суммарная константа равна $2,7 \cdot 10^{-10}$ [863, 864]. При смешивании холодных растворов ацетата кобальта и ацетилацетона получается кристаллический осадок $\text{NaCo}(\text{CH}_3 \cdot \text{COSHCOCH}_3)_3$, легко растворимый в воде; из этого раствора быстро выделяется малорастворимое соединение $\text{Co}(\text{CH}_3 \cdot \text{COSHCOCH}_3)_2$. При действии растворов аммиака, пиридина, 1,10-фенантролина или 2,2-дипиридила на насыщенные растворы $\text{NaCo}(\text{CH}_3\text{COSHCOCH}_3)_3$ в воде или в метиловом спирте осаждаются следующие комплексные неэлектролиты $\text{Co}(\text{CH}_3 \cdot \text{COSHCO} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COSHCOCH}_3)_2 \cdot \text{Py}_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3 \cdot$

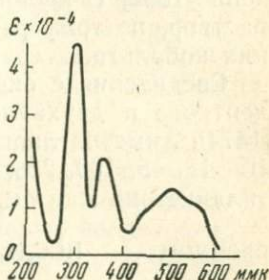
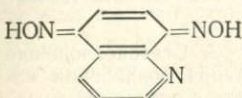


Рис. 2. Светопоглощение раствора соединения кобальта с нитрозо-Н-солью

$\cdot\text{COCHCO}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{Phen}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\cdot\text{Dipy}$ [664]. Для транс-ацетилацетонатного комплекса кобальта CoA_3^- определена методом потенциометрического титрования в 80%-ном водном растворе диоксана первая константа диссоциации; соответствующая величина pK близка к 6 [662]. Были изучены также комплексы 2-фурилтрифторацетона [1058] и тиосемикарбазона [1332] с кобальтом; получается окрашенный осадок или раствор, поэтому реагенты можно использовать для обнаружения кобальта.

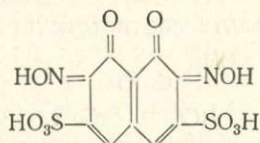
Соединения с оксимами. Изучалось взаимодействие трехвалентного и двухвалентного кобальта с различными оксимами [1474]: диметилглиоксимом $\text{CH}_3\text{C}(\text{:NOH})\text{C}(\text{:NOH})\text{CH}_3$ [1,4—8, 10—12, 45, 100, 228, 397, 1124—1126], монооксимом α,α' -динафтилдикетона $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}(\text{:NOH})\text{C}(\text{:O})\text{C}_{10}\text{H}_7$ [259], салициламид-

оксимом $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NOH} \end{matrix}$ [420], 5,8-хинолиндиондиоксимом

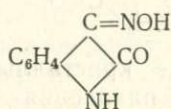


[653], формальдоксимом HCH:NOH [218,

617, 618], ацетальдоксимом $\text{CH}_3\text{CH:NOH}$ [828], оксимом ацетондихлоруксусной кислоты $\text{HON:C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ [644], ацетоноксимом $(\text{CH}_3)_2\text{C:NOH}$ [828], диаминоацетоксимом $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}\cdot(\text{:NOH})\text{CH}_2\text{NH}_2$ [644], бензальдоксимом $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:NOH}$ [828], α -бензоилмонооксимом $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{:NOH})\text{C}_6\text{H}_5$ [1174], диоксимом хромотроповой кислоты



[1361], изатин- β -оксимом



[844], изобутилаль-

оксимом $\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{CH:NOH}$ [828], фенантренхинонмонооксимом $\text{OC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\cdot\text{NOH}$ [905, 1167] и другими оксимами [693, 828, 829]. Оксимы дают окрашенные растворы или осадки.

Пиридин-2-альдоксим $\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH:NOH}$ взаимодействует с ионами двухвалентного кобальта в молярном отношении 1:1 и 1:2; логарифмы констант образования комплексов CoA и CoA_2 равны соответственно 9,6 и 8,7 [489]. Изучены и соединения кобальта с пиридин-2,6-диальдоксимом [414]. С салицилальдоксимом [467] получается соединение трехвалентного кобальта Co_2A_3 . Было проведено сравнительное исследование ус-

тойчивости соединений кобальта (также меди и никеля) с некоторыми диоксимами в водно-диоксановых растворах [256]. Логарифмы ступенчатых констант образования комплексов кобальта имеют следующие значения: диоксим циклогександиона 13,0 и 12,5, α -бензилдиоксим 11,2 и 8,3, фенилдиоксим 10,3 и 9,0, α -фурилдиоксим 9,7 и 8,5 и α -анизилдиоксим 9,3 и 8,6 [256]. Комплексы трехвалентного кобальта с α -бензилдиоксимом описаны в [9]. Некоторые из них могут быть использованы для обнаружения кобальта (см. стр. 56). Диацетилмонооксим, α -бензоилмонооксим и α -фурилмонооксим применяются для фотометрического определения кобальта.

Наиболее часто применяется диметилглиоксим H_2Dm для количественного определения кобальта. При взаимодействии хлорида кобальта с диметилглиоксимом в ацетоновом растворе в присутствии воздуха образуется темно-зеленый комплекс трехвалентного кобальта $HCo(HDm)_2Cl_2$ [45], который долгое время неправильно считали [690] соединением двухвалентного кобальта $Co(H_2Dm)_2Cl_2$. Из водного раствора постепенно выделяется хорошо кристаллизующееся коричневое вещество $Co(HDm)_2Cl \cdot 8H_2O$. Двухвалентный кобальт и диметилглиоксим в водном растворе взаимодействуют с образованием соединения с соотношением $Co : H_2Dm = 1 : 2$; из водного раствора получено желтое комплексное соединение двухвалентного кобальта $Co(HDm)_2 \cdot 8H_2O$, малорастворимое в этаноле, ацетоне, диэтиловом эфире, толуоле, ксилоле, растворимое в бутиловом, изобутиловом, изоамиловом спиртах и в пиридине. В щелочном растворе в присутствии восстановителя (например, Na_2SnO_2) двухвалентный кобальт реагирует с диметилглиоксимом, образуя комплекс фиолетового цвета $Co(HDm)_2 \cdot 2H_2O$ [228, 229], в аммиачных растворах молекулы воды замещаются молекулами аммиака с образованием $Co(HDm)_2 \cdot 2NH_3$ [229]. Получен также комплекс $Co(HDm)_3 \cdot 2,5H_2O$ [1124, 1126], растворимый в воде, хлороформе, этаноле и диоксане, нерастворимый в бензоле и ацетоне.

Были синтезированы многочисленные другие комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом [1, 4—8, 10, 11, 1124—1126], содержащие во внутренней сфере анионы хлора, брома, йода, роданида, нитрата и др., а также аммиак и различные амины, как анилин, толундин, анизидин, например, типа $[CoAмин(HDm)_2X]$, $[Co(Aмин)_2(HDm)_2] \cdot [Co(HDm)_2X_2]$, $H[Co(HDm)_2X_2]$, и т. д. Были подробно исследованы свойства этих соединений, их изомерия, структура, характер химической связи и др.

Соединения с 8-оксихинолином и его производными. 8-Оксихинолин имеет некоторое значение для титриметрического определения кобальта. Кроме того, 8-оксихинолинат кобальта растворим в различных органических растворителях, что может служить основой для фотометрических методик определения

кобальта и для его экстракционного отделения. Свойства 8-оксихинолината кобальта изучались многими исследователями [170, 171, 494, 561, 722, 723, 772, 1086, 1130, 1176]. Описаны также свойства комплексных соединений кобальта с 2-метил-8-оксихинолином и метильными замещенными в пятом и седьмом положениях [101, 1304]: 7-хлорметил-8-оксихинолином [699], 5-метил-7-нитрозо-8-оксихинолином, фенил-2-оксихинолином [475], 5-нитрозо-8-оксихинолином [859], 5-фтор-8-оксихинолином [833], хинолиндиоксимом-5,8 [89], 8-оксихинолин-5-сульфокислотой [1132, 1133, 1226] и ее 7-нитро- [1134, 1429], 7-и йодо-, 7-фенилазо-, 7-(4-нитрофенилазо) производными [1429], 8-окси-7-морфолинметилхинолин-5-сульфокислотой и другими аналогичными соединениями [341, 835].

8-Оксихинолинат кобальта осаждается из водных растворов при рН от 4,3 до 14,5 [722, 723]; другие авторы указывают несколько иные пределы [494, 772]. Высушенный на воздухе осадок соответствует формуле $\text{CoOx}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [450]. Однако при высушивании в пределах от 100 до 130°С получается светло-коричневое соединение непостоянного состава. Термическая устойчивость и летучесть осадка были исследованы с применением термовесов непрерывного взвешивания [561]. Температура дегидратации $\text{CoOx}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была найдена [1475] равной 210°С, а температура разложения 475°С. Для логарифма константы равновесия реакции $\text{Co}^{2+} + \text{Ox}^- = \text{CoOx}^+$ найдено значение, равное 8,65, а показатель произведения растворимости осадка составляет 24,77 [1130].

В уксуснокислом растворе, содержащем ацетат натрия, можно обнаружить 8-оксихинолином 1 часть кобальта в 312 000 частях воды, а в аммиачном растворе — 1 часть кобальта в 100 000 частях воды.

Экстракция 8-оксихинолината кобальта хлороформом и другими органическими растворителями происходит при рН выше 6,8 [1086]. Изучалось соосаждение кобальта с 8-оксихинолинатами меди и других элементов [170, 171, 1176].

При изучении растворимости и экстракции метильных производных 8-оксихинолината кобальта [1304] установлено, что введение метильной группы в положение 5 и 7 молекулы улучшает растворимость комплекса в четыреххлористом углероде и бензоле [101].

5-Метил-7-нитрозо-8-оксихинолин [834] мало селективен и образует при рН 5,3 осадки как с кобальтом, так и с большим числом других элементов; однако чувствительность этого реагента выше, чем 8-оксихинолина. 5-Нитрозо-8-оксихинолин при рН 5,35 осаждает кобальт и ряд других элементов [859], ионы трехвалентного железа при этом не осаждаются.

Для комплексов кобальта с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой были установлены [1132, 1133, 1226]: величина произведе-

ния растворимости, молярные коэффициенты погашения и константы устойчивости комплексов. Для соединения с отношением 1:1 логарифм константы устойчивости равен 8,21, для соединения 2:1 — 6,95, а для соединения 3:1 — 5,36. Соединения кобальта с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой менее устойчивы, чем с 8-оксихинолином. Найдены константы устойчивости также для 7-нитро-8-оксихинолин-5-сульфоната кобальта [1134] и соединений кобальта с другими производными этой сульфокислоты [835, 1429]. В общем ни одно из производных 8-оксихинолин-5-сульфокислоты не обладает какими-либо особыми преимуществами по сравнению с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой.

Соединения с органическими серусодержащими реагентами.

К этой группе относятся соединения кобальта с дифенилтиокарбазоном (дитизоном) $C_6H_5NHNHCSN : NC_6H_5$ и его производными [126, 260, 656, 687, 711, 712, 714, 753, 1185, 1255], дитиокарбаминатом аммония $H_2NCS_2NH_4$ и его производными [178, 476, 477, 640, 641, 744, 820, 823, 959, 1032, 1053, 1192, 1296], дитиооксамидом (рубеноводородной кислотой) $HN=CSH—CSH=NH$ и его производными [74, 216, 421, 425, 571, 1222, 1223, 1408, 1410, 1503], ксантогенатами [137, 324а, 540, 585, 956], тиоуксусной CH_3COSH , тиогликолевой $SHCH_2COOH$, β-меркаптопропионовой CH_2SHCH_2COOH , тритиоугольной H_2CS_3 кислотами и аналогичными реагентами [55, 452, 527, 602, 1012], тиосемикарбазидом $H_2N \cdot NHCSNH_2$ и его производными [32, 34, 35, 279, 365, 691, 1079, 1192, 1293], дитиолами [577, 578],

как 2,3-хиноксалиндитиолом $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=C-SH \\ | \\ N=C-SH \end{matrix}$ [411], тиомочевинной $H_2NC=SNH_2$ и селеномочевинной $H_2NCSeNH_2$ [29, 30], а также другими серусодержащими соединениями различных классов — тиогликоланилидами [1078], меркаптобензтиазолом

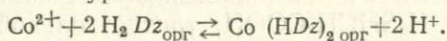
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ S \end{matrix} CSH$ [955] и его производными [560], тиосалицилиден-

этилендиамином $HSC_6H_4CH=NCH_2CH_2N=CHC_6H_4SH$ [437], сульфаниламидными препаратами [349]. Наиболее важное значение для количественного определения кобальта и его отделения от других элементов из перечисленных выше реагентов имеют дитизон, рубеноводородная кислота, диэтилдитиокарбаминат. Другие используются реже, главным образом для обнаружения кобальта (см. стр. 50).

Соединения с дитизоном и его производными. Дитизонат кобальта используется главным образом для извлечения небольших количеств этого элемента из различных растительных и животных материалов с целью последующего определения другими методами. Прямое фотометрическое или титриметрическое

определение кобальта дитизоном не имеет практического значения. Ионы кобальта образуют в нейтральном растворе с дитизоном дитизонат $\text{Co}(\text{HDz})_2$, растворимый в органических растворителях с красно-фиолетовой окраской. Структурные формулы соединений такого типа подробно обсуждены в [126]. Дитизонат кобальта практически нерастворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях; его растворимость в четыреххлористом углероде составляет $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а в хлороформе — $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л [714]. Из водных растворов дитизонат кобальта экстрагируется хлороформом или четыреххлористым углеродом при pH 5,5—8,5, однако экстракты после непродолжительного стояния становятся стабильными по отношению к разбавленным минеральным кислотам [711, 712] и растворам, содержащим ионы CN^- и S^{2-} [713], что можно объяснить частичным окислением кобальта до трехвалентного. Дитизонат кобальта не экстрагируется из водных растворов в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты [730]. Константа нестойкости дитизоната кобальта в четыреххлористом углероде равна $5 \cdot 10^{-18}$ [260].

Определены также константы равновесия реакций образования дитизоната кобальта в растворах различных электролитов в соответствии с уравнением



Для четыреххлористого углерода и хлороформа эти константы имеют соответственно следующие значения: при экстракции из раствора ацетата аммония — 39 и $3,2 \cdot 10^{-2}$, из 0,2 М раствора цитрата натрия — $4,6 \cdot 10^{-4}$ и $9,0 \cdot 10^{-7}$, из 1 М раствора хлорида натрия — 12 и $7,9 \cdot 10^{-3}$ [126, 687]. При экстракции кобальта дитизоном из растворов с pH выше 10 в неводный слой переходит дитизонат кобальта CoDz . При экстракции из водных растворов в присутствии воздуха было установлено, что в четыреххлористый углерод переходит дитизонат трехвалентного кобальта $\text{Co}(\text{HDz})_3$; его суммарная концентрационная константа устойчивости равна $1,89 \cdot 10^{24}$ [656].

Растворы дитизоната кобальта в четыреххлористом углероде и в хлороформе окрашены в красно-фиолетовый цвет. Максимум светопоглощения раствора дитизоната кобальта в CCl_4 лежит при 542 мк, молярный коэффициент погашения при этой длине волны равен 59 200 [714].

Сведения об аналогах дитизона и их взаимодействии с катионами кобальта (и других металлов) содержатся в дополнении И. Б. Супруновича к книге Иванчева [126].

Соединения с дитиокарбаминами. Наибольшее значение имеет соединение кобальта с диэтилдитиокарбаминам аммония; оно используется при экстракционном отделении кобальта от других элементов и для его фотометрического определения

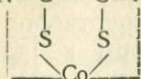
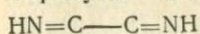
(см. стр. 151). Было выполнено систематическое исследование свойств диэтилдитиокарбаминатов металлов [476, 477]. Диэтилдитиокарбаминат кобальта выделяется из водных растворов в виде малорастворимого соединения CoR_3 , в котором кобальт трехвалентен. В молекуле комплекса кобальт связан с атомом серы и образует координационную связь с атомом азота (или вторым атомом серы). Комплекс кобальта хорошо растворим в органических растворителях; из водных растворов практически полностью экстрагируется при рН водной фазы от 5 до 11; в присутствии комплексона III или цианида калия кобальт извлекается при рН выше 11. Для экстракции применяют четыреххлористый углерод или хлороформ, но можно использовать и другие растворители. Была определена растворимость диэтилдитиокарбамината кобальта в 95%-ном этаноле, ацетоне, пиридине, этилацетате, изоамилацетате, хлороформе, изоамиловом спирте, четыреххлористом углероде, бензоле и диэтиловом эфире [1296]. Спектры поглощения диэтилдитиокарбамината кобальта в четыреххлористом углероде см. [476, 477].

Из других производных дитиокарбамината изучались взаимодействия ацетанилидидитиокарбамината, фталидидитиокарбамината, сукцинимидидитиокарбамината и пирролидиндитиокарбамината аммония с ионами кобальта и других металлов [1032]. Эти реагенты по сравнению с диэтилдитиокарбаминатом натрия обладают несколько большей избирательностью. Большинство элементов осаждается в широких пределах рН — от 2 до 14; однако кобальт не осаждается при рН ниже 6, а в присутствии цианида калия также при рН 7 и 8. В растворах, содержащих тартрат и цианид калия при рН 12,5, кобальт также не осаждается. 5-Метил-, 3,5,5-триметил-, 5-метил-3,5-диметил-, 4-изопропил-5-изобутил-, 5-метил-5-(фурил)-(3-метил)-5,5-пентаметилен-, 3,5-дифенил-, 3-метил-5-фенил-, 4,4-диметил-5-изопропил- и 3,4-тетраметилен-пиразолин-1-дитиокарбаминовые кислоты в виде натриевых солей осаждают из водных растворов ионы кобальта и других металлов при рН 5 и выше, также в присутствии тартрата натрия [178]. О действии *o*-, *m*- и *p*-аминофенилдитиокарбаминовокислого аммония на растворы солей кобальта и других металлов и об экстрагируемости полученных соединений см. [744].

Соединения с дитиооксамидом (рубeanоводородной кислотой) $\text{HN}:\text{CSHCSH}:\text{NH}$ и его производными. На образовании соединений с этими реагентами основаны некоторые фотометрические методы определения кобальта, методы отделения кобальта от мешающих элементов и методы обнаружения кобальта (см. стр. 51, 150).

Рубeanоводородная кислота дает с ионами двухвалентного кобальта малорастворимый желто-коричневый аморфный осадок CoR_2 , в котором атомы кобальта связаны с атомами серы и

образуют координационную связь с азотом иминогруппы



. Осаждение происходит в растворах, содержащих

ацетат натрия или аммиак.

Выделившийся осадок рубеаната кобальта нерастворим в разбавленных минеральных кислотах. Произведение растворимости рубеаната кобальта равно $1,2 \cdot 10^{-15}$. Растворимость осадка в аммиачном растворе приблизительно в 10 раз больше, чем растворимость в чистой воде [216]. Инфракрасные спектры рубеановодородной кислоты и ее соединений с кобальтом и другими металлами исследованы в работе [425].

Свойства N, N' -дибензил-, N, N' -дифенил-, диэтил-, диметил-, N, N' -ди- β -оксиэтил- и N, N' -диизоамилрубенановодородных кислот и их соединений с кобальтом и другими металлами и применение их для обнаружения кобальта и его фотометрического определения описаны в работах [1503, 1504, 1508, 1509].

Комплексообразование между дитиооксалатом



и ионами кобальта в водном растворе при pH 4 рассмотрено в работе [571]. Состав комплекса соответствует формуле CoR_3^{4-} , логарифм концентрационной константы образования равен 11.0.

При взаимодействии рубенановодородной кислоты с солями кобальта в очень разбавленных аммиачных растворах кобальт окисляется до трехвалентного состояния и образуется Co_2R_3 [297].

Соединения с этилксантогенатом калия [262, 324a]. Эти соединения имеют значение для фотометрического определения кобальта и его отделения от других элементов. При взаимодействии ионов кобальта и этилксантогената калия в слабо щелочной среде образуется малорастворимое в воде соединение $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$ (произведение растворимости равно $5,6 \cdot 10^{-13}$) [110, 130], хорошо растворимое в дихлорэтаноле, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле и бензине. Экстрагированный из осадка бензолом ксантогенат кобальта после перекристаллизации имеет формулу $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_3$ [324a]. Такое же соединение выделяется из водных растворов в присутствии в растворе различных окислителей, как ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , Tl^{3+} , перекись водорода и др. [353]. Реакция протекает сложно, с образованием ряда промежуточных продуктов и побочными реакциями, что затрудняет исследование состава и свойств соединения.

Метилксантогенат калия можно применить для обнаружения кобальта [540]. Изучалась экстракция этилксантогената кобальта из аммиачного раствора диэтиловым эфиром [585, 956].

Соединения с другими серусодержащими реагентами. Изучены комплексы кобальта с тиомочевинной [29, 30] и установлено образование соединений: $[\text{Co}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}_2(\text{CSN}_2\text{H}_4)_7] \cdot \text{Cl}_4$, $[\text{Co}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Na}[\text{CO} \cdot (\text{CSN}_2\text{H}_4)_4(\text{SiO}_3)_2]$. $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4(\text{WO}_4)_3]$ синего, фиолетового или красно-малинового цвета. Исследованы соединения кобальта с производными бензотиазола и бензотиазолина и установлены состав и константы устойчивости этих соединений [560].

Тиосемикарбазид $\text{S}=\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{matrix}$ реагирует с ионами ко-

бальта, образуя комплексный катион $[\text{Co}(\text{SCN}_3\text{H}_5)_3]^{3+}$, в котором кобальт трехвалентен. Соединение окрашено в темно-коричневый цвет и пригодно для фотометрического определения [32, 35]. При определенных условиях получают также комплексные катионы двухвалентного кобальта [34], содержащие во внутренней сфере от 2 до 6 координированных молекул тиосемикарбазида.

Тритиокарбонаты щелочных металлов образуют с ионами двухвалентного кобальта растворимые окрашенные в бурый цвет комплексные анионы $[\text{Co}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$; константа нестойкости этого аниона равна $0,8 \cdot 10^{-9}$ [55].

Глава II

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА

Для обнаружения ионов кобальта применяются следующие методы:

1. Обнаружение кобальта с применением роданида и родственных соединений:

1) обнаружение кобальта путем перевода его в окрашенные растворимые в воде роданидные комплексные соединения;

2) обнаружение кобальта цианатом натрия NaCNO ;

3) обнаружение кобальта осаждением в виде CoHg(SCN)_4 или $(\text{Zn, Co})\text{Hg(SCN)}_4$;

4) обнаружение кобальта в виде малорастворимых соединений $\text{A}_2\text{Co(SCN)}_4$ (где А — органической амин), обычно хорошо экстрагирующихся неводными растворителями.

2. Обнаружение кобальта с применением органических серусодержащих реагентов:

1) рубеоноводородная кислота и ее производные;

2) меркаптосоединения.

3. Обнаружение кобальта оксимами.

4. Обнаружение кобальта переводением в малорастворимую соль $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, в которой часть ионов калия может быть замещена ионами таллия, цезия, а также органическими аминами (уротропин и др.).

5. Обнаружение кобальта посредством органических реагентов, содержащих нитрозо- и оксигруппы, а также аминогруппы.

Помимо перечисленных выше, имеется еще большое число других реагентов различных типов, не укладываемых в приведенную классификацию.

В табл. 14 указана чувствительность некоторых важнейших реагентов для качественного обнаружения кобальта.

1. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА В ВИДЕ СОЕДИНЕНИИ С РОДАНИДОМ И ЦИАНАТОМ

Обнаружение роданидами. Качественная реакция обнаружения кобальта роданидом предложена Фогелем [1443]. Опубликовано много работ, посвященных изучению роданидного

Таблица 14

Обнаружение ионов кобальта

Реагент	Видимый эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг	Предельная концентрация	Продукт реакции	Способ выполнения	Литература
1. NH_4SCN и ацетон	Синее окрашивание	0,5	1 : 100 000	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$	к	[321, 933]
2. KSCN и амиловый спирт	» »	—	1 : 1 000 000	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$	п	[154, 1237]
3. NH_4SCN	» »	0,03	1 : 33 000 000	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$	—	[31]
4. NH_4SCN и ионообменная смола	» »	0,16	1 : 130 000	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$	—	[17, 892, 736]
5. KCNO и амиловый спирт	» »	—	1 : 100 000	$\text{K}_2\text{Co}(\text{CNO})_4$	п	[160, 639, 1230]
6. $(\text{NH}_4)_2\text{Ng}(\text{SCN})_4$	Синие кристаллы	0,5	1 : 4 000	$\text{CoHg}(\text{SCN})_4$	мк	[162]
7. $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ и ZnSO_4	» »	0,02	1 : 100 000	$(\text{Co, Zn}) (\text{SCN})_4$	мк	[162]
8. $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SeCN})_4$	» »	—	—	$\text{CoHg}(\text{SeCN})_4$	мк	[445]
9. NH_4SCN и пирамидон	Сине-зеленые иглы	1	—	—	мк	[791, 934, 1046, 1476]
10. NH_4SCN и пиридин	Синий осадок	0,01	—	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$	мк	[1045]
11. NH_4SCN и β -нафтохинолин	Зеленый или голубой осадок	0,55	1 : 182 000	$(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_2\text{H}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$	мк	[92]
12. NH_4SCN и никотин	Голубой осадок, розовые кристаллы	0,2	—	—	мк	[65]
13. NH_4SCN и корамин	Серые кристаллы	0,4	—	—	мк	[1048]
14. NH_4SCN , трибутиламин и амиловый спирт	Синее окрашивание	0,5	1 : 3 000 000	—	п	[1527]
15. NH_4SCN , трибутиламин и амиловый спирт	» »	1	1 : 1 000 000	—	п	[1529]
16. Рубеановодородная кислота	Желто-бурый осадок	0,03	1 : 1 660 000	$[\text{C}_2\text{S}_2(\text{NH})_2]_2\text{Co}$	к	[695, 1142, 1222, 1223]
17. $\text{N}_1\text{N}'$ -Дибензилрубеановодородная кислота	» » »	0,035	1 : 1 400 000	—	к	[1508]
18. $\text{N}_1\text{N}'$ -Дифенилрубеановодородная кислота	» » »	0,1	1 : 1 000 000	—	к	[1508]
19. $\text{N}_1\text{N}'$ -ди- β -Оксиэтилрубеановодородная кислота	—	0,025	—	—	к	[1509]

Реагент	Видимый эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг	Предельная концентрация	Продукт реакции	Способ выполнения	Литература
20. N_1N' -Диизоамилрубеановодородная кислота	—	0,03	—	—	к	[1509]
21. Дитизон в HCl_3	Красновато-фиолетовое окрашивание	0,04	—	$\left[S=C \begin{array}{l} \diagup N-NHC_6H_5 \\ \diagdown N=NC_6H_5 \end{array} \right]_2 Co$ $(C_8H_8ONS)_2Co \cdot 4H_2O$	п	[435, 706, 707, 709]
22. Анилид тиогликолевой кислоты $C_6H_5NHCO-CH_2SH$	Красновато-коричневый осадок	0,5	—	$(C_8H_8ONS)_2Co \cdot 4H_2O$	п	[452]
23. β -Меркаптопропионовая кислота	Зеленое окрашивание	2,5	—	—	п	[1012]
24. Меркаптоянтарная кислота	—	0,9	1 : 1 100 000	Комплексное соединение Co^{++}	п	[1236]
25. Тиоуксусная кислота и амилловый спирт	Синее окрашивание	—	1 : 500 000	$(CH_3COS)_2Co \cdot 2CH_3COSNH_4$	п	[602]
26. Тиоглицерин	Изумрудно-зеленое окрашивание	—	1 : 100 000	—	п	[527]
27. Толуол-3,4-дитиол в водно-пиридиновом растворе	Синее окрашивание	0,1	—	—	п	[577]
28. Тиомочевина $CS(NH_2)_2$	Сине-зеленое окрашивание	1,25	1 : 40 000	$[Co_2(CSN_2H_4)_2]Cl_4$ $[Co(CSN_2H_4)_4](NO_3)_2$ или $[Co_2(CSN_2H_4)_3](SO_4)_2$	п	[31, 91]
29. 8-Метилтиомочевина	—	0,1	—	—	п	[1317]
30. Фенилтиокарбазид $C_6H_5NH-NHCSNH_2$	Зеленое окрашивание	1	—	—	п	[691, 1121]
31. Этилксантогенат калия	Темно-зеленое окрашивание в изобутиловом спирте	$5 \cdot 10^{-6}$ моль/л	—	$Co(C_8H_8OS_2)_2$	п	[58]
32. Ксантогенат целлюлозы	Зелено-коричневое окрашивание	1	—	—	к	[1396, 1397]
33. Сульфазол	—	0,1	1 : 10 000	—	п	[86]
34. Метилксантогенат калия	Зеленый осадок	4	—	$Co(CH_3OCS_2)_2$	п	[540]
35. Дитиооксалат калия	Пурпурное окрашивание	0,25	—	$CoC_2O_4S_2$	п	[882]
36. 1-Нитрозо-2-нафтол уксуснокислый раствор	Бурое пятно	0,05	1 : 1 000 000	$(C_{10}H_6NO \cdot O)_2Co$	к	[131, 132, 321, 689]

Таблица 14 (продолжение)

Реагент	Видимый эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг	Предельная концентрация	Продукт реакции	Способ выполнения	Литература
37. 1-Нитрозо-2-нафтол, щелочной раствор	Бурое пятно	0,006	1:100 000	$(C_{10}H_6NO \cdot O)_2Co$	к	[405, 495]
38. 1-Нитрозо-2-нафтол	—	0,001	1:2 000 000	$(C_{10}H_6NO \cdot O)_2Co$	—	[1410]
39. 2-Нитрозо-1-нафтол, бензол (хроматографический метод)	Красное окрашивание	0,03	1:34 000 000	$(C_{10}H_6NO \cdot O)_2Co$	п	[886]
40. 2-Нитрозо-1-нафтол	—	0,06	—	—	—	[90]
41. 1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-ди-сульфокислота (нитрозо-R-соль)	Красное окрашивание	0,03 мг/мл	—	$[(NaSO_3)_2C_{10}H_4(NO)O]_2Co$	п	[791, 924]
41а. Нитрозо-R-соль и анионит (дауэкс-1-XI)	Красное окрашивание	0,0029	1:14 000 000	—	—	[737]
42. 2-Нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота	» »	0,01	1:20 000 000	$[(HSO_3)C_{10}H_5(NO)O]_2Co$	к	[642, 1261]
43. 4-Нитрозорезорцин	» »	—	1:20 000 000	$[C_6H_3(NO)OHO]_2Co$	п	[1162]
44. Гиазолазо-β-нафтол	Изумрудно-зеленая окраска	1	—	—	п	[490]
45. Изонитрозодимедон	Красные кристаллы	5,0	—	—	мк	[761]
46. Изонитрозацетофенон $C_6H_5C(OH) = C(:NOH)$	Красно-желтое окрашивание	0,5	—	—	п	[953]
47. Пикриновая кислота	Кристаллический осадок	0,3	1:30 000	—	мк	[167]
48. 2,4-Динитро-1-нафтол	Оранжево-желтые розетки	0,05	1:10 000	—	мк	[1047]
49. KNO_3	Желтый кристаллический осадок	—	—	$K_3Co(NO_2)_6$	п	[366, 708]
50. Перекись натрия и бикарбонат натрия	Зеленое окрашивание	0,04	1:1 250 000	$Na_3[Co(CO_3)_2]$	к	[154, 660, 1103, 1343]
51. Ацетолоксим $(CH_3)_2C=NOH$	Синее окрашивание	0,05 мг/л г	—	—	п	[828]
52. Диоксим хромотроповой кислоты	Васильково-синее окрашивание	0,1	1:3 000 000	—	п	[1361]
53. β-Фуруиноксим	Коричневое пятно	0,16	1:100 000	—	к	[402]
54. л-Нитрофенилгидразон диацетилдиоксиима $(NO)_2C_6H_4NHNCC_2H_5 - C(CH_3)=NOH$	Розовое или фиолетовое окрашивание	0,1	1:500 000	$[(NO)_2C_6H_4NNC(CH_3) \cdot C(CH_3)NO_2Co]^2-$	к	[693]

Реагент	Видимый эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг	Предельная концентрация	Продукт реакции	Способ выполнения	Литература
55. Диметилглиоксим	Коричневое окрашивание	0,5	—	—	п	[500]
56. Диметилглиоксим и <i>o</i> -толидин	Красное окрашивание	0,2	1:500 000	—	п	[566, 1295, 1349]
57. Бензидин и щелочь	Синее окрашивание	—	1:30 000 000	—	п	[302, 696]
58. 1,2-Диаминоантрахион-3-сульфокислота	Синее окрашивание или осадок	0,2	—	—	—	[648, 1246]
59. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ и пиперидин $\text{CH}_2=(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2=\text{NH}$	Травянисто-зеленое пятно	0,05	1:1'000 000	$\text{CoNa}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}]$	к	[698]
60. Бензимидазол $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNHCN}$	Фиолетово-синий осадок	6 мкг/5 мл	—	$\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_2$	п	[692, 1511]
61. Родамин В	Зеленая флуоресценция	2,5	—	—	п	[769]
62. Бриллиантовый желтый	Розово-красное окрашивание	2	—	—	п	[897, 931, 932]
63. Конго Corinth	Фиолетовое окрашивание	0,5	—	—	п	[932]
64. Эриохром сине-черный В(г) и NaNO_2	» »	0,3	—	—	к	[667]
65. Эриохром красный В(г) и NaNO_2	Оранжевая окраска	0,2	—	—	к	
66. <i>n</i> -Нитробензолазорезорцин	Синее окрашивание	—	1:100 000	—	п	[932]
67. Глицерин	Сине-фиолетовое окрашивание	0,16	1:25 000	—	п	[237]
68. Пирофосфат калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Синее окрашивание	—	1:29 400	—	п	[255]
69. Реакции в ультрафиолетовых лучах:						
а) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$	Красное окрашивание	0,05	1:20 000	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	к	} [291]
б) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	Красный осадок	0,1	1:30 000	$\text{Co}(\text{OH})_2$	к	
в) NH_4OH	Красное окрашивание	0,2	1:15 000	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$	к	
г) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Красный осадок	0,15	1:20 000	CoC_2O_4	к	
д) Na_2SO_3	» »	0,55	1:5500	CoSO_4	к	

Таблица 14 (окончание)

Реагент	Видимый эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мг	Пределная концентрация	Продукт реакции	Способ выполнения	Литература
70. Милый хром зеленый F	Красно-синее окрашивание	0,1	1:62 500	—	к	[896]
71. Хромат калия	Коричнево-красный осадок	30	—	$\text{CoCrO}_4 \cdot \text{CoO}$	п	[1469]
72. NaNH_2PO_4 и глицерин	Синий осадок	23	—	CoNH_4PO_4	мк	[1227]
73. Na_2SiO_3 и бромная вода	Зеленовато-желтое окрашивание	8	—	—	п	[858]
74. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и пиридин	Характерные кристаллы	0,1	—	$\text{CoF}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$	мк	[165]
75. <i>n</i> -Нитрофенилгидразин изонитрозо-ацетофенона	Фиолетовое окрашивание	0,1	1:2 000 000	—	п	[100]
76. 2,4-Динитрофенилгидразон изонитрозоацетофенона	»	0,25	1:1 000 000	—	п	[100]

Обозначения: к — обнаружение капельным методом; п — обнаружение при выполнении реакции в пробирке; мк — микрокристаллоскопическое обнаружение.

комплекса кобальта и его использованию для обнаружения кобальта [31, 75, 106, 153, 264, 302, 345, 389, 630—633, 663, 689, 691, 736, 779, 789, 819, 875, 933, 1005, 1191, 1237—1240, 1303, 1333, 1414, 1415, 1423, 1443, 1447, 1498, 1525]. Кобальт обнаруживают по образованию окрашенного в синий цвет комплексного аниона $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$. Соединения с катионами щелочных металлов и аммония были изолированы и изучены Розенгеймом [1237—1238]. Органические растворители сильно повышают чувствительность роданидной реакции на кобальт; наиболее часто применяется ацетон, а также изоамиловый спирт или его смесь с ацетоном или диэтиловым эфиром.

Обнаружению ионов кобальта роданидами мешают ионы трехвалентного железа, а также катионы одно- и двухвалентной меди (красно-бурое или зеленоватое окрашивание), висмута, сурьмы, платины и молибдена (V) (красное окрашивание), осмия (IV) или вольфрама (III) (желто-оранжевое окрашивание), ванадия (фиолетовое окрашивание). Не образуют окрашенных роданидов, но мешают из-за собственной окраски ионы хрома, уранила, церия (IV).

Для устранения влияния ионов трехвалентного железа предложены различные методы. Отделяют железо

осаждением раствором карбоната натрия [632, 689, 1443] в присутствии избытка роданида. В этом случае кобальт обнаруживают по синему окрашиванию щелочного фильтрата. Рекомендуются также [302] отделять железо от кобальта раствором гидроксида аммония в присутствии аммонийных солей. Другой метод состоит в восстановлении железа до двухвалентного раствором SnCl_2 [75]. Ионы трехвалентного железа маскируют винной кислотой в среде ацетатного буферного раствора [689, 1303] пиррофосфатом [689, 1191] или фторидом [345].

Мешающее действие ионов двухвалентной меди устраняют [302] кипячением исследуемого раствора с концентрированным раствором тиосульфата натрия или путем осаждения меди в виде $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ [321], или действием йодида калия и тиосульфата натрия [736].

Молибден, ванадий и вольфрам можно отделить осаждением в виде вольфрамата, ванадата и молибдата свинца [194, 232].

Приводим методики обнаружения кобальта.

а) К нескольким каплям исследуемого слегка подкисленного или нейтрального раствора в микропробирке прибавляют сухой роданид калия. В присутствии кобальта образуется синяя комплексная соль, экстрагируемая изоамиловым спиртом. Ионы меди, висмута, сурьмы, осмия, платины, молибдена, вольфрама и ванадия следует предварительно удалить. В присутствии железа прибавляют немного сухого фторида натрия [154].

б) При обнаружении кобальта в присутствии железа к 1—2 каплям слабокислого испытуемого раствора на капельной пластинке прибавляют несколько миллиграммов фторида аммония и затем 5 капель 10%-ного ацетонового раствора роданида аммония [321].

в) Обнаружение кобальта по окрашиванию ионообменной смолы. Каплю (0,02 мл) нейтрального или кислого анализируемого раствора помещают на фарфоровую пластинку, добавляют платиновой проволокой несколько зерен амберлита или даукса (предварительно переведенного в хлоридную форму двукратным промыванием 2 N раствором соляной кислоты и дистиллированной водой), перемешивают и прибавляют 2 капли 1 M раствора роданида аммония. Через несколько минут (или через более длительный промежуток времени в зависимости от содержания кобальта) наблюдают через лупу синее окрашивание смолы. Предельная концентрация — $1 : 1,3 \cdot 10^6$. Влияние меди устраняют прибавлением кристаллов йодида калия и тиосульфата натрия, влияние трехвалентного железа — прибавлением избытка фторида калия [736]. Аналогичные реакции обнаружения кобальта описаны в других работах [17, 892].

При использовании ионитов в фосфатной форме можно легко обнаружить ионы кобальта в присутствии ионов трехвалентного железа [17].

Роданиды применялись для обнаружения кобальта в солях никеля [302], в сталях электрографическим методом с использованием реактивной бумаги, пропитанной растворами роданида аммония, ацетата аммония и винной кислоты [875], в минералах и горных породах [194, 239] и др.

Обнаружение цианатом натрия. Обнаружение кобальта основано на образовании синей соли Бломстранда $\text{K}_2\text{Co}(\text{CNO})_4$

[639, 819, 933, 1230]. Она образуется при смешивании водного раствора солей двухвалентного кобальта с водным раствором цианата калия. Реакция лучше удается при добавлении к исследуемому раствору сухого цианата калия. Чувствительность обнаружения возрастает при добавлении ацетона (можно обнаружить 0,02 мг Co) или при экстракции окрашенного соединения изоамиловым спиртом. Цианат позволяет обнаруживать кобальт в присутствии ионов трехвалентного железа, которые не дают окрашенных соединений с реагентом. Не влияют на чувствительность обнаружения ионы ртути, мышьяка, сурьмы, олова, золота, родия, палладия, осмия, платины, селена, теллура, молибдена, вольфрама, ванадия, алюминия, хрома, урана, титана, бериллия, цинка, марганца, рения, никеля, щелочных и щелочноземельных металлов. Несколько затрудняют обнаружение кобальта большие количества ионов с собственной окраской — меди, ванадия, хрома, платины. Ионы серебра, свинца, висмута, кадмия, редкоземельных элементов, церия, циркония и тория образуют осадки белого цвета.

Для обнаружения кобальта к нескольким каплям анализируемого слегка подкисленного или нейтрального раствора прибавляют реагент в твердом виде. Образуется комплексная соль синего цвета, экстрагирующаяся амиловым спиртом.

Обнаружение в виде тетрароданомеркуриата кобальта. Изучению реакции его образования посвящен ряд работ [59, 162, 190, 191, 193, 445, 597—599, 689, 923, 1279, 1371, 1483]. Обнаружение кобальта по образованию малорастворимой соли $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ синего цвета выполняют в пробирке капельным методом или микрокристаллоскопически; последний вариант обеспечивает наибольшую чувствительность. Чувствительность обнаружения сильно повышается в присутствии солей цинка. По Коренману [162], осадки $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ изоморфны и образуют кристаллы смешанных соединений. По Кульбергу [190], сначала весь кобальт образует двойную соль $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot \text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, которая адсорбируется затем на поверхности осадка $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, окрашивая его в синий цвет.

Многие другие ионы также осаждаются тетрароданомеркуриатом аммония; так, ионы серебра, ртути, свинца, кадмия, мышьяка, сурьмы, олова, осмия, молибдена, вольфрама и цинка дают белые осадки, ионы висмута, родия, платины, хрома, церия и циркония — светло-фиолетовые, ионы золота и иридия — светло-бурые, ионы уранила — светло-желтый, ионы ванадия (V) и железа (II) — серые осадки, ион никеля — светло-зеленый, ион меди — оливково-зеленые кристаллы. Тем не менее синие розетки или иглы кристаллов кобальтовой соли легко различимы под микроскопом даже в присутствии значительных количеств посторонних ионов. Железо маскируют

прибавлением фторида или пирофосфата натрия. При выполнении реакции на фильтровальной бумаге также можно обнаруживать кобальт в присутствии больших количеств ионов никеля, цинка, меди, хрома, железа, ртути, олова, мышьяка, висмута, кадмия, серебра.

На фильтровальную бумагу помещают 1 каплю уксуснокислого исследуемого раствора, 1 каплю раствора тетрароданомеркуриата аммония и 1 каплю насыщенного раствора пирофосфата натрия и осторожно высушивают над пламенем. В присутствии кобальта наблюдается синяя или голубая капля вокруг пятна или же все пятно становится голубым.

Об обнаружении кобальта по адсорбции $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ на катионите при предельной концентрации 1 : 200 000 см. [143].

Обнаружение в форме соединений типа $\text{A}_2\text{Co}(\text{SCN})_{2-4}$ (А — органический амин). Описано много реакций этого типа [65, 92, 106, 176, 544, 649, 766, 791, 923, 934, 976, 977, 1042, 1043, 1045, 1046, 1048—1050, 1115, 1230, 1245, 1265, 1408, 1476, 1527, 1529]. Большинство пригодно для микрокристаллоскопического обнаружения кобальта [168]. Характерные кристаллические осадки образуются при использовании пирамидона [791, 934, 1046, 1476], хинолина и изохинолина [79, 164, 166, 766, 923, 1048, 1115], β -нафтохинолина [92], никотина [65], акридина [976, 977, 1043, 1048], α -аминопиридина [1245], анилина [544, 649, 934, 1048], дибензиламина и α -пиколина [1230], пиридина [176, 649, 1045, 1408], уротропина [1044—1046, 1221]. Описано также применение трибутиламина. В этом последнем случае образовавшееся соединение экстрагируют органическим растворителем [1527, 1529].

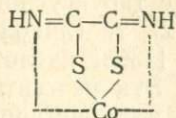
Для обнаружения кобальта нейтральный или слабокислый анализируемый раствор встряхивают с несколькими каплями 50%-ного раствора роданида калия и 1—2 каплями трибутиламина или ацетата трибутиламмония. Далее добавляют 1—2 капли 1 *N* раствора серной кислоты и немного изоамилового спирта и снова встряхивают. В присутствии кобальта органический слой окрашивается в синий цвет. Обнаружению кобальта не мешают значительные количества вольфрама, никеля, хрома, молибдена. Железо, висмут, ванадий и уранил маскируют добавлением твердого фторида натрия. Медь и большие количества трехвалентного железа восстанавливают тиосульфатом натрия. Аналогично можно обнаруживать кобальт, применяя вместо роданида аммония цианат натрия [1529].

2. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Описано большое число методов обнаружения кобальта рубеоноводородной кислотой и ее производными, дитизоном и его аналогами, тиокислотами, тиоспиртами, тиомочевинной, тиосемикарбазонами, тиокарбаматами, ксантогенатами и другими серусодержащими соединениями. Наибольшее значение имеет рубеоноводородная кислота.

Рубеановодородная кислота и ее производные [74, 421, 695, 1142, 1222, 1223, 1297, 1408, 1410, 1503, 1504, 1508, 1509]. Некоторые реакции приведены в табл. 14. Кобальт количественно осаждается в присутствии гидроокиси аммония или ацетата натрия этанольным раствором рубеановодородной кислоты в

виде желто-бурой аморфной соли



. Ионы меди

и никеля образуют осадки черного или синего цвета. Ионы серебра мешают обнаружению кобальта, если присутствуют в больших количествах, так как в этом случае появляется желтое или бурое окрашивание. Ионы марганца и трехвалентного железа (после маскирования последних фторидом натрия) несколько уменьшают чувствительность обнаружения. Другие ионы не мешают.

Каплю анализируемого раствора помещают на фильтровальную бумагу и обрабатывают влажное пятно парами аммиака, помещая бумагу над склянкой с гидроокисью аммония. Затем прибавляют каплю 1%-ного этанольного раствора рубеановодородной кислоты. В присутствии кобальта появляется коричневое пятно или кольцо. Обнаружение кобальта в присутствии меди и никеля можно выполнить, основываясь на неодинаковой скорости реакции трех перечисленных ионов с рубеановодородной кислотой и неодинаковой скорости диффузии растворов образовавшихся соединений на бумаге. Сначала реагируют ионы меди, затем ионы никеля и кобальта. Вследствие капиллярного разделения на фильтровальной бумаге можно обнаруживать одновременно кобальт, никель и медь, причем в центре образуется буро-зеленое кольцо рубеаната меди, затем бурое кольцо рубеаната кобальта, а на периферии — синее кольцо рубеаната никеля.

Для обнаружения кобальта (и некоторых других элементов) в частицах весом 10^{-10} — 10^{-15} г, находящихся в атмосферном воздухе [1297], наносят на предметное стекло желатино-глицериновые пленки, импрегнированные растворами рубеановодородной кислоты и ацетата аммония в моноэтиловом эфире этиленгликоля. Окрашенные зоны рассматривают под микроскопом в отраженном свете.

Из табл. 14 видно, что различные производные рубеановодородной кислоты не имеют каких-либо существенных преимуществ по сравнению с рубеановодородной кислотой.

Дифенилтиокарбазон (дитизон) и дифенилтиокарбазид. Эти реагенты не имеют большого значения для обнаружения кобальта. При встряхивании хлороформного раствора дитизона с аммиачным раствором солей кобальта образуется красновато-фиолетовый дитизонат [435, 706, 709], что было предложено использовать для обнаружения кобальта [707]. Дитизон применяется для извлечения кобальта из разных растительных и животных материалов перед его определением различными методами [827, 1037, 1154] (см. гл. 9).

Этанольный раствор дифенилтиокарбазида дает с солями кобальта желтый осадок в нейтральной среде и красный — в слабощелочном растворе [1192]; аналогично реагируют многие другие ионы.

Тиокислоты и их производные. Изучено взаимодействие солей кобальта с тиоуксусной [602], тиомалоновой [1301], тиопропионовой [1012], тиогликолевой [527], тиояблочной [1236], тиобарбитуровой [1398] кислотами и с анилидами тиогликолевой кислоты [452]. Эти реагенты образуют с солями кобальта растворимые или малорастворимые окрашенные соединения, в которых кобальт может быть двух- или трехвалентным. Для обнаружения кобальта тиоуксусной кислотой поступают следующим образом.

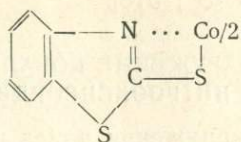
К подкисленному соляной кислотой испытываемому раствору прибавляют немного твердого тиоацетата аммония, несколько капель раствора SnCl_2 (для устранения влияния железа) и равный объем изоамилового спирта или смесь ацетона и диэтилового эфира или этанола и эфира. Неводный слой в присутствии кобальта окрашен в синий цвет, обусловленный образованием соединения: $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{Co} \cdot 2\text{CH}_3\text{COSNH}_4$.

Тиопропионовая кислота образует окрашенное в зеленый цвет соединение; окраска постепенно переходит в бурую, быстрее — при действии различных окислителей. При выполнении реакции в аммиачном растворе кобальт может быть обнаружен в присутствии меди и никеля, а также ряда других элементов.

Аниlid тиогликолевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{SH}$ можно применить для обнаружения кобальта в систематическом ходе качественного анализа; образуется красновато-коричневый осадок, нерастворимый в кислотах, в то время, как соединения реагента с никелем и железом легко растворимы в кислоте.

Тиоспирты и их производные. Исследованы реакции солей кобальта с тиоглицерином [527], толуол-3,4-дителиолом [577—579], 3-меркапто-4-окситолуолом [102], меркапто-бензтиазолом [955]. Толуол-3,4-дителиол и 3-меркапто-4-окситолуол могут быть использованы как общие реагенты для качественного анализа, посредством которых можно проводить разделение смеси катионов на группы. Толуол-3,4-дителиол был также использован для обнаружения кобальта. Соли кобальта дают с реагентом в водно-пиридиновом или изоамилацетатном растворах соединения ярко-синего цвета. Для обнаружения кобальта в осадке сульфидов кобальта и никеля на смесь последних действуют пиридиновым раствором реагента, сульфид кобальта при этом растворяется, образуя соединение синего цвета [579], а сульфид никеля остается нерастворенным.

Меркаптобензтиазол образует с солями кобальта зеленые кристаллы



многие другие катионы также образуют окрашенные осадки [955].

Тиомочевина и ее производные. Некоторые данные приведены в табл. 14. Тиомочевина пригодна для обнаружения кобальта в присутствии меди, а также никеля и хрома при предельном отношении $\text{Cu} : \text{Ni} : \text{Cr} = 20 : 1 : 1$. Можно использовать также метод растирания твердой пробы с мочевиной [31, 268].

Тиосемикарбазоны и тиосемикарбазиды. Фенилтиосемикарбазид $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSNH}$, [691, 1121], 1, (2-хинолин)-4-аллилтиосемикарбазид [1293] и тиосемикарбазоны ряда альдегидов и кетонов [1079] взаимодействуют с солями кобальта. Тиосемикарбазон бензальсемицилальацетона применим для обнаружения кобальта. Фенилтиосемикарбазид дает в щелочном или аммиачном растворе солей кобальта зеленое окрашивание или зеленый осадок; минимально обнаруживаемое количество составляет около 1 мкг [1121].

Дитиокарбаминаты. Применяются главным образом для определения кобальта и его определения (стр. 75). Известно [777] применение диэтилдитиокарбамината для микрохимического обнаружения кобальта в присутствии никеля. Дитиокарбаминат аммония $\text{H}_2\text{NCS—SNH}_4$ [640, 861, 1053, 1192] образует с солями кобальта осадок зеленого цвета; аналогичные реакции дают также многие другие элементы. Можно применять циклогексилэтиламиндитиокарбаминат $\text{C}_2\text{H}_5[(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N—CS—SNH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_{11}]$ [651, 823].

Ксантогенаты. Применялись метил- и этилксантогенаты [58, 539, 540] и вискоза [999, 1396, 1397] для обнаружения кобальта. Некоторые данные приведены в табл. 14.

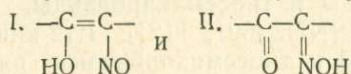
При обнаружении ионов кобальта этилксантогенатом поступают так [58].

К 1 мл анализируемого раствора прибавляют 1 мл 30%-ного раствора уксусной кислоты, 0,1—0,2 г цинковой пыли (для восстановления мешающих ионов) и фильтруют. К фильтрату прибавляют 4 мл концентрированного раствора гидроокиси аммония, 2 мл 1 N раствора этилксантогената калия и 1 мл изобутилового спирта и перемешивают. В присутствии кобальта появляется темно-зеленое окрашивание спиртового слоя. Железо, медь, никель и большинство других катионов не мешают обнаружению кобальта.

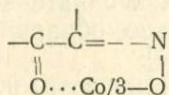
Другие серусодержащие реагенты. Описаны аналитические реакции кобальта с 8-меркаптохинолином [56], сульфазолом [86], тиофосфатом $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ [1516].

3. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА НИТРОЗО- И НИТРООКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

Чувствительность обнаружения ионов кобальта нитрозоокси-соединениями значительно выше, чем чувствительность других реагентов на кобальт (см. табл. 14). Реагенты этого типа отличаются также довольно высокой селективностью и позволяют обнаруживать кобальт в присутствии больших количеств ионов посторонних элементов. Преобладающее большинство рассматриваемых ниже реагентов содержит нитрозо- и оксигруппы в орто-положении; такая группировка, по Кульбергу [192], является функционально-аналитической на кобальт. Реагенты подобного типа способны существовать в двух таутомерных формах:



По Файглю [321], с ионами трехвалентного кобальта реагирует хиноноксимная форма II, образуя комплексные соединения следующего типа:



1-Нитрозо-2-нафтол. Свойства соединения кобальта с этим реагентом были уже рассмотрены на стр. 31. Обнаружение кобальта 1-нитрозо-2-нафтолом описывается во многих работах [13, 131—133, 232, 405, 406, 408, 443, 495, 559, 587, 642, 666, 683, 689, 792, 793, 1047, 1261, 1338, 1360, 1410, 1435]. Реагент образует осадки не только с ионами кобальта, а также с ионами уранила, церия(IV), ртути(I), ванадия(V), титана(III), никеля, ртути(II), меди и железа, однако большинство этих осадков растворимо в кислотах, и поэтому обнаружение кобальта с использованием 1-нитрозо-2-нафтола достаточно селективно. Влияние железа и меди устраняют, осаждая ионы трехвалентного железа фосфатом натрия, причем таким путем устраняется также влияние уранил-ионов; медь восстанавливают иодидом калия, а выделившийся иод удаляют прибавлением сульфита натрия.

Обнаружение кобальта в присутствии железа производится так.

Каплю исследуемого кислого раствора наносят на фильтровальную бумагу, прибавляют каплю 1%-ного ацетонового раствора реагента и несколько капель 10%-ного водного раствора фосфата натрия. В присутствии кобальта

появляется бурое пятно. Для обнаружения кобальта в присутствии меди смешивают на капельной пластинке каплю испытуемого раствора с каплей 1 *N* раствора соляной кислоты, прибавляют небольшое количество 10%-ного раствора иодида калия и немного твердого сульфата натрия. Затем прибавляют 1 каплю 1%-ного уксусного раствора 1-нитрозо-2-нафтола и несколько капель насыщенного раствора ацетата натрия. Коричневая окраска указывает на присутствие кобальта. Чувствительность обнаружения увеличивается при использовании щелочного раствора реагента [405]. Обнаружение кобальта в сталях описано в работе [13].

2-Нитрозо-1-нафтол. Реагент несколько более чувствителен, чем 1-нитрозо-2-нафтол, однако он не имеет каких-либо существенных преимуществ. Его применение в качественном анализе изучено в ряде работ [443, 508, 886].

Для обнаружения кобальта к 1 *мл* нейтрального раствора соли кобальта прибавляют 3 капли 0,1%-ного этанольного раствора реагента, 2 капли 1 *M* раствора едкого натра и немного тартрата натрия-калия. Через 30 мин. прибавляют 0,5—1,0 *мл* бензола и 2—5 капель 5 *M* раствора серной кислоты. Слой бензола окрашивается в красный цвет.

Описан хроматографический метод обнаружения кобальта [90] в присутствии катионов щелочноземельных металлов, алюминия, трехвалентного железа, марганца, цинка, никеля, свинца, меди, кадмия, молибдена и ванадия.

1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-R-соль). Предложена для обнаружения кобальта [206, 791, 924, 1408]; она образует с солями кобальта растворимое соединение красного цвета, его свойства были описаны на стр. 32. С нитрозо-R-солью реагируют также ионы двухвалентного железа, никеля, меди и других металлов, однако образующиеся соединения легко разрушаются кислотами.

Методика обнаружения кобальта такова.

К 2 *мл* исследуемого раствора прибавляют 1 *г* твердого ацетата натрия и 2 *мл* 0,5%-ного раствора реагента. Нагревают раствор до кипения и прибавляют постепенно 1 *мл* концентрированной азотной кислоты и затем продолжают кипячение 1 мин. Появление устойчивого красного окрашивания указывает на присутствие кобальта. Никель, железо, медь и хром мешают только при концентрации выше 0,1 *M*.

2-Нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота. Она взаимодействует с ионами кобальта аналогично предыдущему реагенту [642, 1261].

Большинство обычных катионов не мешает обнаружению кобальта. Катионы трех- и двухвалентного железа легко маскируются фторидом натрия. Ионы серебра, молибдена, вольфрама, циркония, таллия и анион хромовой кислоты образуют желтые осадки и мешают обнаружению кобальта уже при отношении 1:1. Ионы ртути (I), меди и церия дают оранжевые осадки, а ионы родия и палладия — осадки фиолетового цвета.

2,7-Динитрозо-1,8-динафтол-3,6-дисульфокислота [1361]. Она реагирует с солями кобальта, при этом окраска из коричнево-

желтой переходит в васильково-синюю. Катионы никеля и меди также дают окрашенные соединения, но их легко замаскировать цианидом калия.

Другие реагенты, содержащие нитрозогруппы. Предложено применять *o*-нитрозофенол [432, 433], 4-нитрозорезорцин [1162], изонитрозодимедон [761], 1,3-изонитрозоциклогексанон [1424], гринитрозопропан [644], 4-изонитрозо-1-фенил-3-метилпиразолон [644, 845], изонитрозоацетофенон [953], 2-изонитрозо-1-кетотетрамин [694, 1262, 1370], изонитрозоацетон [644], нитрозосалициловую кислоту [195] и др. Характеристика некоторых из перечисленных реагентов приведена в табл. 14.

Нитрооксисоединения. Пикриновая кислота применяется для микрокристаллоскопического обнаружения кобальта [167]. Для этой цели можно также использовать 2,4-динитронафтол [1047], который образует с ионами кобальта оранжево-желтые розетки.

4. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА В ФОРМЕ ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТИАТА

Нитрит калия в уксуснокислом растворе образует с солями кобальта желтый осадок $K_3Co(NO_2)_6$ [296, 624].

Чувствительность обнаружения невелика, около 0,4 мг кобальта [38]. Нитрит калия применяется в большинстве случаев для отделения кобальта от мешающих элементов (см. стр. 68). Рекомендовано также заменять катион калия ионами других металлов, например таллия [305, 670] или цезия [867]. Для микрокристаллоскопического обнаружения кобальта пригоден также нитрокобальтиат уротропина [161]; последняя реакция была рекомендована для обнаружения кобальта в почвах [127].

5. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА ОКСИМАМИ

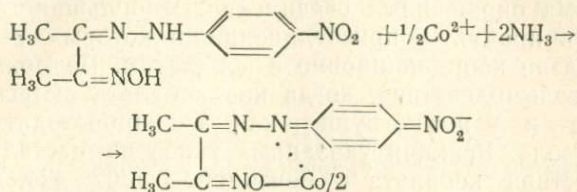
Ацетоноксим. Исследуемый раствор выпаривают досуха с уксусной кислотой и затем остаток смешивают с 1—2 мл хлороформа. К приготовленной суспензии прибавляют кристаллик ацетоноксида; появление синего окрашивания указывает на присутствие кобальта. Соли никеля мешают.

β -Фуруиноксим. Каплю анализируемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, высушивают, наносят каплю раствора реагента и выдерживают над парами аммиака. В присутствии кобальта появляется коричневое пятно. Обнаружению кобальта мешают 10-кратные количества висмута, 20-кратные количества хрома и алюминия, 100-кратные количества мышьяка, сурьмы и олова и 200-кратные количества свинца и ртути (II). Марганец, кадмий и цинк мешают.

Диацетилмоксим *p*-нитрофенилгидразона. К капле испытуемого раствора прибавляют каплю концентрированного раство-

ра гидроокиси аммония и 2 капли 0,1%-ного этанольного раствора реагента. В присутствии кобальта появляется фиолетовое или розовое окрашивание.

Реакция проходит в соответствии с уравнением



Синюю окраску аммиакатов никеля и кобальта устраняют прибавлением раствора цианида калия.

Ряд методик обнаружения кобальта основан на использовании диметилглиоксима [502, 566, 697, 726, 1295, 1349]. Аммиачные растворы солей кобальта реагируют с раствором диметилглиоксима с образованием растворимых коричневых соединений, подробно изученных Чугаевым [346] и другими авторами [690]. Коричневая окраска устойчива при добавлении уксусной кислоты. Реакция не очень чувствительна (см. табл. 14), но чувствительность можно повысить прибавлением органических аминов — бензидина, *o*-толидина, диамино-дibenзофурана, дианзидина и др. [566].

Для обнаружения кобальта в осадке сульфидов никеля и кобальта поступают так.

Осадок сульфидов растворяют в смеси соляной и азотной кислот и раствор после фильтрования выпаривают досуха. Остаток растворяют в разбавленной уксусной кислоте, прибавляют 1 г твердого ацетата натрия, 0,5 мл 0,5%-ного этанольного раствора бензидина и затем избыток 1%-ного этанольного раствора диметилглиоксима. Если необходимо, отфильтровывают осадок диметилглиоксимата никеля. В присутствии кобальта фильтрат (или первоначальный раствор, если никеля нет) окрашен в красный цвет.

При обнаружении кобальта (по образованию его окрашенного соединения с диметилглиоксимом и сульфидом [952]) к раствору соли кобальта, содержащего никель, прибавляют раствор ацетата натрия и затем раствор диметилглиоксима, отфильтровывают осадок и прибавляют к фильтрату немного раствора сульфида натрия. В присутствии кобальта появляется фиолетовое окрашивание; окрашенное соединение можно извлечь изоамиловым спиртом для повышения чувствительности обнаружения. Еще более повышается чувствительность в том случае, если кобальт окислить до трехвалентного [1143]. К анализируемому раствору прибавляют гидроокись аммония, затем избыток диметилглиоксима, фильтруют, если необходимо, и к фильтрату прибавляют перекись водорода, после чего нагревают до кипения. Далее прибавляют 2 капли раствора полисульфида натрия. В присутствии кобальта появляется синее окрашивание. Чувствительность обнаружения 1:5 000 000, ни один из обычных ионов не мешает реакции.

Состав образующегося соединения соответствует [1029] формуле $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{S}_n]$, где *DH* — диметилглиоксим. Вместо полисульфида можно пользоваться различными восстановителями; так, в присутствии стannита Na_2SnO_2 появляется красное окрашивание [1241].

6. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА АМИНАМИ

Многочисленные ароматические амины и соединения других классов, содержащие первичные, вторичные или третичные аминные группы, реагируют с солями кобальта с образованием комплексных окрашенных соединений. В большинстве случаев получают продукты присоединения, в которых азот аминной группы связан координационно с кобальтом. Возможен и иной характер взаимодействия, когда ион кобальта вытесняет водород аминной или иминогруппы, как это происходит в случае бензидазола. Реакции указанных типов осуществляются при взаимодействии кобальта с бензидином [302, 424, 696, 1346], *o*-фенилендиамином [658], β -нафтиламином [625], *o*-фениленгуанидином [645], антипирином [1419, 1500], дициандиамидом [780], 1,2-диаминоантрахинонсульфоокислотой [648, 1426], пиперидином [698], 2-(2-пиридин)-пирролом [672, 673], бензимидазолом, дифенилкарбазидом [791], глиоксалином [706], родамином [769], галлоцианином [643, 650], 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном [644, 646, 647] и др. Практическое значение для обнаружения кобальта имеют только некоторые из этих реагентов.

Обнаружение кобальта с бензидином основано на его окислении солями трехвалентного кобальта в щелочном растворе с образованием продукта синего цвета.

К испытываемому раствору прибавляют разбавленный раствор едкого натра до щелочной реакции и затем нагревают до кипения. Фильтруют и к остатку прибавляют каплю уксуснокислого раствора бензидина. В присутствии кобальта появляется интенсивное синее окрашивание. Марганец, церий, таллий, хром и другие окислители дают такую же реакцию и должны отсутствовать [696].

Пиперидин $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ взаимодействует с нитропруссидом натрия с образованием пентацианоаминоферроата натрия $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который является очень чувствительным реагентом на кобальт. Аналогичные соединения с нитропруссидом натрия дают пиридин и другие первичные, вторичные и третичные амины жирного ряда. Соединение $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}]$ реагирует с солями кобальта, причем получается травянисто-зеленый осадок $\text{CoNa}[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}]$.

Для испытания на кобальт помещают каплю 1%-ного раствора реагента на фильтровальную бумагу и прибавляют каплю нейтрального или слабоокислого анализируемого раствора. В присутствии кобальта появляется травянисто-зеленое пятно или кольцо, которое не удаляется при промывании водой [698].

7. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Помимо перечисленных в табл. 14, описаны реакции кобальта и других элементов с метилоранжем и аналогичными азосоединениями [589, 1194—1198], анилиновым желтым S [932], 2-аминонафталин-(1-азо)-бензол-2-дикарбоновой кислотой [72], с которыми катионы кобальта образуют растворимые и мало-

растворимые окрашенные соединения; некоторые из них пригодны для микрохимического обнаружения кобальта в присутствии никеля.

Водный раствор эриохромкрасного В при добавлении нитрата натрия и уксусной кислоты становится красновато-желтым, однако в присутствии кобальта появляется оранжевое окрашивание. Никель мешает и его необходимо удалить.

Раствор, не содержащий никеля, нейтрализуют твердым бикарбонатом натрия, прибавляют 5—10 капель раствора красителя, затем 2 капли 3,5%-ного водного раствора нитрита натрия и подкисляют разбавленной уксусной кислотой. Хром и ванадий также дают оранжевую окраску, однако окраска от хрома быстро исчезает.

8. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА СПИРТАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Описаны методики обнаружения кобальта пирокатехином [1471], резорцином [979], глицерином [237], сахарозой [1435], *o*-фталевой кислотой [1520], гексагидробензойной кислотой $C_6H_{11}COOH$ [907, 908], микрокристаллоскопическое обнаружение кобальта в форме пиридин- и уротропин-малонатных комплексов [342].

9. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА ДРУГИМИ РЕАГЕНТАМИ

Предложены методы обнаружения кобальта [254] методом растирания [136], при помощи тиосульфата натрия [355] в виде окрашенного в винный цвет соединения $Na_2[CO(S_2O_3)_2]$, 7-нитро-8-оксихинолин-5-сульфокислоты [1088], алканина [727], 8-оксихинолина [682], фурфурола [275], аллоксана [615, 616], кохинола [769], родизоновой кислоты [1109], 5,8-диоксихиноксалина [889], 3- и 5-оксиминометилсалициловой кислоты [1218] и с применением различных других реагентов [237, 264, 300, 402, 444, 579, 587, 706, 1108, 1350, 1473, 1479].

Изучались цветные реакции ионов кобальта и других металлов с биссалицилальдегидэтилендиамином $C_6H_4CH(OH)CH : N : CH_2CH_2N : CH(OH)C_6H_4$ [1326].

Ионы кобальта обнаруживают по его каталитическому действию на реакцию окисления люминола перекисью водорода [278, 1164]. Используются также родамин С [550], кошениль и другие реагенты.

10. ОБНАРУЖЕНИЕ КОБАЛЬТА В РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Описаны методики обнаружения кобальта в минералах [232, 576], лаках [408], сталях [683, 765, 875], тканях [193, 1142, 1371].

Обзор по применению микроанализа к изучению состава минерального сырья и технических продуктов см. [18].

Глава III

ОТДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кобальт содержится в рудах, минералах, сплавах, сталях и других промышленных и природных материалах чаще всего вместе с железом, никелем, марганцем, медью, хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием и некоторыми другими элементами. Поэтому большое значение имеют методы отделения кобальта от названных элементов.

Не утратили практического значения классические методы, основанные на различной растворимости сульфидов или гидроксидов металлов, хотя эти методы пригодны главным образом для группового разделения. Кобальт находится в III аналитической группе катионов. Осаждение с сероводородом в кислой среде позволяет отделять катионы IV и V групп от кобальта. Сульфид аммония применяется для отделения кобальта совместно с другими катионами III группы от щелочных и щелочноземельных металлов. Возможны также разделения внутри III группы, если тщательно регулировать кислотность раствора в процессе осаждения. Известны, например, методы осаждения цинка сероводородом в присутствии кобальта в слабокислом растворе, отделения кобальта от марганца и др. Сероводородный метод был усовершенствован Остроумовым, который предложил осаждавать сульфиды кобальта (и никеля) из пиридиновых растворов; это дает возможность достигнуть более четкого разделения и получить сульфиды в виде хорошо отфильтровываемых плотных кристаллических осадков.

Различная растворимость гидроксидов металлов позволяет осуществить гидролитическое отделение кобальта от высоковалентных легкогидролизующихся ионов III аналитической группы, а именно, от ниобия, тантала, циркония, титана, железа, алюминия, галлия, индия, таллия, хрома, урана, бериллия, редкоземельных элементов. Применяется осаждение гидроксидом аммония, ацетатом, сукцинатом или бензоатом аммо-

ния, суспензиями гидроокисей цинка, ртути и др. суспензиями карбоната бария. Хорошие результаты получаются при осаждении пиридином. Во всех этих случаях кобальт остается в растворе вместе с марганцем, цинком, никелем, кадмием и др.

Осаждение гидроокиси трехвалентного кобальта позволяет отделить его от цинка или от никеля; для отделения от никеля используется также соосаждение кобальта вместе с двуокисью марганца.

Из других методов следует упомянуть отделение железа от кобальта фторидом натрия или фосфатом натрия.

Наиболее селективный метод отделения кобальта от почти всех других элементов заключается в осаждении гексанитрокобальтата калия, таллия, серебра и др. Метод имеет большое значение для анализа руд и сплавов кобальта, когда необходимо отделить кобальт от никеля, железа, марганца, меди и других элементов.

Другая группа методов отделения основана на применении органических осадителей. Образующиеся соединения в большинстве случаев хорошо растворимы в неводных растворителях, что позволяет применить экстракцию. Описаны методы отделения кобальта с использованием купферона, 8-оксихинолина, диэтилдитиокарбамината натрия, этилксантогената, нитрозонафтолов, этилендиамина и триэтаноламина коричной кислоты, фенилтиогидантоиновой кислоты.

Экстракционные методы применяются при извлечении роданидов кобальта и соединений тетрароданида кобальта с органическими аминами и другими органическими катионами больших размеров, при извлечении дитизонатов и ацетилацетонатов.

Из перечисленных органических осадителей хорошие результаты дает фенилтиогидантоиновая кислота, которая позволяет отделять кобальт от мышьяка, урана, ванадия, титана, вольфрама, молибдена, цинка, марганца, алюминия, магния, кальция. Из экстракционных методов разделения хорошо зарекомендовал себя дитизоновый метод, особенно для малых количеств кобальта. Экстракция дитизоном в кислом растворе позволяет отделить медь от кобальта; наоборот, в слабощелочных цитратных растворах экстрагируется дитизонат кобальта, а железо, титан, хром, ванадий и другие металлы, не образующие дитизонатов, остаются в водном растворе. Экстракцию двойных и тройных роданидных комплексов кобальта можно также с успехом использовать для отделения кобальта от большинства других элементов, в том числе от никеля, железа и меди, если последние два элемента замаскировать.

Электрохимические методы разделения применяются не так часто. Выделение кобальта электролизом из аммиачных растворов позволяет отделять его от цинка, кадмия и других элементов, однако медь и никель также осаждаются на катоде. Для

отделения кобальта от цинка можно их выделить на ртутном катоде, а затем анодным растворением перевести в раствор цинк; кобальт при этом остается в амальгаме.

Часто применяются методы адсорбционной, осадочной, ионообменной и бумажной хроматографии. Описан ряд методов отделения кобальта, главным образом от никеля, меди, железа и некоторых других элементов, с использованием в качестве адсорбентов окиси алюминия, целлюлозы, пермутитов. Большое распространение имеют ионообменные методы разделения на колонках с анионитами. В $9N$ растворе соляной кислоты образуются хлоридные анионные комплексы кобальта, меди, цинка и железа, поглощаемые ионообменной смолой; никель и марганец проходят при этом через колонку. При последующей обработке $4N$ соляной кислотой элюируется кобальт, а железо, медь и цинк остаются на анионите. Описаны также катионообменные методы: в этом случае поглощенный катионитом кобальт элюируют смесью органических растворителей с соляной кислотой, например ацетоном, метилизопропилкетонем и др.

Методы хроматографии на бумаге используются в ряде случаев для качественного обнаружения кобальта в присутствии посторонних элементов; описано также много методик полуколичественного или количественного определения. Описаны методики разделения смесей, содержащих кобальт, никель, медь, железо, цинк, марганец, кадмий, свинец, уран и др.

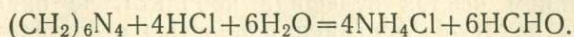
Разработаны также различные электрохроматографические методы разделения.

1. РАЗДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОСАДИТЕЛЯМИ

Разделение сероводородом и сульфидом аммония. *Отделение катионов IV и V групп от кобальта сероводородом* [83]. В сильноокислых растворах (рН 1) сероводород осаждает катионы IV и V групп в виде малорастворимых сульфидов. Таким путем отделяют медь, серебро, ртуть, свинец, висмут, кадмий, рутений, родий, палладий, осмий, мышьяк, золото, платину, олово, сурьму, иридий, германий, селен, теллур, молибден, таллий, индий, галлий, ванадий и вольфрам от кобальта и других катионов III группы. Однако в присутствии четырехвалентного олова часть кобальта увлекается осадком сульфида олова. Соосаждение предотвращается при пропускании сероводорода в нагретый до 60°C раствор в $1N$ соляной кислоте и акролеин в концентрации $0,5$ мл на 100 мл раствора [715].

Отделение кобальта и других катионов III группы от катионов II и I групп сероводородом. При осаждении сульфидом аммония в слабощелочном растворе получают трудноотфильтровываемые слизистые осадки, легко дающие коллоидные растворы. По Остроумову [244], это происходит главным обра-

зом потому, что осаждение идет при слишком высоком рН. Рекомендуется осаждавать катионы III группы сероводородом из слабокислых растворов в присутствии гексаметилентетрамина (уротропина), который медленно реагирует с кислотой по уравнению



Таким образом, кислотность раствора постепенно уменьшается во времени и сульфиды образуются медленно в оптимальных условиях кислотности. Методика осаждения сводится к следующему [244].

К раствору солей, содержащему приблизительно 0,5 г окислов металлов III группы, прибавляют 20—25 г хлорида аммония и нейтрализуют раствор аммиаком. Объем раствора доводят до 150 мл, прибавляют бумажную массу и нагревают раствор до 60° С. Далее прибавляют по каплям 6 мл солянокислого пиридина и начинают пропускать умеренный ток сероводорода. Спустя 10—15 мин., прибавляют из капельной воронки по каплям при взбалтывании 7 г уротропина в виде раствора (35 мл 20%-ного раствора), колбу переносят на электрическую плитку и продолжают пропускать сероводород еще 45—60 мин., не доводя раствор до кипения. Далее снимают колбу с плитки и пропускают сероводород до полного охлаждения раствора до комнатной температуры. Осадок сульфида отфильтровывают и промывают 3%-ным раствором нитрата аммония, к которому прибавлено 0,5 мл свежеприготовленного раствора сульфида аммония на каждые 100 мл. Сульфиды выделяются в плотной кристаллической форме, хорошо отфильтровываются и практически не окисляются на воздухе.

Отделение цинка от кобальта сероводородом. При осаждении цинка сероводородом в слабокислом растворе часть кобальта всегда соосаждается вместе с ZnS [803]. Послеосаждение кобальта уменьшается при введении акролеина [531]. Он хорошо адсорбируется осадком сульфидов и реагирует с сероводородом на поверхности частиц. Это снижает концентрацию ионов S²⁻ до такого уровня, при котором не происходит больше образования сульфида кобальта.

К нейтральному анализируемому раствору, содержащему около 0,25 г цинка и свободному от хлоридов, добавляют 6—8 г сульфата аммония, разбавляют до 250—300 мл и прибавляют 0,2 мл акролеина. В раствор пропускают сероводород 30 мин. и прибавляют 5—10 мл 0,02%-ного раствора желатины. Оставляют на 15 мин., осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. Прибавление акролеина предупреждает соосаждение кобальта также в других случаях, например при определении цинка антралиновой кислотой [1161].

Отделение кобальта (и никеля) от марганца сероводородом в слабокислом растворе. При осаждении из ацетатного буферного раствора часть кобальта остается в растворе. Кроме того, хотя сульфид кобальта при этом выделяется в плотной форме [807, 809], тем не менее он быстро окисляется на воздухе и его

трудно промыть. Было предложено осаждать кобальт из пиридиновых растворов с рН около 4,5; концентрация свободных ионов кобальта в таких растворах невелика вследствие образования пиридиновых комплексов, поэтому осаждение происходит медленно и получается кристаллический легкоотделяемый фильтрованием осадок сульфида кобальта, не окисляющийся заметно на воздухе. Марганец полностью остается в растворе [243].

Методика осаждения такова [244].

К 200 мл нейтрального или слабокислого раствора прибавляют раствор солянокислого пиридина (5 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют 25 мл воды и нейтрализуют пиридином по метиловому красному). Раствор нагревают до кипения, прибавляют 5—10 мл 20%-ного раствора пиридина и пропускают через горячий раствор при взбалтывании ток сероводорода. Кристаллический сульфид кобальта отфильтровывают и промывают сероводородной водой, содержащей несколько капель пиридина.

Отделение кобальта и других катионов III группы от катионов II и I групп сульфидом аммония. Детальное описание методики осаждения можно найти в руководствах по неорганическому анализу [83]. Если необходимо отделить кобальт не только от катионов II и I групп, но также и от катионов III группы, осаждаемых сульфидом аммония в виде гидроокисей (титан и др.), то кобальт осаждают сульфидом аммония из слабощелочного раствора, содержащего винную кислоту.

Разделение регулированием концентрации водородных ионов. Разделение гидроокисью аммония. Отделение алюминия, железа и других трех-, а также четырехвалентных элементов от кобальта гидроокисью аммония дает неудовлетворительные результаты из-за соосаждения кобальта с осадками гидроокисей. В осадке гидроокисей осаждается некоторое количество кобальта даже при двукратном переосаждении [1009]. Поэтому метод мало пригоден для количественного разделения. Проверка с использованием Co^{60} показала, что количественное отделение алюминия и железа от кобальта происходит только при рН 5,5—5,9 из раствора, содержащего около 5% хлорида аммония [222].

Разделение пиридином. При осаждении легкогидролизующихся катионов высоковалентных металлов пиридином создаются более благоприятные условия для их отделения от кобальта, так как последний образует пиридиновые комплексы и не наблюдается соосаждение. При применении пиридина малорастворимые гидроокиси выделяются значительно медленнее и более плотные, чем в случае аммиака. Посторонние ионы на таких осадках адсорбируются мало. Кроме того, вследствие сравнительно низкого значения рН (около 6,5) осадки мало пептизируются и легко отфильтровываются и промываются.

По Остроумову [244], осаждение пиридином позволяет полностью отделять железо, алюминий, хром, уран, индий, галлий, титан, цирконий, торий и скандий от кобальта (и других двухвалентных металлов). Этот метод изучался и другими авторами [1347]. Значительные количества сульфатов мешают разделению. Кроме того, в этом случае выделяются основные соли алюминия, железа и хрома, а осадок очень плохо отстаивается и проходит через фильтр; осаждение не количественно. Если количество сульфатов невелико, разделение удается в присутствии хлорида аммония, который препятствует образованию основных солей и способствует быстрой коагуляции осадка.

При отделении железа, алюминия, хрома, циркония и титана поступают следующим образом.

К кислому солянокислому раствору, содержащему разделяемые металлы, прибавляют 10—15 г хлорида аммония на каждые 100 мл раствора; затем раствор осторожно нейтрализуют гидроокисью аммония до появления исчезающей мути, которую уничтожают прибавлением нескольких капель соляной кислоты. Раствор нагревают до кипения, причем при значительных количествах титана и циркония они частично выпадают в виде быстро коагулирующего осадка. После того как раствор нагрет до кипения, снимают стакан с горелки и прибавляют при тщательном перемешивании в присутствии метилрота 20%-ный раствор пиридина до перехода окраски индикатора в желтую. Затем прибавляют еще 10—15 мл раствора пиридина, дают раствору закипеть и переносят стакан на водяную баню, где выдерживают до полной коагуляции осадка. Далее осадок отфильтровывают, промывают горячим 3%-ным раствором нитрата аммония с несколькими каплями пиридина. В фильтрате вместе с кобальтом могут находиться марганец, никель, цинк, щелочноземельные и щелочные металлы. Разработаны также аналогичные методы отделения индия и галлия от кобальта.

По данным Морачевского [222], применение пиридина для отделения алюминия и железа от кобальта дает наилучшие результаты по сравнению с отделением посредством гидроокиси аммония или ацетата натрия.

Разделение α -пиколином $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. Пиколин представляет несколько более сильное основание, чем пиридин, и создает в растворе рН около 7. Он применяется [244] для отделения бериллия от кобальта. Методика разделения аналогична описанной выше при применении пиридина.

Разделение гексаметилентетрамином и мочевиной. Для гидротитического осаждения было предложено применять уротропин [562, 987, 1219, 1220, 1384]. Он медленно реагирует с водородными ионами раствора и постепенно снижает их концентрацию. Однако наблюдается значительная адсорбция осадком гидроокисей ионов кобальта и других двухвалентных металлов, поэтому для количественного разделения необходимо переосаждение. Уротропин применяется для разделения катионов в качественном анализе [146]. Для этой же цели предложено [416] применять мочевины.

Для осаждения гидроокисей анализируемый раствор нагревают на водяной бане, добавляют раствор гидроокиси аммония до начала выделения осадка, вводят 1 г мочевины и нагревают смесь на кипящей водяной бане до нейтральной реакции на лакмус. Немного кобальта сосаждается с гидроокисью железа, но соосаждения практически нет с гидроокисями бериллия, церия, лантана и циркония.

Предложен метод разделения никеля и кобальта, основанный на малой растворимости продукта присоединения уротропина к $MgCo(CN)_4$ и растворимости аналогичного соединения никеля [1403].

Разделение ацетатом натрия и ацетатом аммония. Метод применим для отделения железа от кобальта. Алюминий и хром не осаждаются ацетатом полностью.

При обычном способе кислый раствор нейтрализуют сначала гидроокисью аммония и карбонатом аммония до полной нейтрализации всей свободной кислоты, затем разбавляют кипящей водой, прибавляют ацетат натрия и кипятят до полного выделения основных ацетатов железа. Полное отделение возможно только при повторном осаждении. Другой метод [516, 740] состоит в удалении избытка свободной кислоты выпариванием в присутствии хлорида калия, который прибавляют для образования двойной соли с хлоридом железа. Далее растворяют почти сухие соли в воде и поступают, как в предыдущем случае. Железо, титан и цирконий полностью отделяются от кобальта однократным осаждением, хотя некоторое количество железа остается в растворе. Предложен также метод [1080], в котором вместо ацетата натрия применяют ацетат аммония.

Разделение сукцинатом натрия. Метод вполне аналогичен ацетатному методу, однако дает менее четкое разделение железа и кобальта и требует повторного осаждения.

Разделение бензоатом аммония [929]. Метод аналогичен описанным выше и позволяет отделять железо, алюминий и хром от кобальта (и других двухвалентных элементов), однако в случае значительных количеств последнего для полного разделения необходимо переосаждение.

Разделение суспензией карбоната бария. Суспензия готовится сливанием растворов хлорида бария и карбоната натрия с таким расчетом, чтобы небольшое количество хлорида бария оказалось в избытке. В этом случае суспензия создает в растворе рН 7,25 [1484]. Суспензия позволяет отделить от кобальта катионы трехвалентного железа, алюминия, титана, циркония, хрома и урана, а также фосфор и ванадий, если присутствуют перечисленные выше элементы.

Разделение суспензией окиси цинка. Суспензия окиси цинка создает в растворе рН около 5,5 и дает хорошие результаты в случае растворов, содержащих серную кислоту и сульфаты [499] при высоком содержании трехвалентного железа. В осадке

от окиси цинка находятся железо (III), вольфрам, ванадий, хром, уран, цирконий, титан, алюминий, фосфор, мышьяк, олово и почти полностью медь, молибден и кремний. Фильтрат содержит почти весь кобальт [832]. Соосаждение кобальта с осадком гидроокиси железа [1016] в общем увеличивается с повышением концентрации кобальта. При переосаждении достигается полное разделение.

Методика разделения, например, при анализе сталей сводится к следующему [200].

Навеску стали растворяют в разбавленной соляной или серной кислоте, окисляют двухвалентное железо азотной кислотой и удаляют большую часть кислот выпариванием раствора почти досуха. Остаток растворяют в горячей воде, разбавляют раствор до 250 мл и прибавляют порциями по 5 мл свежеприготовленную суспензию окиси цинка до полного осаждения железа (достаточный избыток окиси цинка узнается по появлению беловатой мути над коричневым осадком). Осадку дают осесть, через несколько минут его отфильтровывают и промывают холодной водой. Для более полного разделения производят переосаждение. Для этого фильтр с осадком переносят в коническую колбу, в которой вели осаждение, и прибавляют туда 20 мл соляной кислоты (1:1). Содержимое колбы взбалтывают до превращения всего фильтра в бумажную массу, раствор разбавляют до 200 мл и вновь осаждают окисью цинка. Соединенные фильтраты содержат практически весь кобальт.

Разделение суспензией окиси ртути. Окись ртути создает рН около 7,4. Суспензия окиси ртути количественно осаждает из холодного раствора трехвалентное железо, хром и алюминий, однако некоторая часть кобальта также переходит в осадок. Для полного разделения необходимо переосаждение [1337, 1446].

Выделение кобальта и его отделение от других элементов суспензиями гидроокисей алюминия, никеля, марганца. Гидроокись алюминия можно применять для выделения следов кобальта из раствора. Хорошие результаты получены при осаждении гидроокиси алюминия раствором едкого натра при рН от 7,4 до 9,0 и последующем выдерживании осадка в растворе при 30° С на протяжении 15 мин. [856].

Кобальт осаждают гидроокисями никеля и марганца с одновременным окислением до трехвалентного состояния. Для отделения кобальта от больших количеств никеля рекомендуются [303] осаждать ионы двухвалентного кобальта при помощи гидроокиси никеля, а затем окислять кобальт до высшей степени окисления перманганатом.

К анализируемому раствору, не содержащему свободной кислоты, прибавляют суспензию гидроокиси никеля, раствор перманганата, кипятят несколько минут и отфильтровывают осадок, содержащий смесь $Ni(OH)_2$, CoO_2 (или Co_3O_4) и MnO_2 . Большая часть никеля остается при этом в растворе. Осадок растворяют в серной кислоте, содержащей перекись водорода.

Гидроокись трехвалентного кобальта осаждается при более низком значении рН (3,5 и выше), чем гидроокись трехвалентно-

го никеля (5,5 и выше). Разделение производят в присутствии катионов алюминия или меди (при рН 3,5—5,7). К раствору, содержащему кобальт и никель, добавляют гидроокись алюминия или меди и окислитель — хлор. Осадок гидроокиси трехвалентного кобальта отделяют от раствора и промывают водой [328].

Малые количества кобальта можно отделить от больших количеств никеля соосаждением с двуокисью марганца [21]. Аналогичный метод применяется для выделения примесей кобальта из растворов сульфата цинка [327]. Необходимое для осаждения рН 5 создают прибавлением окиси цинка. Далее прибавляют раствор сульфата марганца и перманганат (или хлорат калия, персульфат калия). При этих условиях в осадок переходит до 99% содержащегося в растворе кобальта. Коллектором может служить и гидроокись железа [123]. Способ разработан для технологических целей.

Кобальт отделяют от цинка [223] избытком едкого натра в присутствии перекиши водорода. Для количественного выделения кобальта применяют коллектор, например гидроокись железа.

Разделение и осаждение в виде гексанитрокобальтата калия. Этот способ известен давно [515, 710]. Была исследована применимость гексанитрокобальтата калия для отделения кобальта от большинства элементов, сопутствующих кобальту в наиболее важных промышленных и природных материалах [894, 975]. В присутствии подходящих маскирующих веществ можно полностью отделить кобальт от многих элементов. Осадок $K_3Co(NO_2)_6$ мало растворим в растворах, забуферированных ацетатом натрия, и в этаноле, но растворяется в минеральных кислотах. Поэтому легкогидролизующиеся элементы необходимо предварительно или удалить, или замаскировать. Мешают также элементы сероводородной группы, в частности свинец и медь, а также свинец и щелочноземельные металлы, если они присутствуют совместно с никелем, вследствие образования малорастворимого гексанитрита никеля и меди. Проверка метода с радиоактивным кобальтом показала [1251, 1252]; что осаждение количественное и что на скорость и полноту осаждения кобальта не влияют большие количества ионов никеля, меди, цинка и кадмия, а также тартраты, фториды и хлориды. Однако окислители необходимо удалить. Лучше всего осаждать из сравнительно небольшого объема раствора при комнатной температуре большим избытком нитрита калия (около 20 г).

При маскировании винной кислотой [894] кобальт можно отделить от ионов алюминия, железа, хрома, циркония, а также вольфрама, тантала, ниобия и молибдена. Большое количество титана, ниобия и тантала трудно удержать в растворе винной кислотой; в этом случае рекомендуется маскировать фторидом натрия.

Методика отделения кобальта при анализе промышленных материалов (руд, металлов и др.) сводится к следующему.

Руду или сплав растворяют в подходящих растворителях, например в смеси азотной, винной и фтористоводородной кислот, прибавляют достаточное количество винной кислоты или фторида калия для удержания в растворе посторонних элементов, которые могут выделиться в осадок при последующей нейтрализации. Далее прибавляют раствор едкого кали до отчетливо щелочной реакции по лакмусу и прибавляют ледяную уксусную кислоту до кислой реакции и сверх того еще 4 мл этой кислоты. Не обращая внимания на муть, которая может образоваться в этот момент, нагревают раствор и прибавляют при энергичном перемешивании 200 мл горячего раствора нитрита калия, содержащего 100 г этой соли. Нагревают раствор до кипения и кипятят 5—10 мин. до исчезновения окислов азота. Раствор с осадком оставляют на 4 часа или на ночь. Далее его отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают осадок холодным 3%-ным раствором нитрита калия, а затем водой.

В присутствии больших количеств никеля и щелочноземельных металлов или свинца, а также больших количеств вольфрама необходимо переосаждение. Для этого разлагают осадок смесью азотной и серной кислот, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и удаления большей ее части, прибавляют воду, винную кислоту и повторяют осаждение.

Осадок растворяют в смеси серной и азотной кислот и в полученном растворе определяют кобальт каким-либо из известных методов.

Разделение кобальта и железа фосфатом натрия. Большое количество железа можно отделить от кобальта [1149], осаждавая железо в виде фосфата из уксуснокислого раствора при рН 3,5; осадок фосфата железа практически свободен от кобальта. Описано аналогичное разделение, при котором фосфат железа осаждают при рН 2,5, применяя гидролиз мочевины [1138]. По-видимому, полнота разделения в сильной степени зависит от соотношения железа и кобальта в растворе. Приведены [998] следующие величины рН начала образования (pH_n) и рН полного осаждения (pH_k) фосфатов двух- и трехвалентных металлов (табл. 15).

Таблица 15

Величины рН начала осаждения и полного осаждения фосфатов

Катион	Концентрация, г/л · 10 ²	pH_n	pH_k
Железо (III) . . .	3,9	0,56	4,35
Хром	5,1	3,2	5,0
Алюминий	4,9	2,4	4,8
Кобальт	3,7	3,74	—

Данные таблицы показывают, что при исследованных концентрациях фосфаты трехвалентных элементов нельзя количественно отделить от кобальта. Для отделения железа от кобальта рекомендовано [224] соосаждать фосфат железа вместе с фосфатом кальция в аммиачном растворе.

К раствору, содержащему ионы трехвалентного железа и двухвалентного кобальта, прибавляют раствор нитрата кальция, раствор нитрата аммония до концентрации 5 моль/л и концентрированный раствор гидроксида аммония до рН 9 и осаждают ионы кальция раствором двузамещенного фосфата аммония. Осадок промывают раствором нитрата аммония с рН 9. Железо полностью соосаждается с фосфатом кальция, в то время как кобальт остается в растворе.

Другие методы. Отделение кобальта от железа фторидом натрия [296] основано на образовании плотного кристаллического осадка $5\text{NaF} \cdot 2\text{FeF}_3$ при прибавлении раствора фторида натрия к не содержащему свободных минеральных кислот раствору соли железа. Осадок занимает небольшой объем. Кобальт полностью остается в растворе. Метод рекомендуется применять при анализе железных руд на кобальт.

Разделение никеля и кобальта из аммиачно-карбонатных растворов описано в одном из патентов США [545].

2. РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Разделение органическими реагентами без экстракции.
Отделение кобальта фенилтиогидантоиновой кислотой. Фенилтиогидантоиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHCH}_2\text{COOH}$, впервые предложенная как реагент обнаружения кобальта [1193], применяется для отделения кобальта от ряда элементов. Реагент выделяет ионы кобальта в аммиачном растворе в виде пурпурно-красного осадка непостоянного состава. В аммиачно-цитратном растворе осаждаются полностью также сурьма и медь, частично никель, хотя осадок никелевой соли растворим в концентрированном аммиаке. Соли трехвалентного железа также несколько загрязняют осадок фенилтиогидантоината кобальта. Однако ионы мышьяка, урана, ванадия, титана, вольфрама, молибдена, цинка, марганца, хрома, алюминия, магния и кальция осадков не образуют. Методика отделения такова [1490].

К раствору, содержащему около 25 мг кобальта и не более 1 г железа, прибавляют 8 г лимонной кислоты и нейтрализуют концентрированным раствором гидроксида аммония, который прибавляют в некотором избытке. Нагревают раствор до 35°C и прибавляют 0,7—1,0 г фенилтиогидантоиновой кислоты, растворенной в 30 мл этанола. Колбу с содержимым взбалтывают, нагревают до кипения, осадок отфильтровывают и промывают 0,5%-ным раствором цитрата аммония до отрицательной реакции на железо. Кобальт можно затем определить в виде оксида или сульфата. При определении в виде оксида рекомендуется прокалывать осадок при 1050°C [862].

Осаждение кобальта фенилтиогидантоиновой кислотой применялось также [1490] при определении кобальта в стали с конечным титрованием бихроматом [674]. Фенилтиогидантоиновая кислота применялась [596] для отделения кобальта от никеля и цинка.

Разделение этилендиамином. Известен метод разделения никеля и кобальта при помощи этилендиамина. Трехвалентный кобальт образует растворимый этилендиаминовый комплекс при действии этилендиамина и перекиси водорода; в этих условиях никель образует малорастворимое комплексное соединение фиолетового цвета. Для количественного разделения необходимо пересаживание [1470].

Разделение триэтаноламином $N(CH_2CH_2OH)_3$. Триэтаноламин образует с кобальтом растворимое комплексное соединение карминово-фиолетового цвета, соли никеля и меди дают растворы, окрашенные в синий цвет. Катионы ртути(I), свинца, серебра, кадмия, ртути(II), висмута, олова, железа, алюминия, хрома и цинка образуют осадки различного цвета. Триэтаноламин применяется для качественного обнаружения кобальта [747, 868], для разделения кобальта и никеля [1224], отделения железа от кобальта и никеля [954] и как групповой реагент в качественном анализе [276]. В последнем случае при прибавлении 20%-ного раствора триэтанолamina к растворам, содержащим катионы алюминия, марганца, цинка, висмута, олова(II), сурьмы и железа(II), образуются осадки, нерастворимые в избытке триэтанолamina, а катионы трехвалентного хрома, меди, кобальта и никеля образуют окрашенные растворимые соединения; катионы ртути, свинца и четырехвалентного олова в этих условиях дают бесцветные растворимые комплексы.

Методика разделения никеля и кобальта [1224] основана на том, что в сильнощелочной среде комплекс никеля с триэтаноламином полностью разлагается при нагревании, а комплекс кобальта устойчив. Таким образом, гидроокись никеля выделяется в осадок, а кобальт остается в растворе.

К раствору, содержащему соли кобальта и никеля, прибавляют избыток 20%-ного раствора триэтанолamina с таким расчетом, чтобы на каждый моль металла приходилось по 10 молей реагента. Далее прибавляют 0,01 *N* раствор карбоната натрия до тех пор, пока на каждый моль металла будет прибавлено 100 молей Na_2CO_3 . При нагревании этого раствора до кипения никель полностью осаждается. Описана также методика отделения железа от кобальта и никеля, пригодная для анализа марганцевых руд [954].

Разделение коричной кислотой $C_6H_5CH : CHCOOH$ [245, 246]. Коричная кислота применена для отделения железа, алюминия и хрома от кобальта, марганца, никеля и цинка. Первые три катиона образуют с коричной кислотой при pH 5 малорастворимые соли, в то время как последние четыре катиона дают

растворимые комплексные соединения. Для устранения соосаждения двухвалентных элементов прибавляют хлорид аммония.

Аналогичная методика описана и для отделения кобальта и катионов других двухвалентных металлов от галлия и индия [248], от титана, циркония и тория [247]. Во всех этих случаях практически не наблюдается соосаждение двухвалентных металлов с гидроокисями высоковалентных металлов.

Разделение гидроокисью аммония с маскированием кобальта щавелевой кислотой. Отделение железа от кобальта гидроокисью аммония не дает хороших результатов из-за соосаждения кобальта с осадком гидроокиси железа. Для улучшения разделения прибавляют щавелевую кислоту, которая связывает кобальт в комплекс.

Анализируемый материал должен содержать от 0,5 до 4 мг кобальта. Если отношение железа к кобальту больше, чем 10 : 1, то железо предварительно экстрагируют диэтиловым эфиром из солянокислого раствора. Раствор делают слабокислым и разбавляют до 200 мл. Далее прибавляют 10 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты, затем нейтрализуют раствором гидроокиси аммония и прибавляют некоторый избыток последней. Кипятят и осадок, содержащий железо, отфильтровывают. Кобальт остается в растворе [611].

Разделение иодидом калия в присутствии тартрата. Иодид калия осаждает кобальт и никель из аммиачного тартратного раствора; алюминий, хром, железо, сурьма и висмут остаются в растворе [1277].

Анализируемый материал растворяют в азотной кислоте, удаляют избыток последней выпариванием, прибавляют 10-кратный избыток винной кислоты по отношению к общему количеству трехвалентных металлов, далее раствор гидроокиси аммония и 3—5 г иодида калия. Через 15 мин. осадок отфильтровывают и промывают раствором иодида калия.

Разделение с использованием пиридинроданидных комплексов. Для отделения от молибдена и вольфрама кобальт осаждают из тартратсодержащего раствора в виде пиридинроданидного комплекса $CoPu_4(SCN)_2$ [1354, 1355].

Другие методы. Возможно разделение кобальта, хрома и индия в щелочных растворах, содержащих сульфосалициловую кислоту [1399]; из этих растворов кобальт можно выделить 1-нитрозо-2-нафтолом. Исследована возможность применения защитного реактива $2HgCl_2(CH_2)_6N_4 \cdot 2H_2O$ для разделения алюминия и кобальта [1385]. Изучено соосаждение кобальта с осадком дициандиаминдината никеля $Ni(C_{12}H_8N_4O_2)_2$ и показано, что [175] абсолютные количества соосажденного кобальта невелики. С использованием изотопа Co^{60} изучен характер соосаждения кобальта с пикратами тетраминникеля и меди [81].

Разделение органическими реагентами с экстракцией. Галогениды кобальта. Роданиды кобальта принадлежат к неоргани-

ческим соединениям, тем не менее для цельности изложения соответствующие методы разделения удобно рассмотреть в настоящем параграфе. Экстракция роданидов кобальта используется главным образом при фотометрическом определении кобальта в присутствии посторонних элементов (см. стр. 154). В некоторых случаях экстракционный метод применяется также для отделения кобальта перед определением другими методами или для очистки соединений кобальта.

Экстракция роданида кобальта позволяет отделить его от большинства других элементов. Частично экстрагирующиеся роданиды образуют также трехвалентное железо, никель, медь и цинк. Кобальт экстрагируется из лимоннокислого раствора, роданид железа не экстрагируется.

Одна из методик разделения сводится к следующему [439].

К солянокислому раствору анализируемого вещества прибавляют 60%-ный раствор роданида аммония и раствор цитрата аммония до исчезновения красного окрашивания роданида железа. Далее экстрагируют последовательно тремя порциями смеси 35% изоамилового спирта и 65% диэтилового эфира. При однократной экстракции извлекается 86% кобальта; при трехкратной экстракции в неводный слой переходит 99,7% кобальта. Кобальт можно ре-экстрагировать раствором гидроокиси аммония.

Возможно экстракционное отделение кобальта от цинка [1020], извлечение кобальта в виде роданида из органических веществ [1357], технологическое разделение железа, никеля и кобальта экстракцией фурфуролом [1345], технологическая очистка кобальта от никеля [1307].

Изучалось отделение цинка от кобальта экстракцией из солянокислых растворов [1020]. Исследовано извлечение раствором метилдиоктиламина в трихлорэтилене, раствором трибензиламина в хлороформе, трихлорэтилене и ксилоле. В различных условиях цинк переходит почти количественно в неводный слой, увлекая небольшие количества кобальта; так, при экстракции из 3*N* раствора соляной кислоты раствором трибензиламина в хлороформе около 72% цинка вместе с 0,11% кобальта переходит в неводный слой. При этой же кислотности раствор метилдиоктиламина в трихлорэтилене извлекает практически весь цинк и около 1,5% кобальта. Установлена возможность разделения роданидов железа, никеля и кобальта посредством противоточной экстракции фурфуролом [1345]. Для получения очень чистого кобальта для мишеней при циклотронной бомбардировке и очистки его от никеля использована экстракция роданида кобальта неводными растворителями. Из 14 исследованных растворителей наилучшие результаты были получены с метилизобутилкетонем (гексоном), метил-*n*-амилкетонем и бутилацетатом, так как коэффициенты распределения роданида никеля в этих растворителях оказались самыми низкими [1307].

Соединения роданида кобальта с органическими аминами. Методы отделения и фотометрического определения кобальта в виде соединений тетрароданида кобальта с крупными органическими катионами описаны на стр. 156. Экстракция кобальта раствором трибутилфосфата из 10 *N* раствора соляной кислоты [407] позволяет выделить микрограммовые количества кобальта из металлического никеля. Трибутилфосфат рекомендуется для отделения урана от кобальта и других элементов [1383]. Экстракция легкоплавкими ароматическими аминами (α -нафтиламин и др.) из растворов иодидов и бромидов позволяет отделить кобальт от меди [187].

Разделение 1-нитрозо-2-нафтолом. Кобальт можно осадить или экстрагировать 1-нитрозо-2-нафтолом из растворов, содержащих ртуть, никель, хром, марганец, свинец, цинк, алюминий, кадмий, магний, кальций, бериллий, сурьму и мышьяк; для удержания в растворе сурьмы необходимо прибавить винную кислоту [1467]. Кобальт отделяется вполне удовлетворительно от катионов ртути (II), олова (II), свинца, кадмия, мышьяка, сурьмы, алюминия, марганца, кальция, магния, висмута и никеля [755]. Однако в присутствии больших количеств никеля и олова, особенно если в растворе находится также висмут, осадки содержат большие или меньшие количества этих элементов. Предполагается, что мешающее влияние олова обусловлено образованием соединения, содержащего одновременно олово и кобальт. Полностью или частично осаждаются вместе с кобальтом медь (рН 4—13), железо (рН 0,95—2,0), ванадий (рН 2,05—3,21), палладий (рН 11,82) и уран (рН 4,05—9,4). (Указанные границы рН осаждения взяты из работы [1402].)

Соединение кобальта, образующееся при рН 4—9 и экстрагированное в неводный растворитель, стабильно по отношению к достаточно концентрированным сильным кислотам или щелочам, а соединения железа, меди, хрома и других металлов неустойчивы и при соответствующей обработке переходят в водный раствор. Осаждение железа можно предотвратить прибавлением лимонной кислоты при рН выше 4. Если предполагается отделять кобальт 1-нитрозо-2-нафтолом перед его гравиметрическим определением, при анализе материалов, содержащих много железа, то последнее лучше предварительно отделить.

1-Нитрозо-2-нафтол применялся для отделения кобальта от никеля, цинка и алюминия [817], от никеля [133, 134], железа [135, 522, 684], цинка [1228], марганца [891] и др. Примеры применения реагента для отделения кобальта и его определения в сталях, рудах, силикатных породах, почвах, биологических материалах, чистых металлах и др. см. в гл. 9.

Разделение купфером. Водный раствор купферона осаждаёт кобальт из нейтральных или уксуснокислых растворов частично в виде соединения розовато-коричневого цвета. Раствори-

мость осадка равна $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л или 77 мг в 1 л [1178]. Из растворов, содержащих минеральные кислоты, кобальт совсем не осаждается купфероном. Поэтому купферон можно применить для отделения от кобальта катионов, осаждающихся в минеральнокислых растворах, а именно — одновалентной ртути, висмута, сурьмы, олова, железа, титана, четырехвалентного урана, циркония, ванадия и галлия. Из уксуснокислых или нейтральных растворов вместе с кобальтом полностью или частично осаждаются катионы меди, тория, алюминия, свинца, кадмия, никеля, серебра, двухвалентной ртути, хрома, марганца и цинка [1179].

Купферон применялся для отделения железа от кобальта перед определением последнего электролизом [1145]. При определении кобальта в стали посредством нитрозоафта железо и медь отделяли экстрагированием хлороформом купферонатов этих металлов [1233]. Была изучена экстракция купфероната железа хлороформом в присутствии кобальта и разработана методика определения последнего нитрозо-R-солью [129, 130].

Разделение этилксантогенатом калия и другими производными ксантогеновой кислоты. Фотометрический метод определения кобальта в присутствии посторонних элементов экстрагированием этилксантогената кобальта четыреххлористым углеродом в аммиачном растворе описан на стр. 153. Другие методы разделения также основаны на нерастворимости этилксантогената кобальта в аммиаке. Разработана методика [585, 586] отделения кобальта от никеля. Поступают следующим образом [1481].

К раствору, содержащему кобальт и никель, прибавляют лимонную кислоту и избыток аммиака. Затем прибавляют этилксантогенат калия и уксусную кислоту, причем кобальт и никель осаждаются. Отфильтрованный осадок обрабатывают раствором аммиака, при этом этилксантогенат никеля растворяется, а этилксантогенат кобальта остается в осадке. Разделение возможно в присутствии трехвалентного железа.

Изучалась полнота экстрагирования этил-, изопропил-, бутил-, изоамил- и бензилксантогенатов кобальта при различных рН [354]. При рН 1 экстрагируется хлороформом только этилксантогенат кобальта, а катионы цинка и кадмия остаются в растворе. Другие производные ксантогеновой кислоты ведут себя аналогично.

Осаждение этилксантогената кобальта использовалось также для очистки цинковых растворов от кобальта [353].

Разделение диэтилдитиокарбаминатом натрия. Диэтилдитиокарбаминат натрия реагирует в водных растворах с солями сурьмы, висмута, кадмия, хрома, кобальта, железа двух- и трехвалентного, свинца, марганца, ртути, никеля, серебра, олова, урана, цинка и других металлов, образуя окрашенные в различные цвета осадки [533]. Диэтилдитиокарбаминат кобальта

окрашен в зеленовато-коричневый цвет. Подобно соединениям меди и никеля [613], он растворим в диэтиловом эфире, бензоле и других органических растворителях. Экстракционно-фотометрический метод определения кобальта диэтилдитиокарбамина-том в присутствии посторонних элементов описан на стр. 151. Диэтилдитиокарбамина-т применяется [1264] для отделения кобальта (и никеля) при анализе цинковых руд и электролитов. Метод основан на нерастворимости диэтилдитиокарбамина-том кобальта (и никеля) в аммиаке, в то время как соответствующее соединение цинка растворимо.

К раствору, содержащему кобальт и никель и большой избыток цинковой соли, прибавляют твердый хлорид аммония и затем раствор аммиака до полного растворения вначале образующегося осадка. Далее прибавляют водный раствор диэтилдитиокарбамина-та натрия и экстрагируют хлороформом. Весь цинк остается в водном растворе. Экстракт выпаривают для удаления хлороформа и в остатке определяют кобальт обычными методами.

Экстракция диэтилдитиокарбамина-та кобальта четыреххлористым углеродом из тартратного раствора при рН 14 была применена для радиохимической очистки кобальта при его радиоактивационном определении. При этом вместе с кобальтом экстрагируются только ничтожные следы железа и цинка [678].

Относительно экстракции диэтилдитиокарбамина-тов см. также [1091]. Медь отделяют от кобальта экстракцией хлороформным раствором диэтилдитиокарбамина-та свинца; медь переходит в хлороформный слой. В водном растворе кобальт определяют нитрозо-R-солью [181].

Разделение дитизоном. Дитизон применяется главным образом для отделения небольших количеств кобальта от посторонних элементов перед его фотометрическим определением в силикатных породах, биологических и растительных материалах и др. Дитизонат кобальта образуется при рН от 5,5 до 8,5. Это дает возможность отделить от кобальта серебро, медь, ртуть (II), палладий (II), золото (III), висмут, т. е. элементы, экстрагирующиеся раствором дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде при рН менее 4. Экстрагирование дитизоном из аммиачного раствора, содержащего цитрат, отделяет кобальт от железа, хрома, ванадия и многих других металлов. Цинк, свинец, никель и кадмий при указанных условиях экстрагируются вместе с кобальтом, однако если экстракт обработать разбавленным раствором соляной кислоты, то дитизонаты цинка, свинца и кадмия разлагаются и переходят в водную фазу, а дитизонат кобальта остается в неводном растворе без изменения [827].

Ионы никеля можно выделить экстракцией раствором диметилглиоксима в хлороформе из аммиачного раствора, содержащего цитрат-ионы [1256].

Дитизонат кобальта при рН 5—9 не образуется в присутствии цианидов, при рН более 6 — в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты; при рН 5 слабое маскирующее действие оказывает тиосульфат натрия [126]. Цитраты в кислой среде при высокой концентрации подавляют экстракцию [1037].

Экстракция дитизоната кобальта применялась при определении кобальта в силикатных породах [1256], в растительных и животных тканях [1016], для отделения кобальта от цинка, свинца, кадмия, висмута и др. [827].

Экстракция дитизонатов кобальта, никеля, цинка и меди хлороформом из тартратных растворов с рН 9,5 исследовалась в работе [687]. Изучалась экстракция дитизонатов кобальта, цинка, кадмия и ртути при разных рН [174], экстракция дитизоната кобальта эфиром [1092].

Разделение 8-оксихинолином. 8-Оксихинолин реагирует с ионами многих металлов, образуя малорастворимые 8-оксихинолинаты. В табл. 16 указаны величины рН начала осаждения и границы рН полного осаждения 8-оксихинолинатов различных металлов. Щелочные растворы содержали тартрат натрия [722, 770, 771, 1098].

Таблица 16

Величины рН осаждения 8-оксихинолинатов металлов

Металл	рН начала осаждения	Границы рН полного осаждения	Металл	рН начала осаждения	Границы рН полного осаждения
Алюминий	2,8	4,2—9,8	Магний . .	6,7	9,4—12,7
Сурьма . .	—	1,5	Марганец .	4,3	5,9—10,0
Висмут . .	3,5	4,5—10,5	Молибден .	—	3,6— 7,3
Кадмий . .	4,0	5,4—14,6	Никель . .	2,8	4,3—14,6
Кальций . .	6,1	9,2—13,0	Палладий	—	Разбавленная соляная кислота
Церий (III)	—	Слабощелочной раствор	Торий . .	3,7	4,4—8,8
Хром (III)	—	То же	Титан . .	3,5	4,8—8,6
Кобальт . .	2,8	4,2—11,6	Вольфрам	—	5,0—5,7
Медь	2,2	5,3—14,6	Уран . .	3,1	4,1—8,8
Галлий . .	—	6—8	Ванадий .	—	Ацетатный буферный раствор
Индий . .	—	Ацетатный буфер	Цинк . .	2,8	4,6—13,4
Железо (III)	2,4	2,8—11,2	Цирконий	—	Ацетатный буферный раствор
Свинец . .	4,8	8,4—12,3			

Границы рН полного экстрагирования хлороформом 8-оксихинолинатов некоторых металлов следующие: железо 1,9—3,0, алюминий — 4,3—4,6, висмут — 4,0—5,2, кобальт — 6,8 и выше,

никель — 6,7 и выше, медь — 2,7—7,0. Предложен метод [1086] отделения железа, меди и висмута от кобальта экстракцией 8-оксихинолинов указанными элементами хлороформом при pH ниже 3,5; кобальт при этом не экстрагируется.

Разделение ацетилацетоном. Ацетилацетон реагирует практически со всеми металлами, образуя устойчивые внутрикомплексные соединения, не растворимые в воде, но растворимые в полярных органических растворителях [1101]. Предложен метод отделения небольших количеств кобальта от железа экстракцией ацетилацетоната кобальта четыреххлористым углеродом из аммиачных растворов, содержащих этилендиаминтетрауксусную кислоту [20]. Вместе с кобальтом в неводный слой переходят также ацетилацетонаты меди, никеля, свинца, кадмия, цинка и марганца. Отделение бериллия от кобальта и многих других элементов основано на том, что из водного раствора с pH 9, содержащего комплексон III и ацетилацетон, хлороформом извлекается только ацетилацетонат бериллия [19]. Экстрагирование ацетилацетоната трехвалентного кобальта описано в работе [225]. Разработана методика определения кобальта, основанная на предварительной экстракции ацетилацетонатов железа и кобальта [512]. Предложен способ выделения следовых количеств кобальта и других элементов из золы биологических материалов экстрагированием ацетилацетоном [680].

Другие методы. Описан метод [181] отделения железа от кобальта извлечением первого 20%-ным раствором смеси жирных кислот фракции C₇—C₉ в хлороформе при pH 5,6; кобальт остается в водном слое. Для разделения железа, цинка, кобальта и никеля рекомендована экстракция три-н-октиламином [1122]. Небольшие количества никеля можно отделить от больших количеств кобальта [22], экстрагируя никель хлороформом в виде салицилаланината $Ni(C_6H_4OCHNH)_2$ из аммиачного раствора с pH 10, содержащего салициловый альдегид.

3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Для отделения кобальта от сопутствующих элементов, главным образом от никеля, меди, железа, применяются методы адсорбционной и ионообменной хроматографии, а также осадочной хроматографии и хроматографии на бумаге.

Адсорбционная хроматография. Как адсорбент применяется окись алюминия, иногда целлюлоза. Главное внимание обращалось на разработку методов отделения кобальта от никеля, меди, железа, урана, молибдена, марганца, ванадия, хрома и некоторых других элементов. Характеристика предложенных методов приведена в табл. 17. Хроматографирование на окиси алюминия применяется для качественного анализа катионов; метод основан на различной сорбируемости окисью алюминия

Таблица 17

Отделение кобальта от других элементов методом адсорбционной хроматографии

Адсорбент	Разделяемые элементы	Хроматографируемый раствор	Элюант или проявитель	Объект	Литература
Al ₂ O ₃	Ni, Co	—	(NH ₄) ₂ S, рубановодородная кислота, 1-нитрозо-2-нафтол	—	[1284]
Al ₂ O ₃	Th, Ce, Fe, Al, Cr, Hg, UO ₂ , Cu, Pb, Zn, Ni, Co и Tl	0,1 M растворы солей металлов	—	—	[1148]
Al ₂ O ₃	Fe, Co, Ni, Cu, UO ₂	Раствор хлоридов в расплаве LiNO ₃ и KNO ₃	Расплавленная эвтектика LiNO ₃ и KNO ₃	—	[782]
Al ₂ O ₃	Fe, Ni, Cu, Co	Цитратный буферный раствор и нитрозо-R-соль	0,2—1 N H ₂ SO ₄	Минералы	[295, 451]
Al ₂ O ₃	Ni, Co	Битартрат натрия	0,1 N HCl	—	[189]
Al ₂ O ₃	Fe, Ni и Co	—	—	Соли никеля и железа	[333]
Целлюлоза	Mo, Co, Mn, V, Ni, Cr	HCl (1:1)	Метил-н-пропилкетон	Сталь	[1438]
Целлюлоза	Cu, Cd, Ni, Co	Гидроокись аммония	—	—	[16]
Пермутит	Ni, Co	Раствор солей Ni и Co	Вода	—	[78]

Отделение кобальта от других элементов методом ионообменной хроматографии

Ионит	Разделяемые элементы	Хроматографируемый раствор	Элюант	Объект	Литература
Дауэкс 1	Ni, Mn, Cr, Co, Fe	Солянокислый раствор	4 N HCl	Тугоплавкие сплавы	[799]
Дауэкс 1 в Cl ⁻ -форме	Al, Ni, Co	9 N HCl	4 N HCl	Топливо для реактора	[842]
Дауэкс 1 в Cl ⁻ -форме	Ni, Co, Mn, Fe, Zn	10 N HCl	4 N HCl	—	[469, 948, 1099]
Дауэкс 2	Ni, Co	—	20% HCl	—	[461]
Дауэкс 50 в H ⁺ -форме	Ni, Co	Кислый раствор	Смесь метил-н-изопропилкетона и HCl	Продукт облучения меди нейтронами	[543]
Дауэкс 50 в цитратной форме	Fe, Cu, Ni, Co	Слабокислый раствор	—	—	[1254]
Катионит цеокарб 225 в H ⁺ -форме	H ₃ BO ₃ от Co (Ni, Fe, Cu, Ag)	Раствор с pH > 3	—	Борная кислота проходит в фильтрат	[850]
Катионит в H ⁺ -форме	Co, Mn	Слабокислый раствор с pH ≥ 2	Насыщенный раствор нитрозо-R-соли	Сталь	[242]
Эспатит КУ 1 в H ⁺ -форме	Co от Pb и Zn	Раствор комплексов металлов с нитрозо-R-солью при pH 1,3—9,9	3 N HCl	—	[67]
Амберлит IRA 400 в Cl ⁻ -форме	Ni, Co	9 N HCl	3 N HCl	—	[945]
Амберлит XE 100 в H ⁺ -форме	Na, K, Ca, Mg, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , Fe, Cu, Zn, Pb, Co, Mn	Кислый раствор	Смесь 93 ч. ацетона, 5 ч. HCl и 2 ч. H ₂ O (по объему)	Зола биологических материалов	[679]
Анионит OAL	Co, Ni	Концентрированная HCl	Вода	—	[995]

Анионит АН-2Ф или Г. М.	Pb, Co	0,5 N HCl	—	[290]
Анионит АН-2Ф или Г. М.	Co, Pb, Ni	8 N HCl	4 N HCl	[290]
Анионит ЭДЭ-10 в Cl ⁻ -форме	Ni, Co	9 N HCl	0,5 N HCl	[274]
Анионит в PO ₄ ³⁻ -форме	Co, Bi	Раствор хлоридов металлов	Этанольный раствор NH ₄ SCN	[332]
Резорцин-формальдегидная смола и м-фенилендиаминтетрауксусная кислота	—	Раствор солей Co и Ni	0,01 N HCl	[462]
Диамилфосфатная смола в Na ⁺ -форме	UO ₂ ²⁺ от Fe, Cu и Co	—	2%-ный раствор комплексона III	[904]

катионов металлов, входящих в обычную систематику качественного анализа, и на различном отношении адсорбированных катионов к промыванию водой или кислотами [239, 241] или проявлению рубеоноводородной кислотой, фосфатом натрия и другими реагентами. Хроматографирование на анионитах различных марок в оксалатной, тартратной или цитратной формах позволяет [183] разделять ионы третьей и второй групп катионов.

Ионообменная хроматография. Для поглощения разделяемых катионов чаще всего применяются анионитные смолы дауэкс 1, амберлит и другие в хлоридной, фосфатной или цитратной форме. Методы разделения основаны на способности катионов кобальта давать в сильно солянокислом растворе хлоридные анионные комплексы, поглощаемые анионитом; катионы никеля, марганца и некоторых других металлов в этих условиях не задерживаются анионитом и проходят в фильтрат. При промывании колонки более разбавленным раствором соляной кислоты, например 4 N раствором, происходит вымывание кобальта, в то время как медь, железо остаются адсорбированными смолой. Описаны и другие методы, когда разделяемые катионы поглощают катионитами, а затем вымывают кобальт растворами подходящих комплексообразующих веществ, например, раствором нитрозо-R-соли, комплексом III и др., или смесью растворов соляной кислоты и органических растворителей. В табл. 18 дана сводка предложенных мето-

дов разделения. Рассматриваемому вопросу посвящены также другие работы [338, 913, 996]. В работе [113] изложены теоретические соображения о факторах, определяющих степень разделения двух катионов в присутствии комплексообразующего вещества при использовании катионов в NH_4^+ -форме. Свои выводы авторы применили для изучения возможности разделения железа и кобальта в присутствии винной и лимонной кислот на катионите СМ-12. Вымывание трехвалентного железа раствором лимонной кислоты происходит при рН 2,2—2,7; кобальт элюируют лимонной кислотой при рН 5,6.

Разработано [763] разделение кобальта и алюминия катионированием их комплексов с ЭДТА, разделение никеля, марганца, кобальта и железа хроматографированием на анионите АВ-17 солянокислых вытяжек при анализе почв [337], применение оксигеллоулоза для отделения железа от кобальта [124]. Применяются [734, 1375] для элюирования кобальта вместо водных растворов соляной кислоты ацетон-водные, что позволяет извлекать кобальт из анионита при более низкой концентрации соляной кислоты. Кобальт, железо и молибден разделяют [1068] на анионите посредством вымывания растворами соляной кислоты различной концентрации.

Осадочная хроматография. Описаны методы разделения на колонках, содержащих диметилглиоксим в смеси с активированным углем или другими адсорбентами [98, 249]. Эти методы пригодны для разделения никеля и кобальта, в частности при анализе солей кобальта, содержащих небольшие количества никеля. Оптимальная величина рН раствора для разделения никеля и кобальта составляет 5—6, причем при связывании кобальта в тарtratный комплекс можно отделить никель от кобальта при соотношении, равном или меньшем чем 1 : 1000. При пропускании раствора солей никеля и кобальта с рН 5—6 кобальт проходит в фильтрат или легко вымывается водой, а никель остается в колонке. Предложены и другие методы отделения кобальта от ряда элементов на колонках, содержащих гель агар-агара, пропитанный растворами фосфата калия, арсенита натрия, тетрабората натрия, силиката натрия [551, 1076].

В другой группе работ описано разделение элементов на бумаге, пропитанной растворами рубановодородной кислоты, 8-оксихинолина, дитизона и др. После нанесения анализируемого раствора на такую бумагу ее подвергают действию подвижного растворителя — смеси воды с различными спиртами, пиридином и др. и затем иногда действуют какими-либо проявителями, дающими цветные реакции. Разделение производится для обнаружения кобальта или его полуколичественного или количественного определения. Сводка методов приведена в табл. 19.

Хроматография на бумаге. Сводные данные об отделении кобальта от посторонних катионов методом бумажной

Отделение кобальта от других элементов методом бумажной (осадочной) хроматографии

Пропитывающий бумагу реактив	Разделяемые элементы	Подвижной растворитель	Проявитель	Примечание	Литература
Рубеановодородная кислота	Cu, Co, Ni	Смесь воды, бутилового и пропилового спиртов	—	Разделение и полуколичественное определение	[1077, 1120]
8-Оксихинолин и его производные	Bi, Cd, Co, Fe	Пиридин или этанол	—	R_f соответственно равны 0,63; 0; 0,95 и 0,98 (этанол)	[700]
8-Оксихинолин	Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Mg, Mn	—	—	Количественное разделение	[1117, 1119]
8-Оксихинолин	Fe, Cu, Ni, Co	2%-ный раствор CH_3COOH , насыщенный $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Пары NH_3	Разделение	[1118]
Дитизон	Ag, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, Mn, Bi, Ni, Co	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$	—	»	[1437]
KSCN	Cu, Ni, Co	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — конц. NH_4OH	Пары ацетона	Качественное обнаружение	[1440]
Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$	Fe, Cr, Zn, Co, Ni, Mn	—	1-Нитрозо-2-нафтол	То же	[1502]
Al_2O_3	Fe, Co, Bi, Hg, Cu	—	Na_2HPO_4		[240]

хроматографии приведены в табл. 20 (см. также в работах [77, 111, 125, 981, 982, 1075, 1127, 1340, 1366]). Описано разделение кобальта, марганца и цинка, железа, меди, никеля и кобальта переводением их в оксалатные, тартратные или цитратные комплексы [1327, 1329, 1331]. Известно применение хроматографии в качественном анализе [111] для разделения катионов кобальта различной валентности [1366], для определения приблизительного содержания кобальта и других элементов в водах, золах и почвах [681, 1340].

Для концентрирования ионов кобальта и других металлов из очень разбавленных растворов поглощают их фильтровальной бумагой [317].

Изучалось [1324] влияние концентрации гидроокиси аммония и хлорида аммония на величину R_f при хроматографировании растворов аммиакоатов кобальта (элюант — 50%-ный этанол).

Электрохроматография на бумаге. Изучалась возможность разделения смесей никеля, цинка, кобальта и марганца с использованием различных индифферентных электролитов. Эффективное разделение на зоны достигается при использовании раствора цианида калия при pH 6. Применяя в качестве инертных электролитов водные растворы цианида калия, гидроокиси аммония и смеси цианида калия с бромом, можно разделить смеси марганец — кобальт — никель и цинк — кобальт — марганец [1022]. Методом радиальной хроматографии при напряжении на электродах 100—500 в и токе 25 ма разделены ионы ртути, висмута, меди, свинца, кадмия, железа, алюминия, марганца, кобальта, никеля, цинка, бария и магния в 0,1 N растворах нитратов; кружки фильтровальной бумаги пропитывались смесями растворов бифталата калия и едкого натра с pH 4,5 и смесью молочной кислоты с гидроокисью натрия с pH 3,5 и 6,5 [552]. Методом электрофореза на бумаге с использованием α, α' -дипиридила и 1,10-фенантролина разделены ионы железа, меди, никеля и кобальта [459].

Установлена возможность разделения платины и кобальта с использованием в качестве электролитов растворов хлорида калия, хлорида аммония, соляной кислоты, роданида калия и винной кислоты [1111]. Разделены электрофоретически смеси мышьяк — висмут — кобальт, мышьяк — кадмий — кобальт, мышьяк — свинец — кобальт с электролитом — 0,1 N раствором цитрата натрия и смеси сурьма — серебро — кобальт и сурьма — мышьяк — кобальт с фосфорной кислотой в качестве электролита [1110]. Изучалась электрофоретическая подвижность катионов серебра, свинца, ртути, висмута, кадмия, меди, железа, марганца, никеля и кобальта на бумаге в растворах нитрата калия различной концентрации [1073]. Исследовалось разделение различных комплексных соединений трехвалентного кобальта методом электрохроматографии [1026] и другими методами [1112].

Отделение кобальта от других элементов методом хроматографии на бумаге

Разделяемые элементы или соединения	Подвижной растворитель	Проявитель	R_f	Примечание	Литература
Co, Ni, Cu, Fe	н-Бутанол, ацетон, 25%-ная HCl, ацетил-ацетон (30:56:12:2)	Рубеановодородная кислота	—	Фотометрическое определение	[1430]
Zn, Mn, Co, Ni	трет-Бутанол, вода, конц. HCl (70:20:10)	—	—	—	[1021]
Fe, Ni, Co, Mn	—	KSCN	—	Обнаружение	[1057]
Fe, Zn, Mn, Ni, Co	Смесь этанола с 10%-ной HCl	—	—	—	[1306]
Cu, Co	н-Бутанол, конц. HCl (85:15)	Рубеановодородная кислота	—	Определение в медикаментах	[1364]
Ni, Mn, Co, Fe	трет-С ₄ H ₉ OH — 6 N HCl (90:10)	Диметилглиоксим	—	Обнаружение	[1382]
Co, Ni	C ₂ H ₅ OH — HCl (9:1)	NH ₄ SCN	—	Полуколичественное определение	[951]
Co, Cu, Zn в HCl (1:1)	Метилэтилкетон	Рубеановодородная кислота	—	Фотометрическое определение	[960]
Co, Cu, Ni	Метилэтилкетон, HCl (75:25)	То же	—	Разделение	[387]
Co, Cu	—	1-Нитрозо-2-нафтол или рубеановодородная кислота	—	Фотометрическое определение	[961]
Co, Cu, Zn, Cd, Pb	—	8-Оксихинолин	—	То же	[962], [963]
Mn, Co, Zn, Ni	—	1-Нитрозо-2-нафтол	—	—	[857]
Co, Ni, Cu, Zn	Ацетон-3-метил-2-бутанол, HCl	Рубеановодородная кислота	—	Фотометрическое определение	[731]
UO ₂ ⁺ , Cu, Co, VO ₂ ⁺ , Mn, Ni	Тетрагидрофуран, HCl (50:15)	—	0,97; 0,94; 0,77; 0,555; 0,506; 0,274	Разделение	[814]
Mn, Co	Ацетон, метилэтилкетон, H ₂ O, конц. HCl (85:5:5:5)	Нитрозо-R-соль	—	Фотометрическое определение в Zn-электролите	[454]

Таблица 20 (окончание)

Разделяемые элементы или соединения	Подвижной растворитель	Проявитель	R_f	Примечание	Литература
Zn, Co, Mn, Ni	—	—	—	Обнаружение	[463]
Ni, Co	Этанол, 5N HCl (90:10)	—	—	—	[676, 677]
Хлориды Mn, Co, Ni, Zn	Метанол, изопропиловый спирт, CH ₃ COOH, H ₂ O	Рубеановодородная кислота	0,34; 0,58; 0,66; 0,95;	—	[427]
Ni, Co, Cu	Ацетон, 12 N HCl (8%), H ₂ O (5%)	То же	0,05; 0,5; 0,65	Определение в минералах	[386]
Co, Ni	Ацетон, HCl·H ₂ O (98:1:1)	Люминал	—	Обнаружение	[426]
Co и другие металлы	Бутиловый спирт и др.	—	Определены	—	[400]
Цитраты Cu, Co, Ni, Fe	50 — 60% C ₂ H ₅ OH	—	—	—	[1328]
Тартраты Cu, Ni, Co, Cd	50 — 60% C ₂ H ₅ OH	H ₂ S	—	—	[1328]
Оксалатные комплексы Ni, Co, Fe, Fe ²⁺ Fe ³⁺	50% C ₂ H ₅ OH	—	—	—	[1330]
Ацетилацетонаты Co(III), Ni, Cu	Циклогексан, диоксан, CH ₃ OH (84:10:6)	Рубеановодородная кислота	—	—	[447]
Комплексы Fe, Cu, Ni, Co и Mn с тиофенкарбонилтрифторацетоном	C ₆ H ₆ —CH ₃ OH—CH ₃ COOH (88:10:2)	Na ₂ S	1,0 (Fe ³⁺) 0,58 (Co) 0,95 (Ni) 0,37 (Mn) 1,0 (Cu)	—	[446, 448]
Комплексы Co, Pd, U с 1-нитрозо-2-окси-3-нафтойной кислотой	Ацетон, <i>изо</i> -C ₄ H ₉ OH, 12 NHCl (60:38:2)	Резорцин, H ₂ S	0,45; 0,29 0,53	—	[903]
Комплексы Fe, Cu, Ni, Co и Mn с 2-тиофенкарбонилперфторбутирилметаном	Петролейный эфир, CH ₃ OH (92:8)	—	0,82; 0,77; 0,51; 0,47; 0,35	—	[449]
Комплексы Fe, Cu, Ni, Co и Mn с 2-фурилперфторбутирилметаном	Петролейный эфир, CH ₃ OH, диоксан (92:7:1)	—	0,84; 0,77; 0,50; 0,46; 0,20	—	[449]

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Методы выделения кобальта электролизом и его отделение от других элементов рассмотрены на стр. 90. Был предложен метод разделения кобальта и цинка [339], основанный на выделении обоих элементов на ртутном катоде и последующем анодном растворении полученной амальгамы. При этом цинк переходит из амальгамы в виде ионов в водный раствор, а кобальт выделяется из амальгамы с большим перенапряжением и поэтому практически полностью остается растворенным в ртути. Проверка метода показала [39], что разделение не количественно, много цинка остается в амальгаме. Для отделения кобальта от цинка и кадмия было предложено проводить электролиз из щелочного раствора, содержащего тартрат натрия-калия и иодид калия; последний прибавляется для предотвращения окисления кобальта на аноде до высшего окисла [1449, 1463]. Изучены условия отделения висмута от кобальта электролизом [66a].

Глава IV

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Гравиметрические методы определения кобальта в большинстве случаев мало селективны. Методы отделения мешающих элементов рассмотрены в гл. III.

Известно много малорастворимых соединений кобальта, однако только сравнительно небольшое число их используется для его выделения из раствора и последующего взвешивания.

Большое значение имеют методы определения кобальта взвешиванием в виде металла. Кобальт выделяют электролизом из растворов, содержащих аммиак. Кобальт также определяют осаждением в виде сульфида или гидроокиси, которые затем прокаливают в атмосфере водорода и взвешивают металлический кобальт.

Широко распространен метод, основанный на выпаривании сернокислого раствора соли кобальта, прокаливании остатка и взвешивании CoSO_4 . Анализируемый раствор не должен содержать посторонних элементов. Поэтому кобальт сначала отделяют от других элементов, например осаждением в виде нитрозоафтолата.

Образование малорастворимой калиевой соли гексанитрита кобальта является хорошим методом отделения кобальта от других элементов; однако осадок редко взвешивают непосредственно, так как состав его непостоянен и точность определения невелика. Было предложено также осаждать ионы гексанитрокобальтата в форме $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, который взвешивают.

Несколько гравиметрических методик определения основано на образовании малорастворимых солей, содержащих комплексные катионы кобальта различного состава. К их числу относится определение кобальта осаждением его в форме пиридинроданида $\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2$, фенантролинроданида $\text{CoPhen}_4(\text{SCN})_2$, дихромовокислого пиридината кобальта $\text{CoPy}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$, аммиаката $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{HgJ}_3$ и др. Описаны также методики осаждения и

взвешивания кобальта в виде $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$, селенита, вольфрамата и др. Для определения кобальта в растворах чистых солей осаждают кобальт-аммоний-фосфат CoNH_4PO_4 , который переводят затем прокаливанием в весовую форму — пирофосфат кобальта $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Осаждение ведется в слабощелочном растворе, и поэтому методика пригодна только после отделения кобальта от ионов других металлов, образующих малорастворимые фосфаты или гидроокиси.

Для осаждения кобальта и его последующего гравиметрического определения применяют различные органические реагенты.

Ряд методов основан на осаждении ионов кобальта щавелевой, оксинафтойной, антраниловой, бромантраниловой, аминокнафтионовой, фенилтиогидантоиновой кислотами, диэтилдитиокарбаминатом натрия, 8-оксихинолином, бензохинальдиновой кислотой, бензимидазолом и другими реагентами.

Для гравиметрического определения кобальта используются нитрозоамины (1-нитрозо-2-нафтиламин) и нитрозоафтолы (1-нитрозо-2-нафтол). Описанный в литературе метод взвешивания нитрозоафтолата кобальта пригоден только для определения сравнительно небольших количеств этого элемента и требует тщательного соблюдения условий выполнения. Для осаждения кобальта применяют также динитроорцин и динитрозорезорцин, нитрозооксинафтойную кислоту, изонитрозодимедон и другие нитрозосоединения.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ФОРМЕ МЕТАЛЛА ИЛИ ЕГО НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение в форме металла после восстановления окисла кобальта водородом. Этот метод можно применять после осаждения кобальта различными способами, например, в виде 1-нитрозо-2-нафтолата, гидроокиси, сульфида, фенилтиогидантоината и др. Полученный осадок переводят сначала прокаливанием в окисел кобальта, обычно Co_3O_4 [83]. Восстановленный кобальт обладает пирофорными свойствами [1515], причем степень его пирофорности сильно зависит от температуры восстановления. Другим недостатком метода является трудность контроля полноты восстановления. Было показано, что кобальтовая губка 99,99% степени чистоты, полученная восстановлением окислов кобальта водородом, всегда содержит заметные количества окислов кобальта [515, 729].

При определении кобальта в растворах, не содержащих катионов металлов, способных образовать малорастворимые гидроокиси, удобно осаждают гидроокись трехвалентного кобальта. Раствор кобальтовой соли нагревают до кипения и осаждают раствором гидроокиси калия и бромной водой. Превращение

двухвалентного кобальта в трехвалентный необходимо для получения более легкоотфильтровываемого осадка $\text{Co}(\text{OH})_3$. Осадок гидроокиси трехвалентного кобальта отфильтровывают, высушивают, прокаливают и после охлаждения обрабатывают водой, высушивают и прокаливают в токе водорода [314].

Кобальт определяют после осаждения 1-нитрозо-2-нафтолом [133] следующим образом. К нейтральному раствору, содержащему не более чем 0,2 г никеля и 0,1 г кобальта, прибавляют 10 мл 6 N раствора соляной кислоты и разбавляют водой до 200 мл. Нагревают раствор до 80°C и осаждают кобальт избытком раствора 1-нитрозо-2-нафтола в 50%-ной уксусной кислоте. Охлаждают и контролируют полноту осаждения прибавлением нескольких капель осадителя. Оставляют раствор с осадком на 2—3 часа и фильтруют через тигель Гуча. Осадок промывают 12%-ным раствором соляной кислоты до полного удаления следов никеля и затем заканчивают промывание горячей водой. Осадок высушивают, посыпают сверху небольшим количеством сухой щавелевой кислоты для предупреждения слишком быстрого окисления при нагревании и затем очень медленно нагревают до красного каления в электрической печи. После прокаливания извлекают тигель из печи, охлаждают и помещают в большой фарфоровый тигель, который накрывают крышкой с просверленным отверстием. Нагревают тигель в токе водорода, пропуская последний через трубку, помещенную в отверстие крышки тигля, до полного восстановления окисла кобальта до металла. Охлаждают в токе водорода и взвешивают металлический кобальт.

Определение в форме металла после выделения последнего электролизом. Наиболее распространенный способ электролитического определения — выделение кобальта из аммиачных растворов, содержащих различные добавки. Необходимо, чтобы анализируемый раствор не содержал катионов металлов, выделяющихся совместно с кобальтом. Кроме того, должны отсутствовать большие количества металлов, образующих малостворимые гидроокиси, так как они склонны адсорбировать из раствора ионы кобальта или загрязнять осадок металла на катоде. В анализируемом растворе не должно быть солей никеля (если не предполагается определять никель совместно с кобальтом), серебра, меди, мышьяка, железа, хрома, алюминия, вольфрама, молибдена. Азотистая кислота и ее соли также должны отсутствовать, так как они замедляют или прекращают выделение кобальта [140].

Для предварительного отделения кобальта от мешающих элементов пользуются различными способами, например осаждением 1-нитрозо-2-нафтолом [1175] и др.

Предложено много электролитических ванн различного состава для выделения кобальта электролизом. Обзор ранних

работ дан в статье [1466]. Состав ванн и условия электролиза см. [251, 511, 702, 728, 799, 1171, 1172, 1251, 1392, 1459, 1519]. Кобальт выделялся из растворов роданидов [593], боратов [787], оксалатов [144]. В последнем случае главное затруднение состоит в частичном выделении на катоде элементарного углерода. Однако при температуре 95—100°С это явление не имеет места; удовлетворительные результаты получаются при рН 4 и температуре электролита 95—100°С, концентрации раствора оксалата аммония 0,2 моль/л и напряжении на электродах —1,8 в [144].

Был предложен и метод внутреннего электролиза [208, 1273] и электролиз с дисковым [14] электродом. Вращающийся ртутный катод дает возможность выделять кобальт количественно из сернокислых растворов [1425]; полученную амальгаму высушивают, промывая ацетоном.

Тщательная проверка показала [1251], что почти во всех случаях электролитические методы дают положительную ошибку определения, которая при количествах кобальта от 0,05 до 0,1 г колеблется в пределах от нескольких десятых долей миллиграмма до 2—3 мг. Метод имеет следующие источники ошибок:

а) неполное выделение кобальта из раствора. Было рекомендовано осаждать остаток кобальта из раствора сероводородом, переводить сульфид в окисел и взвешивать последний [83];

б) частичное выделение кобальта на аноде в виде Co_2O_3 . Для его устранения вводят в электролит различные восстановители — гидросульфит натрия, гидразин, гидроксилламин, сульфит [1010]. Предложено также применять иодид калия. Окисление иодида до иодата предупреждает выделение Co_2O_3 на аноде [1449, 1463];

в) частичное растворение платинового анода и осаждение перешедшей в раствор платины на катоде. Уменьшение веса анода после однократного электролиза составляет 0,3—1,5 мг [728] в зависимости от состава электролита;

г) загрязнение осадка на катоде различными примесями, в частности соединениями серы. Ошибка может быть уменьшена путем замены NaHSO_3 другими восстановителями, как гидразин, гидроксилламин и т. д. Можно также учесть ошибку, определяя серу в выделенном металле путем растворения последнего в азотной кислоте и осаждения серы в виде BaSO_4 [954]. Тем не менее даже в этих случаях, если принимать во внимание количество оставшегося в растворе кобальта, общая ошибка всегда оказывается положительной. Было высказано предположение [1251], что осадок всегда содержит также окислы или гидроксиды кобальта или, возможно, основные соли $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.; сильное разбавление растворов способствует образованию окислов [1139].

При обычных определениях всегда происходит некоторая компенсация положительных и отрицательных ошибок и результат не намного отличается от истинного.

Из щавелевокислых растворов выделяются осадки, загрязненные углеродом [140], поэтому щавелевокислый электролит применяется только для отделения кобальта от других металлов.

Металлический кобальт, особенно при электролизе аммиачных растворов, склонен выделяться на электроде в губчатой форме. По Фишеру [705], для получения блестящего и плотного осадка металла необходимо регулировать величину катодного потенциала, измеряя последний в процессе электролиза. Наилучшие результаты получаются при потенциале катода 1,35 в по отношению к ртутно-серноокислому ($\text{Hg}_2\text{SO}_4 - 2\text{N H}_2\text{SO}_4$) электроду.

Осадок высушивают перед взвешиванием в сушильном шкафу при 105—110° С.

Для электролитического разделения никеля и кобальта с одновременным определением обоих металлов применяют [994] ртутный катод. Электролитом служит 1 М раствор пиридина в смеси с 0,5 М раствором хлорида калия, содержащий 0,2 М сульфат гидразина. При электролизе контролируют величину катодного потенциала: никель выделяется при $-0,95$ в (по отношению к насыщенному каломельному электроду), а кобальт — при $-1,2$ в. Количество обоих металлов определяют кулонометрически, применяя водородно-кислородный или весовой серебряный кулонометры или электромеханический интегратор тока.

Выделение из аммиачного раствора, содержащего сульфит натрия [511]. К раствору, содержащему 0,02—0,16 г кобальта в виде хлорида или сульфата, прибавляют 0,3—0,4 г бисульфита натрия, 5 г хлорида аммония и 50 мл концентрированного раствора гидроксида аммония и проводят электролиз, применяя сетчатый катод и вращающийся анод (800—1000 об/мин). Плотность тока 4—7 а на 100 см². Продолжительность электролиза — 30 мин. Осадок хорошо удерживается на электроде, но содержит следы серы (около 0,3 мг) и немного платины (0,2—0,5 мг).

Выделение из бикарбонатного раствора [728]. К раствору, содержащему около 0,1 г кобальта в виде хлорида или сульфата, прибавляют 10 г бикарбоната натрия и 10 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и разбавляют водой до 100 мл. В раствор погружают сетчатые электроды и ведут электролиз током 1,5—2 а и напряжении на электродах 3,5—4,5 в. Электролиз заканчивается через 1—2 часа. Относительная ошибка определения — около 1,5% при условии, что в вес осадка введена поправка на количество оставшегося в растворе кобальта (определение с нитрозо-R-солью) и учтен вес перешедшей в раствор платины.

Определение в форме Co_3O_4 . Кобальт взвешивают в виде Co_3O_4 после его выделения 1-нитрозо-2-нафтолом [522, 587, 591, 666, 755, 1157, 1393, 1490] или другими органическими осадит-

телями. Получаемый окисел обычно имеет непостоянный состав. Поэтому взвешивание Co_3O_4 применимо только при определении небольших количеств кобальта (порядка нескольких миллиграммов). Осадок прокаливают при температуре 750—850° С [832]. При прокаливании нитрозоафтолата кобальта и других его органических соединений высушенный осадок сначала смешивают со щавелевой кислотой.

Ионы кобальта осаждают щавелевой кислотой, и осадок прокаливают до Co_3O_4 [580].

Окисел Co_3O_4 можно также выделить на аноде [140, 581, 1418].

Определение в форме CoSO_4 . Сернокислый раствор соли кобальта выпаривают досуха, остаток прокаливают и взвешивают безводный CoSO_4 . Раствор не должен содержать каких-либо посторонних веществ, кроме тех, которые улетучиваются при прокаливании. Обычно переводят в CoSO_4 осадки с 1-нитрозо-2-афтолом, фенилтиогидантоиновой кислотой.

Осадок нитрозоафтола кобальта [109, 1496] прокаливают до Co_3O_4 , остаток в тигле смачивают 1—2 мл концентрированной азотной или соляной кислоты, осторожно нагревают до растворения Co_3O_4 и удаления избытка кислоты и охлаждают. Затем прибавляют 0,3—1 мл раствора серной кислоты, осторожно нагревают на воздушной бане до удаления всей серной кислоты и прокаливают несколько минут при температуре около 500° С. В охлажденный тигель приливают 1—2 капли воды, снова осторожно выпаривают и прокаливают для удаления последних следов серной кислоты.

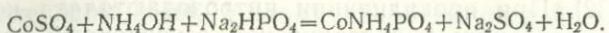
При отделении кобальта фенилтиогидантоиновой кислотой полученный осадок переводят в сульфат нагреванием с серной кислотой и перекисью водорода [1490].

Если кобальт отделяют от других металлов осаждением раствором нитрата калия, то промытый осадок гексанитрокобальтата калия переносят вместе с фильтром в стакан, прибавляют смесь серной и азотной кислот и выпаривают до появления паров серной кислоты; снова прибавляют раствор азотной кислоты и выпаривают [323, 894]. Далее поступают, как в предыдущем случае.

Весьма существенное значение при определении кобальта в виде CoSO_4 имеет температура прокаливании [1062]. Виллард и Холл [1490] нашли, что верхним пределом для прокаливании без разложения является температура 550° С; в других работах указывается оптимальный интервал 500—650° С [1491] и 550° С [418]. По Ярделю [1515], прокаливание при 400—550° С всегда приводило к продукту, содержащему либо следы воды, либо недостаток SO_3 , считая на CoSO_4 . Дюваль [659] термогравиметрически установил, что термическая диссоциация имеет место во всей области температур от 350 до 820° С; по мнению автора, точность определения кобальта в виде CoSO_4 не превышает 1%. К аналогичным выводам пришли Фостер и Вильямс [729]; по их данным, прокаливание CoSO_4 при температурах 500, 530 и 550° С приводит к незначительному термическому разложению

осадка. В другой работе [1160] верхним пределом указана температура 500—550° С.

Определение фосфатным методом. Осаждают кобальт-аммоний-фосфат в нейтральной среде раствором фосфата натрия:



$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обычно прокаливают для получения весовой формы — пирофосфата кобальта $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Осадок $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно также взвешивать непосредственно после высушивания при температуре 100° С.

Осаждение можно вести двумя способами: а) к нейтральному раствору кобальтовой соли, содержащему ацетат натрия и хлорид аммония, прибавляют избыток раствора фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; б) к кислому раствору кобальтовой соли, содержащему избыток фосфата аммония, прибавляют раствор гидроокиси аммония до выделения осадка.

Фосфатный метод можно применять только после отделения кобальта от большого числа других элементов. Таким образом, использование метода сильно ограничено.

Определение кобальта в виде $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучалось многими авторами [419, 609, 626, 654, 659, 728, 729, 947, 1052, 1276, 1278, 1490]. Хорошие результаты можно получить только при строгом соблюдении рекомендуемых условий осаждения. Основные ошибки связаны с частичной растворимостью осадка и непостоянством его состава. Ниже рассматривается влияние условий осаждения на точность результатов.

а) Растворимость осадка довольно заметна, и в фильтрате всегда остается от 0,4 до 3,0 мг кобальта при общем его количестве около 100 мг. Поэтому необходимо определять кобальт в фильтрате. Шеллер [1278] и Дафти [654] насыщали фильтрат сероводородом и переводили образовавшийся сульфид кобальта прокаливанием в Co_3O_4 . Предложено было также пользоваться для этой цели 1-нитрозо-2-нафтолом [1276] и нитрозо-R-солью [728, 729].

Растворимость осадка зависит от рН раствора; ошибка возрастает при уменьшении рН. Оптимальное рН равно 8—8,5 [728, 1052]. При добавлении большого избытка аммиака растворимость осадка также увеличивается.

б) Различные условия осаждения оказывают значительное влияние на точность результатов. В частности, при очень большом избытке осадителя получаются завышенные результаты, вероятно, вследствие отклонения действительного состава осадка от формулы $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

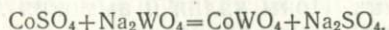
Большое значение имеет последовательность приливания растворов гидроокиси аммония и фосфата натрия.

в) Весовой формой может быть либо непосредственно осадок $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, либо пирофосфат кобальта $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

В первом случае осадок высушивают при 100° С. Сравнение этих двух методов показало, что при взвешивании высушенного осадка $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получаются повышенные данные.

Преобразование $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в пирофосфат кобальта начинается при температуре 580° С [659], причем кривая пиролиза $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает, что пирофосфат кобальта является хорошей весовой формой. Оптимальный температурный интервал прокаливания лежит между 650 и 900° С; в работе [728] осадок прокаливали при 730° С.

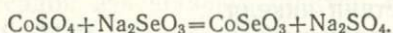
Определение в форме вольфрамата [396]. Метод основан на осаждении кобальта раствором вольфрамата натрия



Состав осадка соответствует формуле $\text{CoWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Метод применим в случае растворов, не содержащих других ионов, образующих малорастворимые вольфраматы. Оптимальные условия осаждения: рН около 8, небольшой избыток раствора вольфрамата натрия, раствор должен содержать около 50% метилового спирта. Осадок промывают после отстаивания в течение часа 50%-ным раствором метанола и сушат 3 часа при 125° С. При определении от 0,006 до 0,45 мг кобальта ошибка лежит в пределах от -2,38 до 0,84%.

Описано также кондуктометрическое титрование кобальта вольфрамом натрия [623].

Определение в виде селенита [398]. Осаждают кобальт раствором селенита натрия



Состав осадка соответствует формуле $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Условия осаждения: рН 8—9, температура осаждения 60° С. Аморфный красно-фиолетовый осадок при 3—4-часовом стоянии в маточном растворе переходит в кристаллический. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают водой для удаления избытка селенита натрия, высушивают и взвешивают. Для уменьшения ошибки от растворимости осадка рекомендуется осаждать селенит кобальта из раствора, содержащего 50% этилового спирта.

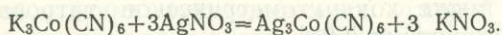
Известны амперометрический [620] и кондуктометрический [623] варианты метода.

Определение в форме малорастворимых соединений с комплексным анионом кобальта. Определение кобальта в виде $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ впервые было предложено Фишером [704], однако дальнейшие исследования показали, что метод имеет существенные недостатки, вызванные непостоянством состава осадка и большой продолжительностью полного осаждения. Другие авторы осаждали кобальт в виде $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ [594]. При соблюдении определенных условий состав осадка соответствует его

формуле, но термогравиметрически показано [659], что свойства осадка $(K, Na)_3Co(NO_2)_6$ не соответствует требованиям, предъявляемым к хорошей весовой форме. В настоящее время кобальт осаждают в форме гексанитрокобальтиата калия или смешанных солей калия и натрия главным образом для его отделения от других металлов (см. стр. 68).

Кобальт в форме ионов $Co(NO_2)_6^{3-}$ количественно осаждается раствором $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ [1180, 1181]. Осадок $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$ взвешивают после высушивания в вакуум-эксикаторе. Метод позволяет определять кобальт в присутствии ионов кальция, стронция, бария, цинка, марганца, кадмия, меди и свинца. Ионы калия и аммония должны отсутствовать. Погрешность определения составляет около 0,5%. Возможно также микрогравиметрическое определение нескольких десятых долей миллиграмма кобальта [1180]. При этом погрешность определения составляет 1,5%. Преимуществами метода являются высокий молекулярный вес соединения и небольшой фактор пересчета на кобальт (0,1188).

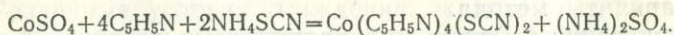
Ненадкевич и Салтыкова [236] разработали гравиметрический метод определения кобальта, основанный на осаждении цианидного комплекса трехвалентного кобальта нитратом серебра



Осадок высушивают при 130° С. Он устойчив при температуре от 98 до 252° С [659]. Метод пригоден для определения кобальта в присутствии никеля.

Кобальт определяют взвешиванием $CoHg(SCN)_4$. Метод был предложен в 1946 г. [974] и разрабатывался далее другими авторами [172, 1319]. К раствору соли кобальта прибавляют раствор хлорной ртути и роданида аммония, выделившийся осадок промывают разбавленным раствором осадителя, затем эфиром и взвешивают после высушивания при температуре 90° С.

Определение в форме малорастворимых соединений с комплексным катионом кобальта. *Определение в форме пиридин-роданидного комплекса кобальта* [1348, 1353]. Метод основан на выделении $CoPy_4(SCN)_2$ из раствора соли кобальта роданидом щелочного металла и избытком пиридина



Метод позволяет определять кобальт в присутствии щелочноземельных металлов. Железо и алюминий мешают, однако эти ионы можно удержать в растворе и элиминировать их мешающее действие связыванием в солицилатные или тартратные комплексы. Катионы меди, кадмия, никеля, марганца и цинка образуют аналогичные осадки и их необходимо удалить перед осаждением кобальта.

Разработан [1350] метод совместного гравиметрического определения кобальта и никеля; после определения никеля диметилглиоксимом содержание кобальта вычисляют по разности.

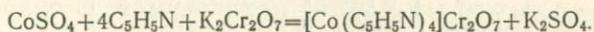
Осадок $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$ нерастворим в амиловом спирте, мало растворим в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире и хорошо растворяется в метиловом спирте и хлороформе. Он практически не растворим в этанольном растворе щелочного роданида и пиридина, в эфирном растворе пиридина и в абсолютном этаноле, содержащем пиридин.

Осадок высушивают в вакуум-эксикаторе; весовая форма $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$, фактор пересчета на кобальт — 0,12002.

Метод был применен для определения кобальта в сталях [226].

Аналогичный метод взвешиванием роданид-фенантролинового комплекса $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{SCN})_2$ [1183] позволяет определять от 0,1 до 1,8 мг Со в присутствии катионов натрия, калия, кальция, стронция, бария, скандия, алюминия и хрома, не применяя маскирующих средств. Осаждение ведут из раствора с рН 3—4 (в присутствии посторонних элементов или с рН 3—6 для растворов, содержащих только кобальт), прибавляя 0,05—0,1 г роданида аммония и 0,5—2 мл 2%-ного раствора хлористоводородного *o*-фенантролина. Выделившийся осадок промывают на фильтре теплым раствором смеси роданида аммония и хлористоводородного фенантролина, затем несколько раз небольшими порциями воды (по 0,5 мл), 3 раза порциями по 0,5 мл смеси этанола с эфиром (1 : 3) и 3 раза (порциями по 0,5 мл) диэтиловым эфиром. После 5—10-минутного высушивания в вакуум-эксикаторе осадок взвешивают. Фактор пересчета на кобальт — 0,1101.

Определение в форме $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$. При добавлении к водному раствору соли кобальта пиридина и насыщенного раствора бихромата калия образуется осадок



Осадки аналогичного состава дают также катионы ртути, меди, кадмия, никеля, цинка, марганца, хрома, свинца, серебра и железа, поэтому все эти ионы необходимо удалить. Образование осадка $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$ было использовано [1182] для разработки гравиметрического метода определения кобальта (также никеля и кадмия). Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр и промывают раствором, содержащим немного бихромата калия и пиридина, а затем этанолом и абсолютным эфиром, после чего высушивают 15 мин. в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Фактор пересчета на кобальт — 0,09968.

Определение в форме $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3][\text{HgI}_3]_2$ [1404]. Осаждают кобальт из сильноаммиачного раствора раствором K_2HgJ_4 в атмосфере CO_2 . Осадок легко разлагается водой. Метод мало удобен.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ФОРМЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ

Осаждение щавелевой кислотой. Щавелевая кислота образует малорастворимые оксалаты с катионами многих металлов. Оксалат аммония при $\text{pH} \sim 8$ полностью осаждает ионы кальция, стронция, скандия, иттрия, лантана, редкоземельных элементов, актиния, железа, золота, висмута, индия, олова, ниобия, тантала; частично осаждает ионы лития, бериллия, магния, бария, радия, титана, циркония, гафния, тория, марганца, кобальта, никеля, ртути, таллия и свинца. При некоторых условиях осаждаются также ванадий и вольфрам. При $\text{pH} 3-4$ полностью осаждаются ионы кальция, стронция, скандия, иттрия, лантана, редкоземельных элементов, актиния, тория и золота; неполностью осаждаются ионы бария, тантала, марганца, кобальта, никеля, меди, серебра, цинка, кадмия, олова, свинца и висмута.

Определение кобальта в форме оксалата [901, 1051] неселективно. Весовая форма — $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (после высушивания осадка при температуре $100-105^\circ\text{C}$). Кобальт осаждают из уксуснокислых растворов прибавлением избытка раствора оксалата аммония. Осадок промывают 50%-ным этанолом.

Осаждение антрилиловой, бромантрилиловой и 3-амино-2-нафтойной кислотами. Антрилиловая кислота $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ количественно осаждает ионы кобальта. Осадок антрилилата двухвалентного кобальта высушивают и взвешивают. Мешают цинк, марганец, свинец, ртуть, никель, кадмий и медь. Область pH полного осаждения названных металлов указана в табл. 21 [773, 774, 839].

Таблица 21

Влияние pH на полноту осаждения антрилилатов металлов

Металл	pH начала осаждения	pH полного осаждения	Металл	pH начала осаждения	pH полного осаждения
Цинк	0,76	4,72	Кобальт	3,36	4,41
Кадмий	4,25	5,23	Марганец	4,10	5,15
Никель	3,64	4,51	Медь	1,40	2,79

Из таблицы видно, что определение кобальта посредством антрилиловой кислоты требует предварительного отделения катионов всех перечисленных металлов.

Осадок антрилилата кобальта заметно растворим в воде. Фильтрат после осаждения всегда содержит несколько десятых долей миллиграмма кобальта [728], поэтому при точных анализах рекомендуется определять кобальт в фильтрате с использованием нитрозо-R-соли. При осаждении антрилилата кобальта

в растворах, содержащих ацетат натрия или тартрат натрия, всегда получают пониженные результаты [728, 1308].

Осадок лучше всего высушивать при температуре 105—110° С, однако, как было показано [860, 910], при изучении поведения антранилатов металлов при высушивании термогравиметрическим методом оптимальные температурные границы высушивания лежат в пределах 107—202° С.

Антранилат кобальта можно также прокалить при температуре выше 1000° С в присутствии щавелевой кислоты; полученный окисел Co_3O_4 взвешивают.

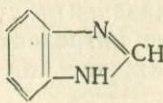
Разработаны методики определения макроколичеств [739, 741, 742, 785] и микроколичеств кобальта [1291, 1477] осаждением антраниловой кислотой. Возможно определение кобальта после осаждения никеля диметилглиоксимом [861].

Антраниловый метод был проверен в работе [728].

Бромантраниловая кислота (5-бром-2-аминобензойная кислота $\text{Br}(\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$) осаждает ионы кобальта и многих других тяжелых металлов аналогично антраниловой кислоте [1309]. Единственным преимуществом реагента по сравнению с антраниловой кислотой является несколько меньший фактор пересчета на кобальт.

3-Амино-2-нафтойная кислота $\text{H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$ осаждает ионы кобальта в виде $\text{Co}(\text{OCoC}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2)_2$ [1308]. Мешают медь и никель. Разбавленный раствор соли кобальта (0,03—0,04 г) нагревают до кипения и прибавляют 15 мл раствора натриевой соли 3-амино-2-нафтойной кислоты (3 г реагента растворяют в 16 мл 1 М раствора едкого натра и разбавляют водой до объема 100 мл). После перемешивания и охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают на фильтре 0,01%-ным раствором реагента и затем этанолом, высушивают 30 мин. при 130° С и взвешивают $(\text{H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{COO})_2\text{Co}$.

Осаждение бензимидазолом [756]. Соли кобальта реагируют

с водным раствором бензимидазола  , образуя в

слабощелочном растворе (рН 10) осадок $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_2$. Изучение термической устойчивости осадка показало возможность высушивания его при температуре не выше 105° С. Определению кобальта мешают все элементы, образующие при рН 10 мало-растворимые гидроокиси.

Методика определения состоит в следующем.

К анализируемому раствору кобальта прибавляют 150 мл воды, 2 г сульфата калия, 100%-ный избыток 1%-ного водного раствора бензимидазола и раствор гидроокиси аммония до рН 10, энергично перемешивают и выдерживают 30 мин. на водяной бане. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3, промывают теплой водой до полного удаления ионов хлора

и высушивают при 105°С до постоянного веса. Средняя квадратичная ошибка при определении 0,01—0,2 г кобальта составляет 0,00215 г. Метод позволяет определять кобальт в присутствии бария и кальция.

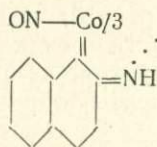
Осаждение кобальта 5,6-бензохиноальдиновой кислотой [1024]. 5,6-Бензохиноальдиновая кислота осаждает ионы кобальта в виде $\text{Co}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осаждение начинается при pH 2,14. Полностью кобальт осаждается при pH 3,25 и выше. Осадок высушивают при температуре 110—115°С, при этом он удерживает свою кристаллизационную воду. Осадок можно высушивать также при температуре 150—155°С (вода полностью теряется). Ионы цинка, никеля и марганца осаждаются реагентом.

Осаждение 8-оксихинолином. 8-Оксихинолин, впервые введенный в аналитическую практику Бергом [450], осаждает ионы кобальта в виде внутрикомплексного соединения при pH 4,2—11,6 [722]. 8-Оксихинолилат кобальта $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ красного цвета был сначала рекомендован Бергом как весовая форма, однако более поздние исследования [594, 722] показали, что осадок содержит неопределенное количество воды. Осадок, высушенный при температуре 90—95°С, содержит 1,75 молекулы воды. Содержание воды постепенно уменьшается при дальнейшем нагревании. При гравиметрических определениях можно осадок высушивать при комнатной температуре и использовать эмпирический фактор пересчета. Осадок можно также прокалить до Co_3O_4 со щавелевой кислотой.

Термогравиметрическое исследование [659] показало, что осадок теряет воду при 115°С, после чего осадок имеет почти постоянный вес вплоть до температуры 295°С.

8-Оксихинолин реагирует с катионами многих других металлов. Способы титриметрического определения кобальта с использованием 8-оксихинолина и отделения кобальта от других элементов указаны на стр. 77 и 131.

Осаждение нитрозоаминами. 1-Нитрозо-2-нафтиламин количественно осаждает ионы кобальта в виде следующего соединения



Этот реагент был использован для гравиметрического определения кобальта. Один вариант определения [784] заключается в осаждении ионов кобальта небольшим избытком 1%-ного этанольного раствора 1-нитрозо-2-нафтиламина при кипячении и высушивании осадка 2 часа при 110°С.

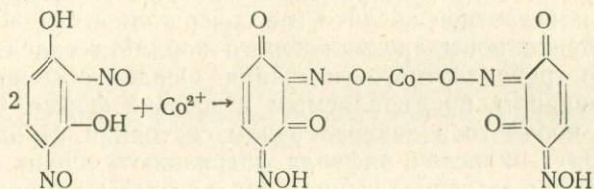
Не мешают катионы цинка, алюминия и хрома, однако катионы меди и никеля также осаждаются.

По другому варианту, при микроопределении кобальта [1155], к раствору соли кобальта прибавляют бромную воду и раствор едкого натра и выделившийся осадок гидроокиси трехвалентного кобальта растворяют в точно необходимом количестве концентрированной уксусной кислоты. Немедленно после этого прибавляют 1%-ный этанольный раствор 1-нитрозо-3-нафтиламина. Весовая форма $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}_2)_3$.

Раствор реагента применим для амперометрического титрования солей двухвалентного кобальта.

Для определения кобальта можно также использовать 2-нитрозо-1-нафтиламин. Методика определения ничем не отличается от описанной выше.

Осаждение нитрозоафталами. *Динитрозорезорцин.* Водный раствор динитрозорезорцина реагирует с солями кобальта в солянокислом растворе, содержащем ацетат натрия, образуя объемистый коричнево-красный осадок



Кобальт осаждается количественно [641, 1159], его можно определять, высушивая и взвешивая осадок. Не мешают никель и марганец, однако катионы меди и железа мешают. Метод имеет большие недостатки. Осадок кобальтовой соли очень трудно отмыть от адсорбированного осадком реагента [784]. По данным [1412], осаждение кобальта вообще не происходит количественно; осадок лишь на 80% состоит из соединения кобальта с динитрозорезорцином, а остальные 20% приходятся на адсорбированный реагент и различные посторонние соли, например ацетат натрия. Удовлетворительные результаты предыдущих исследователей объясняются взаимной компенсацией положительных и отрицательных ошибок.

Для гравиметрического определения кобальта применялся динитрозоорцин $(\text{ON})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$ [784]. Весовая форма $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2)_2$. Метод не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с динитрозорезорциновым методом.

1-Нитрозо-2-окси-3-нафтоиная кислота. Водный раствор 1-нитрозо-2-окси-3-нафтоиной кислоты количественно осаждают ионы кобальта. Осадок пригоден для гравиметрического определения кобальта [604]. Состав высушенного при температуре 130°C осадка соответствует формуле $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{N})_2$.

• $(C_{11}H_7O_4N)_2$. Небольшие количества кобальта можно осадить в присутствии преобладающих количеств никеля.

1-Нитрозо-2-нафтол. 1-Нитрозо-2-нафтол был одним из первых органических реагентов для количественного определения металлов. Реагент был впервые предложен Ильинским [131, 133—135] для количественного осаждения и определения кобальта. Свойства реагента и его соединений с кобальтом и другими металлами были в дальнейшем подробно изучены. В настоящее время 1-нитрозо-2-нафтол рекомендуется как один из наиболее пригодных реагентов для определения кобальта в разнообразных материалах [299, 384, 442, 549, 641, 688, 689, 703, 822, 843, 925, 1408, 1434]. 1-Нитрозо-2-нафтол применяется для определения кобальта гравиметрическим, титриметрическим и фотометрическим методами, а также для отделения кобальта от других металлов.

Осадок нитрозоафтолата кобальта $Co(C_{10}H_6O_2N)_3 \cdot 2H_2O$ красного цвета выделяется из слабокислых, нейтральных или аммиачных растворов; однако полученный осадок нерастворим в соляной или азотной кислоте (не содержащей окислов азота). При осаждении ионы двухвалентного кобальта окисляются реагентом до трехвалентного состояния. Осадок обычно не отвечает требованиям, предъявляемым к весовой форме. Он содержит часть кобальта в двухвалентном состоянии. Продукты восстановления 1-нитрозо-2-нафтола загрязняют осадок. Поэтому нельзя заканчивать определение кобальта взвешиванием осадка после высушивания. Способ прокаливания осадка до Co_2O_3 или восстановления до металла описан на стр. 82 и 89.

При гравиметрическом определении кобальта в виде нитрозоафтолата необходимо прежде всего обеспечить полное окисление двухвалентного кобальта до трехвалентного состояния. По Маеру и Файглу [1054], комплекс трехвалентного кобальта вполне постоянного состава получается в том случае, если осаждают раствором 1-нитрозо-2-нафтола растворимые соединения трехвалентного кобальта, например прибавлять осадитель к раствору гексакобальтинитрита натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. При этом немедленно образуется пурпурно-красный осадок чистого нитрозоафтолата трехвалентного кобальта, однако осаждение неполное. Лучше поступать следующим образом. Кобальт окисляют до трехвалентного перекисью водорода в щелочной среде. Гидроокись кобальта растворяют в уксусной кислоте, причем образуется комплексный ацетат трехвалентного кобальта; при добавлении к этому раствору уксуснокислого раствора 1-нитрозо-2-нафтола кобальт осаждается количественно в форме нитрозоафтолата трехвалентного кобальта [1054]. Весовая форма $Co(C_{10}H_6O_2N)_3 \cdot 2H_2O$. Метод позволяет определять не более 25 мг кобальта.

Обычно для осаждения кобальта применяют этанольные или

уксуснокислые растворы 1-нитрозо-2-нафтола [133, 559]. Однако осадок немного растворим в этаноле и в уксусной кислоте [405]. Кроме того, из уксуснокислых растворов реагента постепенно осаждается некоторое количество 1-нитрозо-2-нафтола, который загрязняет осадок кобальтового соединения. Поэтому было предложено [405] применять в качестве осадителя щелочной раствор реагента. Другие авторы [684] рекомендуют растворять препарат в фосфорной кислоте.

Осаждение можно вести при рН 8,74 и ниже [1402]. Вместе с кобальтом осаждаются также катионы меди, железа, ванадия, палладия, урана и др. Осаждение кобальта в присутствии посторонних ионов рассмотрено на стр. 74.

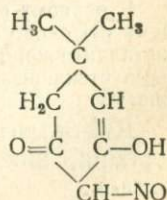
Описан улучшенный гравиметрический метод определения кобальта, при котором реагент синтезируется непосредственно в анализируемом растворе из 2-нафтола и нитрита натрия (определение по методу возникающих реактивов) [825].

К 10 мл нейтрального или слабокислого раствора, содержащего 1—90 мг кобальта, прибавляют 10—15 капель уксусной кислоты, несколько кусочков льда, 1 г нитрита натрия и оставляют на 10 мин. при постоянном перемешивании. Затем вводят 100 мл 25%-ного раствора фторида аммония и прибавляют раствор 2-нафтола (0,5 г реактива растворяют в 100 мл горячей 25%-ной уксусной кислоты). Необходимый объем раствора осадителя находят удвоением количества миллиграммов кобальта в пробе и прибавлением к полученному значению еще 10 мл. Раствор перемешивают 1 мин. и оставляют до тех пор, пока раствор над осадком не станет совершенно прозрачным. Раствор над осадком декантируют через стеклянный фильтр, оставляя весь осадок в стакане. К осадку в стакане прибавляют 100 мл раствора соляной кислоты (1:20), нагревают содержимое почти до кипения и после отстаивания осадка декантируют кислоту через фильтр. К собранному в стакане осадку прибавляют раствор гидроокиси аммония (1:1), снова декантируют, приливают раствор уксусной кислоты и повторяют декантирование. Далее промывают осадок теплым раствором соляной кислоты (1:10) до получения бесцветного промывного раствора, осадок переносят на фильтр и высушивают до постоянного веса при температуре 115°С. Весовая форма $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Количественное осаждение кобальта в описанных условиях доказано при помощи радиоактивного Co^{60} .

Осаждение при добавлении фторида дает возможность определить кобальт в присутствии железа и вольфрама. Медь и серебро мешают определению, а в присутствии более 10 мг никеля получаются завышенные результаты. Ошибка определения 10—50 мг кобальта составляет около 1%.

Изонитрозодимедон [761]. Изонитрозодимедон



был предложен для гравиметрического микроопределения кобальта. Обычные ионы не мешают. Осадок растворим очень незначительно и термически устойчив вплоть до 260° С.

Осаждение другими органическими реагентами. *Изонитрозо-тиокамфара* $C_8H_{14}-C(=NOH)-CS$. При добавлении раствора $C_8H_{14}-C(=NOH)-CS$ изонитрозотиокамфары к слабнокислому раствору кобальтовой соли образуется алый осадок $Co(C_{10}H_{14}ONS)_3$ [1298]. Соответствующее соединение никеля растворимо в разбавленной соляной кислоте.

Кобальт осаждают из нагретого до кипения раствора, содержащего ацетат натрия, прибавляя избыток 1%-ного раствора изонитрозотиокамфары. Осадок промывают сначала горячей водой для удаления ацетата натрия, затем раствором едкого натра для удаления избытка реагента и, наконец, раствором соляной кислоты и горячей водой. Высушивают при 105—110° С и взвешивают. В присутствии никеля прибавляют к раствору после осаждения кобальта 2*N* раствор соляной кислоты.

Фактор пересчета на кобальт — 0,0910.

2-Нафталъдоксим $C_{10}H_7CHNOH$ [1017] и *2-окси-1-нафталъдоксим* $C_{10}H_6(OH)CHNOH$ [675]. 2-Нафталъдоксим, растворенный в этаноле, образует осадки с солями кобальта (также никеля и меди) $Co(C_{11}H_8ON)_2$ и $Co(C_{11}H_8ON)_3$. Осадки можно высушить при 110—130° С и взвесить. При осаждении кобальта (также никеля и меди) 2-окси-1-нафталъдоксимом осадок прокаливают и взвешивают Co_3O_4 .

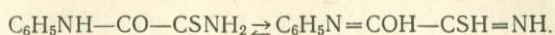
Фенилтиогидантоиновая кислота $C_6H_5NHCSNHCH_2COOH$. Фенилтиогидантоиновая кислота осаждает количественно кобальт из аммиачного цитратного раствора в виде красновато-коричневого объемистого осадка неопределенного состава. Осадок использовали непосредственно для определения кобальта [662, 748], однако термогравиметрическое изучение осадка [659] показывает, что метод не может дать высокой точности. Фенилтиогидантоиновая кислота применяется для отделения кобальта от ряда элементов (см. стр. 70).

Диэтилдитиокарбаминат натрия $(C_2H_5)_2NCSSNa$ [1033]. Диэтилдитиокарбаминат натрия реагирует с солями кобальта с образованием соединения трехвалентного кобальта $[(C_2H_5)_2NCSS]_3Co$. Этот реагент был использован для гравиметрического определения кобальта.

К водному раствору соли кобальта, содержащему тартрат натрия и имеющему рН около 6, прибавляют при температуре около 40° С 10%-ный раствор диэтилдитиокарбамината натрия, образовавшийся осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают водой, высушивают при 90° С и взвешивают.

Диэтилдитиокарбаминат натрия осаждает также катионы серебра, никеля, меди, железа, хрома и многих других металлов.

Тиоамид оксаниловой кислоты [1025]. Тиоамид оксаниловой кислоты обладает слабокислотными свойствами, что обусловлено существованием в равновесии таутомерной энольной формы



Водородные атомы энольного гидроксила и сульфгидрильной группы способны замещаться катионами металлов. Реагент образует характерные окрашенные осадки с ионами многих металлов, хотя некоторые из них нестабильны и превращаются в сульфиды. Кобальт, медь и никель осаждаются количественно, но осадки содержат избыток реагента, и их поэтому нельзя непосредственно высушить и взвесить.

Гравиметрическое определение кобальта различными тиоколанилидами см. [1078].

Теноилтрифторацетон [1023]. Этанольный раствор реагента образует с солями кобальта оранжевый кристаллический осадок непостоянного состава; осаждение полное при pH 4,0—7,8. Осадок непригоден как весовая форма. Его переводят в CoSO_4 . Железо, хром, торий, цирконий и уран не осаждаются при pH 7 из цитратсодержащих растворов. Мешают медь, никель и марганец.

Арсаниловая кислота $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})_2$ [1114]. Ионы кобальта осаждаются из нейтральных растворов, но осадок непригоден для взвешивания. Рекомендуется осадок растворять в кислоте и затем титровать ионы Co^{2+} комплексоном III в присутствии мурексида.

1-Нитро-2-нафтол. Этот реагент был предложен вместо 1-нитрозо-2-нафтола [822, 1055]. Позже, однако, было показано [464, 1056], что хорошо очищенный препарат 1-нитро-2-нафтола не осаждает ионов кобальта, а ранее применяемые препараты содержали примесь 1-нитрозо-2-нафтола.

Глава V

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Наиболее распространенные титриметрические методы определения кобальта основаны на реакциях окисления-восстановления и комплексообразования. Методы, основанные на реакциях осаждения, сравнительно немногочисленны и имеют небольшое значение.

Из окислительно-восстановительных методов наибольшее признание получил метод окисления двухвалентного кобальта до трехвалентного раствором гексацианоферриата калия в слабощелочной среде. Титрование проводится обычно в аммиачном растворе, содержащем цитраты; точку эквивалентности устанавливают потенциометрическим или амперометрическим способом. Основное достоинство метода состоит в том, что число мешающих определению элементов невелико и их влияние легко устранить маскировкой. Известен также ряд перманганометрических методов. Кобальт осаждают в трехвалентной форме, например в виде $\text{Co}(\text{OH})_3$ или $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$, осадки обрабатывают непосредственно раствором FeSO_4 или другими восстановителями, а затем титруют избыток восстановителя раствором перманганата. Описана, кроме того, методика осаждения кобальта щавелевой кислотой с последующим титрованием связанного с кобальтом оксалата раствором перманганата.

При хроматометрических определениях кобальт обычно также сначала осаждают в виде $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$, обрабатывают его определенным объемом раствора SnCl_2 , FeSO_4 и др. и титруют избыток восстановителя раствором бихромата калия.

В иодометрических методах сначала получают осадок гидроксида трехвалентного кобальта или арсената кобальта или окисляют раствор двухвалентного кобальта до трехвалентного в бикарбонатном растворе, а затем действуют на полученные соединения раствором иодида калия и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия.

Описаны цериметрические методы определения кобальта. Двухвалентный кобальт окисляют до трехвалентного раствором хлорного железа в присутствии фенантролина, далее эквивалентное кобальту количество ионов двухвалентного железа титруют раствором сульфата четырехвалентного церия.

Описан метод титрования двухвалентного кобальта в аммиачной среде раствором $K_3Mo(CN)_8$.

Вторая группа важных методов основана на реакциях комплексообразования. Старый метод титрования кобальта раствором цианида калия с образованием цианидного комплекса трехвалентного кобальта имеет в настоящее время сравнительно небольшое значение в связи с разработкой в последние годы комплексонометрических методов.

Титрование этилендиаминтетрауксусной кислотой, нитрилотриуксусной кислотой и другими комплексонами в настоящее время широко распространено. Имеется несколько вариантов. Один из них состоит в прибавлении к раствору соли кобальта избытка раствора комплексона III и титровании выделившейся при взаимодействии кислоты раствором едкого натра в присутствии кислотно-основных индикаторов. Можно также определять количество выделившейся кислоты иодометрически, прибавляя смесь растворов иодида и иодата калия и титруя выделившийся иод раствором тиосульфата натрия. Более распространенный вариант заключается в комплексонометрическом титровании кобальта в присутствии мурексида, пирокатехинового фиолетового и других металлохромных индикаторов. Описаны методики прямого, а также непрямого титрования, при котором к раствору соли кобальта прибавляют избыток раствора комплексона III и затем непрореагировавший комплексон III оттитровывают раствором сульфата цинка или магния. Наконец, разработаны методики титрования по вытеснению: к раствору комплексонатов магния, марганца или ванадия прибавляют анализируемый раствор соли кобальта и затем выделившиеся в результате вытеснения кобальтом ионы магния или марганца титруют раствором комплексона III обычным способом.

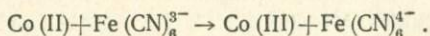
Описан также метод титрования кобальта раствором диметилглиоксима.

Из методов титрования кобальта по реакциям осаждения следует назвать титрование солей кобальта раствором нитрозохромотроповой кислоты, 1-нитрозо-2-нафтола, рубановодородной кислоты, антрапиловой кислоты, ферроцианида калия и др. Конечную точку титрования устанавливают фотометрически, фототурбидиметрически или амперометрически [288]. В ряде косвенных методов кобальт осаждают в виде $CoPy_4(SCN)_2$ или $CoHg(SCN)_4$, а затем титруют избыток роданид-ионов нитратом серебра по методу Фольгарда меркурометрическим или цериметрическим методом.

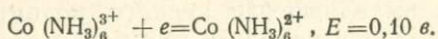
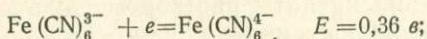
Непрямые броматометрические методы определения кобальта основаны на его осаждении 8-оксихинолином или антрапиловой кислотой и титровании связанного реагента раствором бромид-бромата.

1. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Титрование кобальта раствором $K_3Fe(CN)_6$. Титрование ионов кобальта раствором $K_3Fe(CN)_6$ в слабощелочной среде было предложено Дикенсом и Маасеном [627, 628] и Томичеком и Фрайбергером [1411] и развивалось другими исследователями [114, 340, 802, 872]. Реакция выражается уравнением



Титруют в аммиачном растворе, содержащем хлорид аммония. В этих условиях кобальт образует аммиачные комплексы. Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем характеризуются следующими величинами:



Из сопоставления потенциалов видно, что скачок потенциала в точке эквивалентности невелик. Константа равновесия реакции равна $4,2 \cdot 10^3$ [415], однако позже эта величина была найдена равной $9,8 \cdot 10^4$ (в цитратно-сульфатном растворе [548]), откуда следовал вывод, что в точке эквивалентности около 0,34% кобальта остается неокисленной. По исследованиям Ярдлея [1515], константа равновесия реакции равна $2 \cdot 10^6$.

Для увеличения разности потенциалов реагирующих систем было предложено проводить титрование, связывая кобальт в этилендиаминовый комплекс [528, 629]; в этом случае определение ведут в буферном растворе этилендиамин — соль этилендиамина. Потенциал системы $Co(III)/Co(II)$ в растворе этилендиамина уменьшается приблизительно на 0,5 в по сравнению с потенциалом аммиачных комплексов кобальта, и точность титрования значительно возрастает.

Прямое титрование раствором феррицианида калия неудобно из-за медленного окисления кобальта кислородом воздуха; окисление значительно ускоряется в этилендиаминовых растворах. Для устранения возможной ошибки в первом случае применяют обратное титрование избытка $K_3Fe(CN)_6$ раствором сульфата кобальта. При определении в растворе этилендиамина рекомендуется удалять растворенный кислород пропусканием тока азота. Было предложено также [942] прямое титрование кобальта раствором феррицианида в присутствии аминокис-

ной кислоты, что делает излишним создание инертной атмосферы.

Опубликованы методики определения кобальта в стали и в руде. Окисления кобальта кислородом воздуха можно избежать также введением в раствор с рН 9,5 α -аланина или α -фенилаланина [12].

Прямое титрование возможно в растворе глутаминовой кислоты, которая образует с кобальтом комплекс, не окисляющийся на воздухе, но реагирующий с $K_3Fe(CN)_6$; оптимальное рН равно 9,8—11,4 [114]. Титрование можно вести в присутствии ионов никеля, хрома, кадмия, алюминия, меди, цинка, вольфрама, висмута, титана, молибдена, ванадия, мышьяка, допустимы также полуторакратные количества марганца.

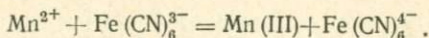
Точку эквивалентности обычно устанавливают потенциометрически [358] с платиновым индикаторным электродом.

Для более резкого изменения потенциала индикаторного электрода рекомендуются [316] следующие условия: температура раствора — не выше $25^\circ C$, раствор должен содержать не менее 25 мл 25%-ного раствора аммиака и не менее 5 г аммонийных солей на каждые 100 мл раствора, а также лимонную кислоту. Количество кобальта не должно превышать 0,05 г, а концентрация феррицианида калия не должна быть ниже 0,05 N, так как более разбавленные растворы дают растянутую кривую титрования без резкого перегиба. Предложены и другие методы. Длугач и Резник [104] разработали фотометрический метод фиксации точки эквивалентности, основанный на измерении оптической плотности титруемого раствора селеновым фотоэлементом; аммиачный раствор соли кобальта титруют феррицианидом калия, прибавляя немного индигокармина, обесцвечивающегося в конце титрования. Описаны амперометрические методы [498] с ртутным капельным электродом [312] или твердым вращающимся платиновым электродом [117, 313, 395]; в последнем случае точку эквивалентности находят по току восстановления избытка феррицианида при потенциале $-0,2$ в (по отношению к насыщенному каломельному электроду). Известен метод амперометрического титрования с двумя платиновыми электродами [735, 909] и др. [818].

Большинство посторонних катионов не мешает определению кобальта, или их влияние легко устранить. Двухвалентное железо необходимо предварительно окислить до трехвалентного и замаскировать последнее лимонной или винной кислотой. Многие другие тяжелые металлы также связываются при этом в лимоннокислые или виннокислые комплексы. Никель не мешает. Не мешают также цинк, хром (III) и мышьяк (V). Медь может быть в растворе, если титрование ведется потенциометрическим методом, однако ее необходимо удалить при амперометрическом установлении точки эквивалентности. При потен-

циометрическом титровании не мешают также молибдаты и ванадаты, но перманганат и хромат окисляют аммиачные растворы двухвалентного кобальта.

Наибольшие затруднения возникают из-за солей двухвалентного марганца, который окисляется в аммиачном растворе



Поэтому в результаты определения кобальта должна быть внесена поправка на содержание марганца. Последний можно оттитровать перед определением кобальта в кислом фторидном растворе раствором перманганата калия [121], причем марганец окисляется до трехвалентного, а затем в аммиачном растворе, в присутствии фторида трехвалентного марганца, оттитровывают кобальт феррицианидом калия по обычному способу.

Определяя кобальт в этилендиаминовых растворах, железозвязывают лимонной кислотой или сульфосалицилатом натрия [528]; однако в первом случае марганец образует с цитратом комплекс, который титруется феррицианидом калия вместе с кобальтом. Маскирование сульфосалицилатом натрия дает возможность последовательно титровать кобальт и марганец в одном и том же растворе, причем сначала окисляется кобальт, а затем — марганец до трехвалентного. Скачок потенциала для кобальта выражен при этом очень отчетливо.

При больших количествах марганца последний необходимо предварительно отделить, например, перхлоратным методом.

Методика потенциометрического титрования кобальта раствором феррицианида состоит в следующем.

Стандартный 0,05 *N* раствор соли кобальта готовят из безводного сульфата кобальта, 8 г которого растворяют в 1 л воды. Исходным веществом может служить и комплексный цианид $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$; 16,5 г этой соли обрабатывают концентрированной серной кислотой, удаляют большую часть серной кислоты выпариванием и разбавляют остаток в мерной колбе водой до 1 л. Приблизительно 0,05 *N* раствор феррицианида калия готовят, растворяя 17 г $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в 1 л воды. Маскирующий раствор цитрата аммония готовят так. 2 кг лимонной кислоты растворяют в 4 л воды и нейтрализуют 2,7 л концентрированного раствора гидроксида аммония. В 100 мл такого раствора содержится приблизительно 30 г лимонной кислоты.

В стакан емкостью 600 мл помещают 80 мл концентрированного раствора гидроксида аммония, 100 мл раствора цитрата аммония, 50 мл раствора феррицианида калия и затем анализируемый раствор соли кобальта. Погружают в раствор гладкий платиновый электрод и оттитровывают избыток введенного раствора феррицианида калия 0,05 *N* раствором сульфата кобальта.

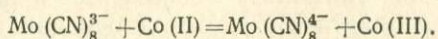
Точную концентрацию раствора феррицианида калия устанавливают аналогично по раствору сульфата кобальта точно известной концентрации.

Аналогичная методика применяется при титровании кобальта в этилендиаминовых растворах [528, 629]. Несмотря на низкое значение окислительного потенциала $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ в эти-

лениаминавом растворе, комплекс двухвалентного кобальта с этилендиамином не восстанавливает хромат-, молибдат-, ванадат-, станнат-, уранат- и арсенат-анионов, а также катионов двухвалентных меди и ртути.

Разработаны методики определения кобальта в бронзах, сталях и стеллитах. При определении в бронзах применяют прямое потенциометрическое титрование раствором феррицианида калия. Аналогично определяют кобальт в нержавеющей сталях и стеллитах, связывая железо сульфосалициловой кислотой и восстанавливая шестивалентный хром перекисью водорода. При анализе хромо-ванадиево-молибденовых сталей необходимо вводить избыток феррицианида и обратно оттитровывать его стандартным раствором сульфата кобальта.

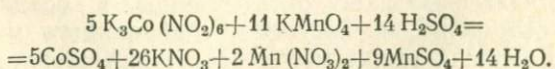
Титрование кобальта раствором октацианолибдената калия $K_3Mo(CN)_8$ [946]. Метод основан на следующей реакции:



Окисление происходит в аммиачном растворе, содержащем цитрат аммония. Точку эквивалентности устанавливают потенциометрически, причем скачок потенциала вблизи точки эквивалентности составляет около 0,6 в. Чтобы устранить окисление кобальта кислородом воздуха в аммиачном растворе, вводят избыток раствора $K_3Mo(CN)_8$, который оттитровывают раствором сульфата кобальта.

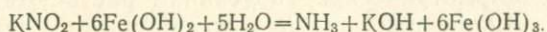
Трехвалентное железо связывают в цитратный комплекс; ионы двухвалентного железа необходимо предварительно окислить. В цитратном растворе марганец окисляется раствором $K_3Mo(CN)_8$ частично до трех-, а частично до четырехвалентного, однако в присутствии фторидов марганец окисляется только до четырехвалентного. Тем не менее метод нельзя использовать для анализа материалов, содержащих одновременно железо и марганец, так как в присутствии ионов фтора железо заметно мешает определению.

Перманганатометрическое определение кобальта. *Определение кобальта после выделения в виде кобальтгексанитрита калия* [1436]. Раствор соли кобальта осаждают в уксуснокислом растворе раствором нитрита калия. Осадок $K_3Co(NO_2)_6$ отфильтровывают, обрабатывают при нагревании титрованным раствором перманганата, взятым в избытке, и разбавленным раствором серной кислоты (1 : 4):



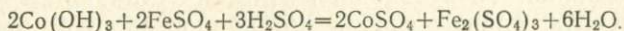
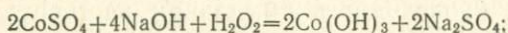
Избыток перманганата определяют иодометрически [1144, 1436] или щавелевой кислотой [898]. 1 г-атом кобальта соответствует 11 г-экв перманганата калия.

Определение кобальта после восстановления кобальтинитрида калия двухвалентным железом в щелочной среде [431]. Сначала получают осадок $K_3Co(NO_2)_6$ или лучше $KPbCo(NO_2)_6$. Осадок обрабатывают раствором едкого натра и прибавляют избыток раствора $FeSO_4$. Нитрит-ионы восстанавливаются по уравнению



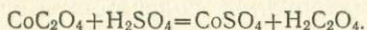
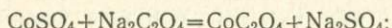
Таким образом, на восстановление шести ионов нитрита, входящих в состав осадка, затрачивается 36 г-экв железа, а на восстановление трехвалентного кобальта — еще 1 г-экв. Поэтому грамм-эквивалент кобальта в данном случае равен $\frac{1}{37}$ части его атомного веса, что увеличивает точность результатов и дает возможность определять небольшие количества кобальта.

Определение кобальта после осаждения в виде гидроокиси трехвалентного кобальта [277]. Метод основан на следующих реакциях:



К анализируемому раствору, содержащему 80—100 мг кобальта, прибавляют 30 мл 0,2 N раствора едкого натра и 80 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, кипятят 25 мин., вводят 30 мл 0,1 N раствора соли Мора в 6 N серной кислоте и 15 мл 5 N раствора серной кислоты, перемешивают, охлаждают и оттитровывают избыток ионов двухвалентного железа 0,1 N раствором перманганата. Метод применим для определения кобальта в присутствии небольших (до 10% от содержания кобальта) количеств железа и никеля.

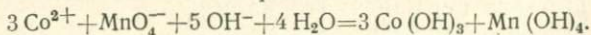
Определение кобальта после осаждения в виде оксалата [1003]. Метод основан на следующих реакциях:



Выделившуюся щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия.

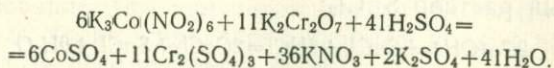
Катионы многих других металлов также осаждаются щавелевой кислотой. К числу их принадлежат, в частности, кальций, стронций, магний, никель, кадмий, цинк, медь, свинец, ртуть, серебро, висмут, церий, редкоземельные элементы. Поэтому метод неселективен и может применяться только в отсутствие мешающих элементов. Раствор не должен содержать нитратов, которые частично замещают оксалат-ионы в осадке. Лучше всего вести осаждение из раствора, содержащего муравьиную кислоту [983]. Описан также метод осаждения оксалата кобальта из уксуснокислого раствора [901].

Титрование кобальта раствором перманганата калия при рН 6 [15]. Метод основан на реакции



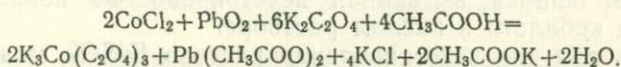
Окончание титрования устанавливают по появлению розовой окраски от избытка $KMnO_4$.

Хроматометрическое определение кобальта. *Определение кобальта после осаждения в виде $K_3Co(NO_2)_6$ [986].* Осадок нитрокобальтиата калия получают обычным способом, промывают раствором сульфата калия и через 12 час. растворяют в 20 мл 0,4 N раствора бихромата калия в 10 мл серной кислоты (1:1):

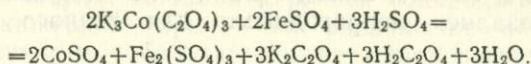


Избыток бихромата калия оттитровывают 0,1 N раствором соли Мора, применяя в качестве индикатора 2 капли 0,025 M раствора ферроина и вводя в раствор смесь серной и фосфорной кислот.

Определение кобальта после окисления двуокисью свинца в оксалатном растворе [546]. Метод основан на реакциях:



Кобальт окисляют в оксалатном растворе двуокисью свинца до устойчивого триоксалатокобальтиата зеленого цвета. Далее трехвалентный кобальт восстанавливают избытком титрованного раствора $FeSO_4$:

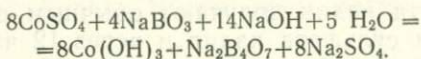


Избыток $FeSO_4$ титруют раствором бихромата калия в присутствии дифениламина. Титрование не идет точно по уравнению реакции. Поэтому соотношение между концентрациями растворов $FeSO_4$ и бихромата находят в тех же условиях, которые имеют место вблизи конечной точки титрования.

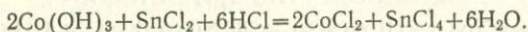
Марганец образует нестойкий триоксалатоманганат и мешает определению.

К нейтральному приблизительно 0,05 M раствору соли кобальта приливают 2 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл 20%-ного раствора ацетата аммония, 10 мл 1 M раствора оксалата калия и вводят 1 г двуокиси свинца, не содержащей марганца. Через 5—10 мин. фильтруют, промывают остаток двуокиси свинца. Прибавляют к фильтрату вместе с промывными водами титрованный раствор $FeSO_4$ в небольшом избытке, что видно по переходу окраски из зеленой в желтую. Через 5 мин. прибавляют 1 мл раствора, содержащего 10 мл фосфорной кислоты и 25 мл серной кислоты в 100 мл, и разбавляют водой приблизительно до 100 мл. Прибавляют 3 капли 1%-ного раствора дифениламина и титруют 0,05 N раствором бихромата калия. На титрование не должно пойти более 1 мл. Отмечают показания обеих бюреток (с растворами $FeSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$), приливают к оттитрованному раствору столько раствора $FeSO_4$, сколько это приблизительно отвечает израсходованному на обратное титрование объему раствора бихромата, и вторично титруют бихроматом.

Определение кобальта после окисления раствором пербората натрия [596, 762]. Метод представляет вариант потенциометрического определения кобальта [1490]. Сначала окисляют кобальт до трехвалентного раствором пербората натрия



Избыток окислителя удаляют кипячением. Далее вводят титрованный раствор SnCl_2 :

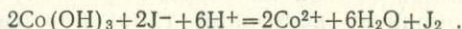


Избыток SnCl_2 титруют бихроматом калия с дифениламином. Все операции проводят в атмосфере CO_2 . Было предложено также [417, 1260] восстанавливать кобальт раствором FeSO_4 , однако при добавлении раствора FeSO_4 к щелочному раствору часть двухвалентного железа окисляется кислородом воздуха. Если же вводить подкисленный раствор FeSO_4 , то возникает ошибка, вызванная неустойчивостью ионов трехвалентного кобальта в кислом растворе.

Применяя для восстановления раствор FeSO_4 , можно определять кобальт в присутствии больших количеств вольфрама [417]; точку эквивалентности устанавливают потенциометрически.

Виллард и Холл [1490] исследовали другие восстановители, как $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, HAsO_2 , SbCl_3 , KSCN , соли гидразина и др. Эти методы оказались непригодными для точного определения кобальта.

Иодометрическое определение кобальта. *Определение кобальта после окисления перборатом натрия* [674, 1490]. К раствору соли кобальта прибавляют перборат натрия, раствор едкого натра и затем подкисленный серной кислотой раствор иодида калия



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата.

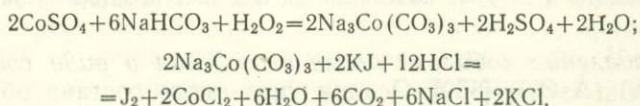
При осаждении гидроокиси кобальта и последующем прибавлении раствора иодида калия необходимо удалять воздух пропусканием CO_2 . Гидроокись кобальта растворяется в кислоте очень медленно. Ионы трехвалентного железа мешают, так как количественно восстанавливаются иодистоводородной кислотой. Однако никель не мешает. Вместо пербората можно применять персульфат [610, 1413].

Определение кобальта после окисления перекисью водорода [1027, 1064] *в щелочной среде.* Сначала получают гидроокись трехвалентного кобальта. Существуют также варианты методики, при которых сначала окисляют кобальт перекисью водорода в карбонатном растворе или в аммиачном растворе,

содержащем хлорид аммония [1064]. Далее карбонатный или аммиачный комплекс трехвалентного кобальта разлагают раствором едкого натра, причем выделяется осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$. Перекись водорода удаляют кипячением, а осадок обрабатывают подкисленным раствором иодида калия. Метод имеет те же недостатки, что и предыдущий. Мешают катионы никеля, марганца и железа, а также анионы, образующие с кобальтом комплексные соединения, например пирофосфат.

Использование для получения осадка $\text{Co}(\text{OH})_3$ растворов перманганата калия, гипохлорита натрия, иода и других окислителей нельзя рекомендовать [810].

Определение кобальта после окисления перекисью водорода в бикарбонатном растворе [876, 967, 1102]. Метод основан на следующих реакциях:



Зеленый карбонатный комплекс трехвалентного кобальта реагирует в кислом растворе с иодидом калия, выделяя эквивалентное количество свободного иода, который титруют раствором тиосульфата натрия.

Комплекс устойчив только в присутствии большого избытка бикарбоната натрия. Избыток перекиси водорода легко разлагается при кипячении, причем это разложение каталитически ускоряется ионами кобальта; тем не менее нагреванием раствора не следует злоупотреблять, так как при этом часть карбонатного комплекса кобальта может разложиться. С другой стороны, выделяющийся при разложении перекиси водорода кислород частично остается в растворе, что может быть источником ошибок. Нейтрализацию бикарбонатного раствора кислотой при введении иодида калия следует проводить очень осторожно, чтобы избежать возможных потерь из-за выделения пузырьков газа.

Метод дает в общем завышенные результаты [1102], однако в присутствии катионов железа, никеля, меди и марганца получают несколько заниженные данные.

Перечисленные выше катионы, а также хром, сурьма, молибден, ванадий и вольфрам мешают. В присутствии железа прибавляют 2 г фторида калия или натрия и 2 г ацетата натрия перед прибавлением бикарбоната и отфильтровывают выделившийся осадок. Влияние железа и меди устраняют, связывая катионы этих металлов в оксалатные комплексы [1102].

Индикатором при иодометрическом титровании служит крахмал, но если количество кобальта невелико, тогда лучше титровать амперометрически с вращающимся платиновым

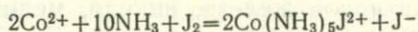
катодом при потенциале $-0,2$ в по отношению к нормальному каломельному электроду. Методика определения сводится к следующему.

20—25 мл сернокислого раствора, содержащего 1,5—250 мг кобальта, нейтрализуют бикарбонатом натрия и добавляют 5 г избытка этой соли. Затем приливают 5 мл пергидроля. После окончания бурной реакции смывают стенки стакана водой и нагревают раствор, пока не закончится разложение перекиси водорода. При нагревании, для повышения устойчивости комплекса, периодически прибавляют дополнительно по 0,5 г бикарбоната натрия. При высоком содержании кобальта разложение избытка перекиси водорода происходит легко, в течение 5 мин., даже при обычной температуре.

По окончании разложения перекиси водорода быстро охлаждают раствор в водяной или ледяной ванне, разбавляют приблизительно до 100 мл, прибавляют 5 г иодида калия и осторожно нейтрализуют по каплям раствором соляной кислоты (1 : 1). Когда выделение CO_2 прекратится, добавляют 10 мл той же кислоты и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия.

Определение кобальта после осаждения в виде соединения $\text{Co}_6(\text{NH}_4)_3(\text{AsO}_4)_5$ [350]. Осадок указанного состава образуется при следующих условиях. К 10 мл приблизительно 0,05 M раствора соли кобальта прибавляют пятикратное количество раствора мышьяковой кислоты, затем 20 мл 30%-ного раствора уксусной кислоты, нагревают смесь до кипения и прибавляют по каплям раствор гидроокиси аммония до появления слабого запаха (рН около 7—8). Далее приливают этанол, отфильтровывают осадок и промывают его разбавленным этанолом и затем теплой водой. Осадок растворяют в 25 мл серной кислоты (1 : 2,5), далее добавляют 25 мл бензола, 3 мл 1 N раствора иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 N раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания органического слоя. Метод пригоден для определения кобальта в железных сплавах после отделения железа в виде FeAsO_4 .

Определение кобальта, основанное на образовании иодпентаминкобальт(III)-нитрата [118, 1512]. При обработке раствора соли кобальта, содержащего нитрат аммония и свободный иод, раствором гидроокиси аммония (рН около 9) протекает следующая реакция:



и выделяется осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}](\text{NO}_3)_2$.

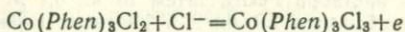
Избыток иода титруют потенциометрически 0,1 N раствором арсенита натрия. Потенциал индикаторного электрода в точке эквивалентности равен 0,27 в по отношению к насыщенному каломельному электроду. Относительная погрешность определения составляет 0,6—0,2% (при 3—65 мг кобальта). Можно также применять крахмал, однако в этом случае относительная ошибка увеличивается до $-1,2\%$, или устанавливать точку эквивалентности амперометрически [118].

Цинк, кадмий и никель не мешают. Хром, висмут, олово, алюминий и железо мешают, но их можно замаскировать тартратом натрия. Марганец необходимо удалить.

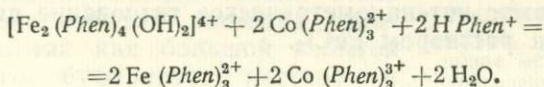
Титрование кобальта солями трехвалентного железа в присутствии фенантролина. Были изучены [724, 1451, 1454, 1455, 1457] свойства фенантролиновых комплексов кобальта.

При добавлении 1,10-фенантролина к кислому раствору соли двухвалентного кобальта (рН около 3) образуется комплекс $\text{Co}(\text{Phen})_3\text{Cl}_2$. В присутствии фенантролина этот комплекс легко окисляется, причем образуется фенантролиновый комплекс трехвалентного кобальта $\text{Co}(\text{Phen})_3\text{Cl}_3$.

Величина окислительного потенциала реакции



оказалась равной 0,38 в. Ионы двух- и трехвалентного железа также образуют комплексы с 1,10-фенантролином, причем окислительный потенциал этой системы несколько выше 1 в. Таким образом, в слабокислых растворах, содержащих фенантролин, ионы двухвалентного кобальта могут быть окислены до трехвалентного состояния растворами солей трехвалентного железа. Реакция протекает в соответствии со следующим уравнением [1454]:



Оптимальная величина рН лежит в пределах от 2 до 4.

Описано прямое потенциометрическое титрование разбавленного раствора двухвалентного кобальта раствором FeCl_3 в присутствии 1,10-фенантролина. Скачок потенциала вблизи точки эквивалентности составляет около 250 мв на 0,05 мл 0,01 N раствора FeCl_3 . Можно определять кобальт и фотометрически, измеряя при 510 мкм оптическую плотность образовавшегося фенантролинового комплекса двухвалентного железа красного цвета [1454]. Известны также амперометрические методы [724] с применением одного или двух индикаторных электродов. Косвенные методы основаны на титровании образовавшихся при реакции ионов двухвалентного железа раствором сульфата церия (IV). Фенантролиновый комплекс двухвалентного железа окрашен в красный цвет, а трехвалентного железа — в синий; титруют визуально, до перехода красной окраски раствора в синюю, или потенциометрически, с платиновым индикаторным электродом.

Раствор должен содержать не менее чем 7—10-кратный избыток 1,10-фенантролина по отношению к количеству находящегося в растворе кобальта. Оптимальное рН раствора создают хлорацетатной, формиатной или ацетатной буферной смесью.

При цериметрическом окончании анализа можно определить около 3 мг кобальта в присутствии преобладающих количеств ионов трехвалентного железа, никеля, кадмия, цинка, меди, молибдена, ванадия и вольфрама (от 20 до 110 мг) с ошибкой менее 1%. Не мешают также катионы бериллия, свинца, марганца, хрома, алюминия, титана, циркония и других элементов, не образующих комплексов с 1,10-фенантролином, анионы хлора, азотной и серной кислот. Методика определения сводится к следующему.

25 мл анализируемого раствора нейтрализуют 5%-ным раствором едкого натра, затем вводят буферный раствор, устанавливая pH в пределах от 2 до 4, приливают избыток раствора FeCl₃, затем 10 мл 0,1 M раствора фенантролина, через 15 мин. прибавляют 50 мл 9 N раствора серной кислоты, разбавляют водой до 200 мл и титруют 0,05—0,1 N раствором Ce(SO₄)₂. Таким путем успешно определяют 2—40% кобальта в смесях и сплавах [1455], а также в металлическом никеле [1457] и других материалах.

О синтезе и свойствах комплексных соединений трехвалентного кобальта с 1,10-фенантролином см. [251].

Изучалось взаимодействие FeCl₃ и солей двухвалентного кобальта в растворах, содержащих 2,2-дипиридил [1456]. Скачок потенциала в точке эквивалентности равен 450 мВ, поэтому возможно прямое потенциометрическое титрование двухвалентного кобальта раствором FeCl₃.

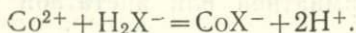
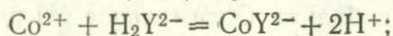
2. МЕТОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Титрование кобальта раствором цианида калия [684, 764, 1243]. Этот метод основан на образовании цианидного комплекса трехвалентного кобальта. Избыток цианида калия титруют раствором нитрата серебра в присутствии иодида калия как индикатора.

При пропускании тока воздуха образуется цианидный комплекс трехвалентного кобальта, в котором соотношение кобальта к цианиду равно 1:5. Ток воздуха необходимо пропускать в точно фиксированное время (6 мин.), чтобы обеспечить полное окисление двухвалентного кобальта. Если пропускать воздух более 7 мин., то результаты для кобальта получаются повышенными. Выполнение метода описано в [684], а также в [152]. Мешает никель.

О свойствах цианидных комплексов кобальта см. [105].

Титрование кобальта растворами комплексонов. При титровании растворов солей двухвалентного кобальта растворами солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (H₄Y) или нитрилотриуксусной кислоты (H₃X) протекают следующие реакции:



Точку эквивалентности устанавливают различными методами.

Алкалиметрическое титрование с кислотно-основными индикаторами. При взаимодействии комплексонов с солями кобальта выделяется эквивалентное кобальту количество ионов водорода, которое можно оттитровать раствором едкого натра. Для таких титрований можно использовать метиловый красный [1285] или смесь метилового красного и бромкрезолового зеленого [1285]. В последнем случае наблюдается более резкий переход окраски индикатора: в кислых растворах индикатор окрашен в розовый цвет, точка эквивалентности (рН около 4,8) соответствует промежуточному серому цвету, а при более высоких рН окраска индикатора переходит в бледно-голубую. Для четкого перехода окраски необходимо, чтобы к раствору перед титрованием едким натром был прибавлен только очень небольшой избыток раствора комплексона, так как большой избыток последнего буферует раствор и уменьшает величину скачки рН вблизи точки эквивалентности (рис. 3).

Точку эквивалентности при алкалиметрическом варианте можно также устанавливать иодометрически. К анализируемому раствору приливают смесь растворов иодата и иодида калия, затем избыток раствора комплексона и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия.

Описан также потенциометрический вариант алкалиметрического титрования [815] с использованием автоматического титрометра.

Прямое и обратное титрование с применением металлохромных индикаторов. При титровании ионов кобальта можно применять следующие металлохромные индикаторы.

Мурексид [716] — аммонийная соль пурпуровой кислоты

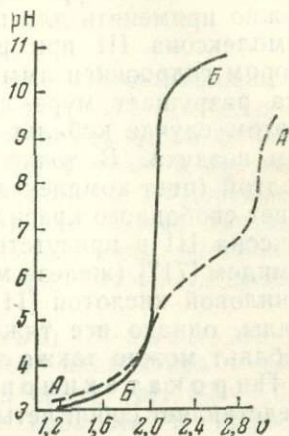
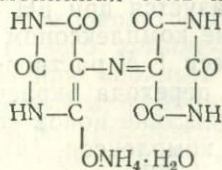
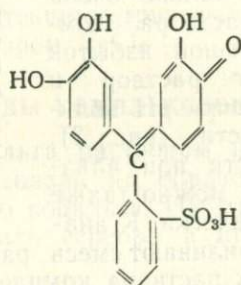


Рис. 3. Алкалиметрическое титрование ионов металлов после добавления комплексона VIII

А — 100%-ный избыток комплексона III; Б — 10%-ный избыток комплексона III

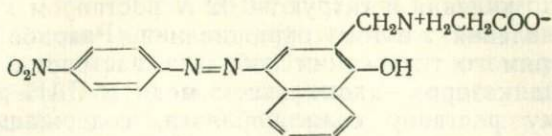
Последнюю можно рассматривать как пятиосновную кислоту, диссоциирующую ступенчато с образованием анионов, окрашенных в различный цвет. При рН ниже 9 индикатор окрашен в красно-фиолетовый цвет, при рН от 9 до 11 — в фиолетовый цвет и при рН выше 11 — в синий цвет. Комплексное соединение кобальта с мурексидом окрашено в желтый цвет. Мурексид можно применять для прямого титрования кобальта раствором комплексона III при рН около 9—10, которое создают раствором гидроокиси аммония. Слишком большой избыток аммиака разрушает мурексидный комплекс кобальта; кроме того, в этом случае кобальт окисляется до трехвалентного кислородом воздуха. В точке эквивалентности окраска переходит из желтой (цвет комплекса кобальта с мурексидом) в фиолетовую (цвет свободного красителя). Кобальт титруют раствором комплексона III в присутствии мурексида после отделения тиоацетамидом [717] (железо можно замаскировать тайроном) или арсаниловой кислотой [1114]. Не мешают щелочноземельные металлы, однако все тяжелые металлы должны быть отделены. Кобальт можно также титровать раствором НТА [928].

Пирокатехиновый фиолетовый [1028]. Индикатор представляет собой четырехосновную кислоту



Переходы окраски его связаны со ступенчатой диссоциацией и образованием анионов различного состава. При рН 1—7 образуются двухзарядные анионы, окрашенные в желтый цвет, при рН 7,4—10 в растворе находятся трехзарядные анионы фиолетового цвета, а при рН выше 10 — четырехзарядные анионы синего цвета. Комплексное соединение кобальта с пирокатехиновым фиолетовым образуется при рН от 8 до 10 и окрашено в синий цвет. Титрование комплексом ведут в буферном растворе, состоящем из смеси 1 N растворов гидроокиси аммония и хлорида аммония, до перехода окраски из синей в фиолетовую. Изучались взаимодействие ионов кобальта с индикатором, состав образующихся комплексов, их оптические свойства и константы нестойкости [572].

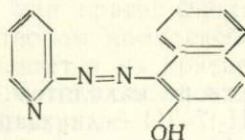
Глицинафтоловый фиолетовый [4-(*p*-нитро-фенилазо)-2-глицинометил-1-нафтол] [521]



Цвет индикатора в интервале рН от 2 до 6 красно-оранжевый, при рН 7—10 — красно-фиолетовый и при рН 10,5—12 — синий. Комплексное соединение кобальта с глицинафтоловым фиолетовым, образующееся при рН выше 10,5, окрашено в красно-фиолетовый цвет. Титруют в аммиачном растворе до перехода красно-фиолетовой окраски в синюю. Катионы других двухвалентных металлов, как кадмий, свинец, никель, медь, марганец, также образуют окрашенные комплексы с индикатором и должны быть предварительно удалены.

Нафтилазоксин [7-(нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота] [733]. Раствор индикатора в диметилформамиде окрашен в слабокислой среде (рН 5,5—6,5) в красный цвет. Комплексное соединение кобальта с нафтилазоксином окрашено в этих же условиях в желтый цвет. Аналогичные комплексные соединения с индикатором образуют также катионы кадмия, меди, свинца, никеля, редкоземельных элементов, иттрия, цинка, марганца, железа, тория. Кобальт определяют (в отсутствие перечисленных элементов) прямым титрованием раствором комплексона III при рН 5,5—6,5 до перехода желтой окраски в красную.

1-(2-Пиридилазо) нафтол (ПАН) [718—720]



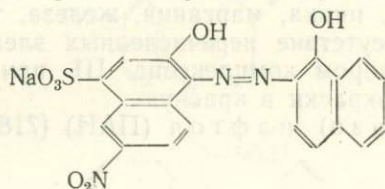
Индикатор окрашен в слабокислом растворе в желтый цвет, однако комплексы кобальта зеленого цвета и других металлов с ПАН имеют небольшую интенсивность окраски и непригодны при прямом комплексометрическом титровании. Используют соединение индикатора с ионами двухвалентной меди в слабокислом растворе фиолетового цвета при обратном титровании избытка введенного комплексона III растворами солей меди. Для определения кобальта устанавливают рН 4 ацетатным буферным раствором, прибавляют индикатор и избыток титрованного раствора комплексона III и титруют желтый раствор 0,01 *N* раствором сульфата меди до появления фиолетового окрашивания. Индикаторная ошибка при таком

способе титрования составляет около 0,05 мл раствора сульфата меди. Для устранения ошибки фиолетовый раствор нагревают до кипения и титруют 0,02 *N* раствором комплексона III до появления желтого окрашивания. Разработана также методика прямого титрования кобальта раствором комплексона III с индикатором — комплексом меди с ПАН [720]. К уксуснокислому раствору соли кобальта, содержащему ацетат натрия, прибавляют несколько капель смеси равных объемов 0,1 *M* растворов сульфата меди и комплексона III, затем 0,1-ный раствор 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола до появления интенсивного фиолетового окрашивания (цвет комплекса меди с ПАН), нагревают раствор до кипения и титруют стандартным раствором комплексона III до появления чисто-желтого окрашивания (цвет чистого красителя).

Катионы цинка, кадмия, свинца, индия, галлия, ртути (II), ванадила, никеля можно определять подобным же образом; поэтому они должны быть удалены перед определением кобальта.

Обратное титрование избытка комплексона раствором сульфата меди в присутствии ПАН как индикатора применялось для определения кобальта в присутствии вольфрама, титана, ниобия, тантала и железа, которые маскируют винной кислотой и фторидом аммония [1266].

Эриохромчерный Т [601, 811, 812, 918]. Индикатор представляет собой трехосновную кислоту



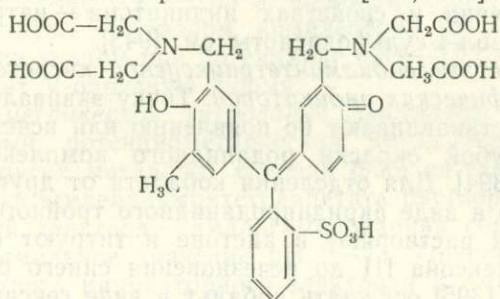
При рН ниже 6 в растворе находятся однозарядные анионы красного цвета, при рН 7—11 — двухзарядные анионы синего цвета, а при рН выше 12 — трехзарядные анионы желто-оранжевого цвета. Комплекс кобальта с эриохромчерным Т, образующийся при рН около 10, имеет красный цвет. При использовании этого индикатора вводят избыток раствора комплексона III, который оттитровывают затем стандартными растворами сульфата магния или цинка [811] или марганца [918]. В точке эквивалентности происходит переход синей окраски (цвет свободного красителя) в красную (цвет комплекса индикатора с ионами цинка и др.); необходимое рН раствора, равное 10, устанавливают аммиачным буферным раствором.

Метод позволяет определять не более 50 мг Со, иначе переход окраски в конечной точке титрования недостаточно отчетлив.

Титрование кобальта в присутствии эрихромчерного применяется для определения кобальта в различных фосфатах кобальта [601]. При определении кобальта в присутствии никеля была разработана методика определения суммы обоих элементов по описанному выше методу; затем кобальт осаждали 1-нитрозо-2-нафтолом, экстрагировали осадок хлороформом и в оставшемся растворе определяли никель титрованием раствором комплексона III; содержание кобальта находили по разности [811].

Пирогаллоловый красный (пирогаллолсульффталин). Предложен как индикатор для определения кобальта (также никеля и висмута). Титруют раствором комплексона III в аммиачном буферном растворе до изменения окраски от синей (цвет комплекса кобальта с индикатором) в красную (цвет свободного красителя). Никель также титруют в аналогичных условиях [1379, 1380].

Ксиленоловый оранжевый [915, 944]



Индикатор образует с катионами кобальта в кислом растворе соединение красного или красно-фиолетового цвета. При прямом титровании раствором комплексона III окраска в точке эквивалентности изменяется из красной в желтую (цвет свободного красителя). Можно также титровать избыток комплексона обратными растворами $TiCl_3$, $Th(NO_3)_4$, $Bi(NO_3)_3$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$. Метод был применен [944] для определения кобальта в присутствии больших количеств меди, например при анализе латуни и бронзы. Мешающее влияние меди устраняется устранением восстановлением ионов двухвалентной меди иодидом калия и аскорбиновой кислотой.

Циркон (2-карбокси-2-окси-5-сульфоформазилбензол) [914]. Был применен как индикатор при комплексометрическом определении кобальта методом обратного титрования раствором сульфата цинка.

Кальцеин [1034, 1487]. Предложено применять как металлохромный флуоресцентный индикатор при косвенном комплексометрическом титровании больших количеств кобальта. В аммиачном буферном растворе с рН 9,5, содержащем

кобальт и избыток раствора комплексона III, наблюдается в ультрафиолетовом свете ярко-зеленая флуоресценция индикатора. При титровании избытка комплексона стандартным раствором сульфата меди эта флуоресценция в точке эквивалентности исчезает, так как индикатор связывается в комплексное соединение с ионами двухвалентной меди. Предложено [1034] автоматическое титрование со спектрофотометром. Комплекс меди с кальцием сильно поглощает свет при 500 мкм; резкое возрастание оптической плотности раствора при этой длине волны указывает на окончание титрования.

Дитизон [1001]. Было предложено применять при титровании кобальта (также галлия, индия, цинка, кадмия, висмута и тория) в растворах, содержащих фосфат-ионы. Слабокислый раствор соли кобальта с рН 4,5, содержащий избыток раствора комплексона III, титруют раствором сульфата цинка в присутствии дитизона. В точке эквивалентности наблюдается резкий переход зеленой окраски в красную.

О применении и свойствах индикатора — натриевой соли 3,4-диоксибензол-4-сульфокислоты см. [943].

Титрование этилендиамина тетрауксусной кислотой с применением специфических индикаторов. Точку эквивалентности при титровании устанавливают по появлению или исчезновению синей или голубой окраски роданидного комплекса кобальта [1300, 1301, 1394]. Для отделения кобальта от других элементов осаждают его в виде акридинроданидного тройного соединения [1460]. Осадок растворяют в ацетоне и титруют кобальт раствором комплексона III до исчезновения синего окрашивания. Предложено [1395] осаждать кобальт в виде гексанитрокобальтата калия и натрия, растворять осадок в концентрированной соляной кислоте и титровать ионы кобальта в ацетатном растворе комплексона III в присутствии роданида и ацетона. Вместо ацетона можно пользоваться амиловым спиртом [1299], причем синий роданидный экстракт кобальта в амиловом спирте может служить индикатором при определении ряда других катионов, образующих с комплексонам III более прочные комплексы, чем кобальт (кальций, свинец, торий и др.). Индикатором может служить также хлороформный раствор синего соединения кобальта с роданидом и трифенилметиларсонием [536]. К анализируемому раствору, содержащему от 2 до 12 мг Со, прибавляют 25 мл 0,01 N раствора комплексона III, 1 M раствор гидроксида аммония до щелочной реакции по лакмусу, вводят 10 мл хлороформа, 2 мл аммиачного буферного раствора с рН 9,3, 5 мл 50%-ного раствора роданида калия, 3 мл 1%-ного раствора хлористого трифенилметиларсония и оттитровывают избыток раствора комплексона III стандартным раствором сульфата кобальта до появления синего окрашивания хлороформного слоя. Метод рекомендуется применять для опре-

деления кобальта в сильноокрашенных растворах. Ошибка определения двух и более миллиграммов кобальта составляет не более 0,05%.

Определение кобальта по методу вытеснения [918, 1246]. Анализируемый раствор соли кобальта прибавляют к комплексоному ванадилу, магния или марганца. Катионы кобальта вытесняют ванадил, магний или марганец из комплексонатов, после чего катионы этих металлов титруют раствором комплексона III. Аналогично определяют другие катионы, в частности меди, никеля, железа и алюминия.

Амперометрическое титрование раствором комплексона III [320]. Этилендиаминтетрауксусная кислота окисляется на вращающемся платиновом аноде в кислой и щелочной средах, образуя четкую волну, высота которой пропорциональна концентрации комплексона III и зависит от pH раствора. При pH 4 волна имеет горизонтальную площадку при 0,8—1,0 в, а в щелочной среде — при 0,45—0,65 в. Слабощелочной раствор соли кобальта титруют раствором комплексона III с платиновым вращающимся анодом при потенциале 0,55—0,60 в. Кривая титрования имеет V-образную форму.

Потенциометрическое титрование раствором комплексона III. Косвенный потенциометрический метод определения кобальта (и других металлов) основан [906] на обратном титровании избытка этилендиаминтетраацетата раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; индикаторный электрод — амальгамированная серебряная проволока. Оптимальное значение pH 9—11. Описано [1225] применение ртутного индикаторного электрода и амальгамированного золотого электрода при комплексометрическом определении кобальта и 28 катионов других металлов.

Высокочастотное титрование кобальта раствором комплексона III [805—806]. Титруют в растворе при pH около 5,3, содержащем ацетатную смесь. Кривая титрования состоит из нисходящей и восходящей ветвей, пересекающихся в точке эквивалентности. Средняя погрешность определения 0,5 мг Co составляет 0,5%. Большие количества посторонних электролитов мешают.

Другие методы титрования. Из других методов определения кобальта следует указать на титрование двухвалентного кобальта сульфатом четырехвалентного церия в присутствии комплексона III. Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ в растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты равен 0,6 в [1201], поэтому раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ окисляет кобальт до трехвалентного. Было разработано потенциометрическое титрование кобальта раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в присутствии комплексона III [1202]. Однако окисление идет очень медленно, и постоянный потенциал устанавливается тоже медленно.

Известен вариант титрования [1203] комплекса трехвалентного кобальта с комплексом III раствором соли двухвалентного хрома.

Ряд комплексометрических методик определения кобальта в присутствии мешающих катионов основан на применении маскирующих средств. Так, для определения кобальта в присутствии свинца и марганца поступают следующим образом [458]. К исследуемому раствору прибавляют несколько кристалликов гидроксилamina, несколько миллилитров триэтаноламина и избыток раствора комплексона III. Затем титруют раствором сульфата магния, определяя таким способом суммарное содержание всех трех катионов. Затем прибавляют раствор цианида калия и титруют раствором сульфата магния выделившийся комплексон III, количество которого эквивалентно количеству кобальта. Определение кобальта в присутствии цинка, кадмия, а также магния, кальция, лантана, марганца, свинца, индия проводят так [458]. Катионы кобальта, цинка и кадмия маскируют раствором цианида калия и затем оттитровывают раствором комплексона III остальные катионы. После этого демаскируют цинк и кадмий прибавлением формальдегида [997] или хлоралгидрата, которые количественно реагируют со свободным цианидом, а также с цианидом, связанным в комплексы с цинком и кадмием. Далее указанные катионы оттитровывают раствором комплексона III. Наконец, титруют сумму всех катионов без всяких добавок и по разности находят содержание кобальта.

Для определения кобальта в присутствии свинца к слабокислому анализируемому раствору прибавляют ацетат натрия и мурексид, а затем разбавленный раствор гидроокиси аммония до перехода желтого окрашивания в красное. Затем приливают еще несколько капель аммиака и титруют комплексом III до появления фиолетового окрашивания, определяя таким образом суммарное содержание обоих катионов. Затем к новой порции анализируемого раствора прибавляют винную кислоту, нейтрализуют раствором гидроокиси аммония и прибавляют твердый цианид калия до обесцвечивания раствора. Прибавляют буферный раствор и титруют свинец в присутствии эриохромчерного Т до перехода красной окраски в чисто синюю. Кобальт находят по разности. Его можно также определить в присутствии алюминия, кальция и магния, маскируя указанные катионы фторидом натрия [1205].

Определение кобальта в присутствии никеля основано на том, что трехвалентный кобальт образует комплексонат синего цвета, не реагирующий с цианидом калия [1207]. К слабокислому раствору солей никеля и кобальта добавляют определенный избыток раствора комплексона III и титруют раствором сульфата магния, определяя таким способом суммарное

содержание никеля и кобальта. Далее к раствору добавляют 2—3 мл 30%-ного раствора перекиси водорода, 1 г цианида калия; последний реагирует с комплексонатом никеля, вытесняя эквивалентное количество свободного комплексона III, который оттитровывают раствором сульфата магния. Содержание кобальта находят по разности. Метод удобен для определения небольших количеств кобальта в никеле.

Описан ускоренный метод [374] определения катионов кобальта в смеси с катионами меди и марганца; после удаления ионов меди раствором тиосульфата натрия титруют раствором комплексона III сумму кобальта и марганца. Затем отделяют кобальт (и медь) в виде нитропруссидов и титруют марганец. Содержание кобальта вычисляют по разности.

Для маскировки при титрованиях применяют 2,3-димеркаптопропанол [1206].

Титрование кобальта раствором диметилглиоксима [46]. Ионы кобальта в аммиачном растворе взаимодействуют с диметилглиоксимом с образованием устойчивого комплексного соединения. Для установления конечной точки титрования применяют фильтровальную бумагу, пропитанную раствором соли никеля. Титруют, пока капля испытуемого раствора на фильтровальной бумаге не начнет давать покраснения. Не мешают ионы цинка, вольфрамата, молибдата и ванадата. В присутствии пирофосфата натрия не мешают также трехвалентные железо, хром и алюминий.

Косвенный метод определения кобальта в присутствии никеля состоит в титровании суммы никеля и кобальта раствором диметилглиоксима, как указано выше; в другой аликвотной части аммиачного раствора окисляют двухвалентный кобальт персульфатом до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, не реагирующего с диметилглиоксимом, и титруют никель. Содержание кобальта находят по разности.

Кобальт титруют амперометрически раствором циклогександиондиоксима [535].

3. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

Титрование кобальта 1-нитрозо-2-нафтолом и его производными. Описано несколько методик титрования растворов солей кобальта раствором 1-нитрозо-2-нафтола (HR).

При нахождении конечной точки прибавлением раствора реагента к отфильтрованным от осадка порциям анализируемого раствора до прекращения образования мути получают неточные результаты [519]. Более успешно амперометрическое титрование [441, 936] с капельным ртутным катодом. 1-Нитрозо-2-нафтол восстанавливается на этом электроде и дает хорошо выраженную волну при потенциале полуволны от $-0,01$

до $-0,33$ в при рН 4,1 и 9,9 соответственно. Титруют при потенциале $-0,6$ в; при этом ионы кобальта еще не восстанавливаются. В ацетатном буферном растворе соотношение кобальта к реагенту равно 1:4, состав осадка выражается формулой $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{HR}$. Ошибка определения 1,5—12 мг кобальта составляет около 0,5%. При титровании кобальта раствором 1-нитрозо-2-нафтола с вращающимся платиновым электродом получаются неудовлетворительные результаты [329].

При гетерометрическом титровании ионов кобальта раствором 1-нитрозо-2-нафтола [465, 466] в этанольных и в 50%-ных уксуснокислых растворах максимум помутнения наблюдается при соотношении $\text{Co}_2^+ : \text{HR}$, равном 1:4, или $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] : \text{HR}$, равном 1:3. В 50%-ных этанольных растворах, содержащих тартрат натрия, во всех случаях максимум оптической плотности находится при соотношении $\text{Co} : \text{HR} = 1 : 2$. Большие количества алюминия, хрома, свинца, кадмия, цинка, бария, кальция, магния не мешают. В цитратном растворе можно определять кобальт также в присутствии никеля.

Косвенный метод [80] основан на осаждении кобальта 1-нитрозо-2-нафтолом, растворении полученного осадка в ацетоне и титровании ацетонового раствора стандартным раствором соли трехвалентного молибдена, который восстанавливает нитрозогруппу реагента до аминогруппы. Также прибавляют избыток раствора соли трехвалентного молибдена, который оттитровывают затем раствором соли Мора в присутствии метиленовой синей. Предложены также другие аналогичные методы [1140].

Рекомендован [514] косвенный метод, основанный на образовании комплекса кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом (и дитизоном) и неводных (метанольных) растворах и титровании щелочью выделившихся ионов водорода.

Нитрозохромотроповая кислота (1,8-диокси-2-нитрозо-3,6-нафталиндисульфокислота) предложена [508] для определения кобальта по следующей методике. К раствору соли кобальта прибавляют несколько капель концентрированного раствора гидроокиси аммония и немного ацетата натрия, после чего титруют уксуснокислым раствором нитрозохромотроповой кислоты до перехода синего окрашивания раствора к красному.

Титрование кобальта раствором рубановодородной кислоты [298]. Фототурбидиметрическое титрование кобальта рубановодородной кислотой основано на образовании соединения $\text{Co}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2)_3$. В присутствии стабилизатора получается устойчивый, окрашенный в интенсивно-бурый цвет золь. В кювету фотоколориметра последовательно прибавляют 1 мл 0,1 N раствора гидроокиси аммония, 2 мл 0,5%-ного раствора гуммиарабика, этанольный раствор рубановодородной кислоты, воду до

объема 5 мл и титруют анализируемым раствором кобальта. Точку эквивалентности устанавливают графически. При обратном порядке титрования светопоглощение несколько изменяется во времени и установление точки эквивалентности затруднено. Описан и амперометрический вариант титрования [393].

Определение кобальта после его осаждения в виде пиридин-роданидных комплексов. Существует несколько методик [634, 1351, 1352], основанных на получении осадка $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$.

Осадок заметно растворим, и при его промывании часть кобальта переходит в раствор. Удовлетворительные результаты получают следующим образом [634]. Подкисляют раствор соли кобальта в мерной колбе раствором азотной кислоты, прибавляют пиридин и затем избыток титрованного раствора роданида аммония. Разбавляют до метки водой и фильтруют через сухую фильтровальную бумагу; к аликвотной порции фильтрата прибавляют концентрированную азотную кислоту, избыток титрованного раствора нитрата серебра и титруют последнее раствором роданида аммония в присутствии раствора железоаммонийных квасцов. Осаждение кобальта пиридином и роданидом можно провести также в присутствии алюминия, связав последний в сульфосалицилатный комплекс [1356]. Избыток роданида титруют раствором нитрата серебра в присутствии дифенилкарбазона как индикатора. Было предложено также [483] растворять осадок роданидпиридината кобальта в серной кислоте и титровать связанный в комплекс роданид раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Окислительный потенциал ионов феррицианида в кислой среде при действии ионов двухвалентной ртути резко возрастает, что можно использовать для установления точки эквивалентности при помощи подходящего окислительно-восстановительного индикатора, например ксиленолового синего V-S; скачок потенциала наступает в момент появления первых ионов двухвалентной ртути, не связанных в роданидный комплекс.

Для определения избытка введенного роданида при осаждении кобальта в виде $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2]$ предложен цериметрический метод [884]. Фильтрат от осадка кипятят с известным избытком раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в среде серной кислоты и избыток $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ оттитровывают раствором соли Мора. Можно также [624] титровать амперометрически избыток роданида сульфатом четырехвалентного церия.

Определение кобальта после его осаждения в виде тетрароданомеркуриата. Кобальт осаждают раствором тетрароданомеркуриата калия и определяют в фильтрате избыток непрореагировавшего реактива argentометрически по методу Фольгарда [1247]. Присутствие никеля в количестве, не превышающем 15% от количества кобальта, не мешает.

В другой аналогичной методике избыток введенного тетрароданомеркуриата калия оттитровывают раствором хлорамина T

[1325] в присутствии хлористого иода и хлороформа. В конце титрования фиолетовая окраска хлороформного слоя изменяется в бледно-желтую.

Описано также амперометрическое титрование кобальта раствором $K_2Hg(SCN)_4$. При внешнем напряжении более 1,3 в кривая титрования имеет V-образную форму, а при 0,8—0,9 в имеет горизонтальную левую ветвь и восходящую правую. Применяют вращающийся платиновый электрод [330].

Титрование кобальта раствором ферроцианида калия [738, 1257]. При pH 6,0—6,4 взаимодействие между нитратом кобальта и ферроцианидом калия происходит [738] с образованием $2 Co_2Fe(CN)_6 \cdot K_4Fe(CN)_6$.

Индикатором служат раствор крахмала и несколько капель раствора иода. В начале титрования раствор имеет сине-фиолетовую окраску, переходящую в синевато-зеленую, а затем в синевато-желтую. По мере образования осадка раствор постепенно теряет синюю окраску, а в точке эквивалентности окраска исчезает.

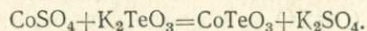
Определению мешают все ионы, образующие осадки с ферроцианидом калия, анионы — окислители и восстановители, а также анионы, которые дают малорастворимые соединения с ионами кобальта.

Можно также титровать кобальт амперометрически с ртутным капельным катодом при потенциале $-1,9$ в на фоне раствора хлорида калия. Автор утверждает, что состав осадка соответствует формуле $Co_5K_6[Fe(CN)_6]_4$ [1257].

Описано в радиометрическом титровании [364] с Co^{60} , при котором образуется $K_4Co_{10}[Fe(CN)_6]_6$. По-видимому, состав осадка варьирует в зависимости от условий титрования. Для определения можно использовать и образование осадка $[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3$ [280].

О растворимости феррицианида кобальта и других металлов см. [76].

Титрование кобальта раствором теллурита калия [621]. Реакция протекает по уравнению



Конечную точку устанавливают амперометрически, титруя на фоне 0,1 М раствора хлорида калия в 10%-ном этаноле при потенциале $-1,5$ в по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Титрование кобальта раствором антраниловой кислоты. Титруют соли кобальта раствором антранилата натрия в растворе с pH 4,5—7,5, содержащем 0,05 моль/л ацетата натрия (можно также пользоваться нитратом или хлоридом калия или другими электролитами) и 15% этанола; точка эквивалентности устанавливается амперометрически с использованием ртутного капель-

ного электрода. Погрешность определения 30—60 мг кобальта составляет 0,2—1,3%. Магний, а также умеренные количества алюминия и хрома не мешают [115—116].

Непрямой метод заключается в растворении осадка антра-нилата в соляной кислоте и титровании антрапиловой кислоты раствором бромид-бромата. При прямом титровании рабочим раствором бромид-бромата в среде 4 N соляной кислоты происходит бромирование антрапиловой кислоты с образованием дибромзамещенного соединения $C_6H_2Br_2NH_2COOH$ [739, 741]. Индикатором служит смесь 0,2%-ных растворов индигокармина и 2,4,6-тринитрорезорцина. После того как окраска раствора перейдет из зеленой в желтую, оттитровывают избыток бромата иодометрически.

Второй вариант броматометрического определения состоит в бромировании антрапиловой кислоты до трибромантрапиловой кислоты [607, 1308]. В этом случае к раствору осадка антрапила-та кобальта в соляной кислоте прибавляют избыток раствора бромид-броматной смеси и оставляют стоять приблизительно на 30 мин. После этого вводят раствор иодида калия и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата.

Антрапиловую кислоту можно также титровать раствором перхлората церия [837] или при малых количествах кобальта определять спектрофотометрически при 550 мкм с хлоргидратом N-(1-нафтил)этилендиамина после диазотирования.

Определению кобальта описанными методами мешают катионы всех металлов, образующих осадки с антрапиловой кислотой (см. стр. 98).

Броматометрическое определение кобальта после осаждения в виде 8-оксихинолината [450]. Осадок 8-оксихинолината кобальта малопригоден для гравиметрического определения. Лучшие результаты дает броматометрическое титрование 8-оксихинолина, связанного с кобальтом в осадке.

К нейтральному или очень слабому уксуснокислому раствору соли кобальта, содержащему ацетат натрия (рН 5,1—5,2), прибавляют при 60°С небольшой избыток уксуснокислого раствора 8-оксихинолина. Раствор со светло-коричневым осадком 8-оксихинолината кобальта кипятят до тех пор, пока осадок примет мясо-красный цвет и кристаллическую форму. Затем осадок отфильтровывают, промывают теплой водой, растворяют в 15%-ном растворе соляной кислоты и титруют 0,1 N раствором бромид-бромата.

Определению кобальта этим методом мешает большое число других ионов, осаждающихся 8-оксихинолином при данных условиях (см. стр. 77). Об определении кобальта в сплавах см. [336].

4. ДРУГИЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

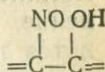
Описан метод определения, основанный на осаждении кобальта в виде кобальт-аммоний-фосфата CoNH_4PO_4 [600, 1276]. Осадок растворяют в избытке титрованного раствора серной кислоты и титруют рабочим раствором едкого натра до исчезновения сиреневой окраски раствора.

Разработан метод [582] титрования кобальта раствором едкого натра в присутствии тимолфалеина. Метод применим после отделения кобальта от катионов других металлов.

Известно амперометрическое титрование кобальта раствором хлорида додецилтриметиламмония [1312].

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Для количественного фотометрического определения кобальта наибольшее значение имеют методы, основанные на применении органических реагентов. Наиболее ценными являются оксинитрозосоединения с функциональной группой



К ним относятся 1-нитрозо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол, 1-нитрозо-2-окси-3, 6-нафталиндисульфокислота (нитрозо-R-соль), 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота, изонитрозодигидро-резорцин (изонитрозодимедон), а также ряд оксинитрозосоединений — производные бензола — *o*-нитрозокрезол, 4-нитрозорезорцин, *o*-нитрозофенол и некоторые другие. Наиболее часто применяются первые четыре реагента, как наиболее чувствительные, доступные и селективные. Их можно использовать для определения кобальта в присутствии меди, никеля, железа и других катионов, которые хотя и образуют окрашенные соединения, однако легко разрушаются минеральными кислотами, в то время как комплексы кобальта устойчивы. Реагенты, содержащие сульфогруппы, растворимы в воде. Их комплексы с кобальтом также растворимы в воде. Малорастворимые в воде нитрозо-нафтолаты дают с ионами кобальта соединения, растворимые в органических растворителях, и позволяют разрабатывать экстракционно-фотометрические методы, обладающие повышенной чувствительностью.

Другую группу органических реагентов, пригодных для фотометрического определения кобальта, составляют соединения с аминогруппами — амины и аминокислоты. Описаны методики определения кобальта с пиридиндикарбоновой, аминсалициловой, этилендиаминтетрауксусной и нитрилотриуксусной кислотами, а также с пиридином, этилендиамином, этилентриамином и трипиридилом. Эти реагенты менее чувствительны, чем оксинитрозосоединения, и могут применяться, как правило, только после отделения мешающих элементов, как железо, медь, ни-

кель и др. Однако в некоторых случаях можно избежать влияния посторонних катионов, например, путем измерения оптической плотности при различных длинах волн. Так, кобальт можно определять этилентриамином в присутствии никеля, потому что комплексы обоих элементов имеют максимумы поглощения в различных областях спектра. Достоинство трипиридила как реагента заключается в том, что окраска комплексного соединения кобальта остается постоянной в очень широких пределах рН — от 2 до 10.

Описано фотометрическое определение кобальта некоторыми азосоединениями, применяющимися в качестве индикаторов в комплексонометрии, а именно: с эриохромчерным А и 1-(2-пиридилазо) нафтолом (ПАН). Эти методы пригодны для определения от 1 мкг и выше кобальта.

Некоторые методы основаны на применении оксимов — диметилглиоксима, триоксим-1,2,3-циклогексантриона, диацетилмонооксима, α -бензоилмонооксима, α -фурилмонооксима и др. Диметилглиоксим образует с солями кобальта растворимое соединение, причем окраска заметно усиливается и реакция становится значительно более чувствительной при добавлении бензилина, толидина и других ароматических аминов. На этих реакциях основаны некоторые методы количественного определения кобальта, и хотя их чувствительность довольно высока (десятые доли гамма кобальта), однако все они имеют тот недостаток, что посторонние катионы (медь, никель и др.) мешают определению.

Важное значение имеют методы, основанные на использовании серусодержащих органических реагентов. К их числу принадлежат рубеановодородная кислота и ее производные, ксантогенаты, диэтилдитиокарбаминаты и некоторые другие. Достоинство рубеановодородной кислоты состоит в высокой чувствительности реакции на кобальт — определение удается при содержании порядка сотых долей гамма-кобальта в 1 мл. С рубеановодородной кислотой малорастворимое соединение кобальта может быть удержано в растворе введением защитных коллоидов. Окрашенные соединения образуют также катионы меди и никеля, тем не менее определение кобальта в присутствии этих катионов возможно, так как они поглощают свет в различных участках спектра. Аналогично можно определить кобальт в присутствии никеля и меди, действуя раствором диэтилдитиокарбамината натрия и экстрагируя образовавшиеся комплексы хлороформом; оптическую плотность экстракта измеряют при различных длинах волн, что позволяет определить все три катиона без разделения.

Описаны также методы определения кобальта с использованием пирокатехина, резорцина и др., но они не имеют большого практического значения.

Самым распространенным фотометрическим методом определения кобальта, основанным на образовании окрашенных комплексных соединений с неорганическими аддендами, является роданидный метод. Измеряют оптическую плотность синих водно-ацетоновых растворов роданидных комплексов кобальта или экстракты этих комплексов в амиловом спирте или других органических растворителях. Чувствительность метода ниже, чем при использовании оксинитрозосоединений. Влияние железа, меди, цинка легко устраняется введением маскирующих средств.

Для определения кобальта применяется также экстракция тройных соединений, образованных роданидом кобальта и замещенными арсониевыми солями — трифенилметиларсонием, тетрафениларсонием и др. Экстрагентом чаще всего служит хлороформ, и экстракты окрашены в синий цвет. Влияние мешающих элементов устраняют применением маскирующих средств, как и при обычном роданидном методе.

Описаны также различные методы, при которых кобальт определяют измерением оптической плотности растворов хлоридов, сульфатов, перхлоратов и других неорганических солей кобальта. Эти методы малочувствительны и резко применяются.

Чувствительность (в мкг Co/см^3) некоторых фотометрических методов определения кобальта различными реагентами [1255] следующая:

Нитрозо-R-соль	0,0019 (420 мкг); 0,004 (520 мкг)
2-Нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота	0,004 (525 мкг)
2-Нитрозо-1-нафтол (хлороформ)	0,0042 (530 мкг)
o-Нитрозорезорцин	0,0025 (430 мкг)
Роданид (изоамиловый спирт)	0,055 (620 мкг); 0,009 (310 мкг)
Роданид тетрафениларсония (хлороформ)	0,034 (620 мкг)
Соляная кислота (концентрированная)	0,2 (625 мкг)

Фотометрические методы определения кобальта в форме окрашенных аммиачных, бикарбонатных, оксалатных, сульфосалицилатных комплексов трехвалентного кобальта, гексанитрокобальтата натрия и др. на практике применяются сравнительно редко.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА НИТРОЗООКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

1-Нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол. Оба эти реагента образуют с солями кобальта малорастворимые осадки нитрозо-нафтолатов трехвалентного кобальта, однако при небольших

количествах последнего появляется только оранжево-красное окрашивание, которое можно использовать для фотометрического определения.

В более ранних работах [405, 880, 1517] сравнивали непосредственно окрашенный водный раствор комплекса с серией стандартных растворов визуально, или применяли метод разбавления или измеряли светопоглощение на спектрофотометре при 550 мкм. Эти методы, однако, имеют ряд недостатков [818]. Окраска комплекса кобальта с нитрозо-нафтолом маскируется избытком раствора нитрозо-нафтола. Нередко образуется муть или осадок нитрозо-нафтолата кобальта, что затрудняет определение. При определении в аммиачных цитратных растворах, которые применяют для маскирования железа, развитие окраски сильно зависит от концентрации NH_4OH . В последующих методах использовали экстракцию нитрозо-нафтолатов кобальта различными органическими растворителями. В качестве экстрагентов предложено применять бензол [542], толуол [428], хлороформ [1152, 1462], четыреххлористый углерод [1138], сероуглерод [508], изоамиловый спирт [497] и др. Эти растворители экстрагируют не только комплексы кобальта с нитрозо-нафтолами, но и избыток реагента. Для удаления нитрозо-нафтола из органического растворителя последний промывают раствором едкого натра или смеси раствора едкого натра с тартратом калия-натрия, после чего измеряют оптическую плотность экстракта при 530 мкм.

Для фотометрического определения кобальта можно использовать как 1-нитрозо-2-нафтол, так и 2-нитрозо-1-нафтол; последний легче поддается очистке. Кроме того, коэффициент распределения комплексного соединения кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом между органическим растворителем и водой больше, чем у соответствующего соединения кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом, и интенсивность окраски выше [497]. Определение кобальта 2-нитрозо-1-нафтолом изучено лучше [573].

1-Нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол реагируют, кроме кобальта, также с катионами многих других металлов, осаждавая их полностью или частично или образуя растворимые соединения. К числу таких катионов относятся железо, медь, палладий, ванадий, уран, которые осаждаются полностью [442], а также олово, серебро, хром и висмут, осаждающиеся неполностью. Нежелательно присутствие больших количеств марганца и никеля; никель при высокой концентрации реагирует с нитрозо-нафтолом с образованием красного осадка.

Мешающее влияние железа устраняют прибавлением цитрата аммония и установлением рН раствора в интервале от 4 до 6; в этих условиях ионы трехвалентного железа связываются в комплекс и не реагируют с нитрозо-нафтолом. Однако, комплекс кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом образуется медленно, а

при стоянии часть трехвалентного железа может восстановиться до двухвалентного, которое образует с нитрозо-нафтолом экстрагирующееся соединение. Во избежание этого к раствору рекомендуется прибавлять немного перекиси водорода для предотвращения восстановления железа и ускорения реакции между двухвалентным оловом, если последнее присутствует, и устраняется его мешающее действие. Медь образует темно-коричневый комплекс, извлекающийся органическим растворителем, однако это соединение легко разлагается при встряхивании экстракта с разбавленным раствором соляной кислоты. При содержании меди больше 25 мг ее следует удалить добавлением иодида калия и тиосульфата, но в присутствии железа такая методика неприменима. Другой способ состоит в осаждении меди сероводородом. Кроме того, нитрозо-нафтолаты меди (также никеля) можно удалить обработкой экстракта раствором цианида калия [391]. Никель образует красный осадок, который экстрагируется органическими растворителями, однако легко удаляется при обработке экстракта 2 N раствором соляной кислоты. Можно также удалить никель осаждением раствором диметилглиоксима; при этом осаждается также палладий.

Катионы алюминия, сурьмы, мышьяка, бария, бериллия, висмута, бора, кадмия, кальция, церия (III), хрома (III), галлия, германия, железа (III), лантана, свинца, магния, марганца, ртути (II), молибдена, никеля, ниобия, серебра, стронция, тантала, тория, титана, таллия, олова (IV), вольфрама, урана (VI), ванадия (V), цинка и циркония не мешают определению 10—15 мкг кобальта, если каждый из них присутствует в количествах, не больших чем 0,1 г [1255].

Ниже описаны методики определения кобальта 2-нитрозо-1-нафтолом в водных растворах и с применением экстрагирования.

Определение кобальта в водных растворах [1517]. Реактив готовят следующим образом. Смешивают 0,1 г 2-нитрозо-1-нафтола с 20 мл воды, прибавляют 1 мл 1 N раствора едкого натра и затем нагревают смесь до полного растворения реагента, после чего разбавляют раствор водой до 200 мл. Раствор содержит 0,05% реагента и сохраняется несколько недель.

К 10 мл анализируемого раствора, содержащего около 10 мкг кобальта, прибавляют 5 мл 60%-ного раствора цитрата аммония и 5 мл 3 N раствора гидроксида аммония. Разбавляют водой до 85—90 мл и прибавляют 3 мл 0,05%-ного раствора реагента. Разбавляют точно до 100 мл, перемешивают и измеряют плотность раствора при 550 мкм. Этим методом можно определить до 0,005 мг кобальта. Трехвалентное железо может присутствовать в 10 000-кратных относительно кобальта количествах.

Экстракционное определение кобальта [573, 1255]. Растворяют 1 г 2-нитрозо-1-нафтола в 100 мл ледяной уксусной кислоты, прибавляют 1 г активированного угля, взбалтывают и фильтруют.

К кислому анализируемому раствору, содержащему не более 200 мкг кобальта и железо в трехвалентной форме, прибавляют 10 мл 40%-ного раствора цитрата натрия (10-мл такого раствора цитрата в состоянии удерживать

в растворе не более 350 мг железа), разбавляют раствор водой до объема 50—75 мл и устанавливают рН 3—4 прибавлением растворов соляной кислоты или едкого натра. Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 10 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и через некоторое время 2 мл раствора реагента. Через 30 мин. переносят раствор в делительную воронку и сильно взбалтывают 1 мин. с 25 мл хлороформа. Отделяют хлороформный слой, выпуская его в мерную колбочку емкостью 50 мл, и повторяют экстракцию хлороформом еще два раза порциями по 10 мл. Разбавляют экстракт хлороформом до 50 мл и переносят хлороформный раствор в чистую делительную воронку. Прибавляют туда 20 мл 2 М раствора соляной кислоты и взбалтывают 1 мин. Переносят хлороформный слой в другую делительную воронку и взбалтывают его 1 мин. с 20 мл 2 М раствора гидроксида натрия. Далее измеряют оптическую плотность полученного хлороформного раствора при 530 мкм. Окраска устойчива по крайней мере 12 час.

Количество кобальта находят по калибровочному графику, для построения которого исходят из стандартных растворов, содержащих от 5 до 200 мкг кобальта.

Золото, палладий и другие металлы платиновой группы, а также медь, необходимо отделить. В присутствии никеля прибавляют большой избыток реагента. Метод позволяет определять кобальт в сталях и никеле.

1-Нитрозо-2-нафтол был применен [1513] для определения кобальта: осадок нитрознафталята растворяли в 80%-ном этаноле и измеряли оптическую плотность при 480—500 мкм. Описан быстрый метод определения следовых количеств кобальта измерением оптической плотности бензольного экстракта при 410—415 мкм; экстракция количественная при рН 2,5—7,2. Методика пригодна для определения 0,001% кобальта в стали [890]. Экстракция комплекса хлороформом из лимоннокислого раствора с рН 3—4 использовалась для выделения микрограммовых количеств кобальта из золы биологических материалов [1248].

Лакур и Хейндрик [964, 965] разработали методику прямого спектрофотометрического определения кобальта на хроматографической бумаге, используя ацетоновый раствор 1-нитрозо-2-нафтола и его соединения с кобальтом. Ландквист и другие [1011] измеряли оптическую плотность хлороформного экстракта 1-нитрозо-2-нафтолата кобальта в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 317 мкм; предварительно отделяют железо экстрагированием диэтиловым эфиром из солянокислого раствора. Экстракцию нитрознафталята кобальта хлороформом проводили из лимоннокислого раствора с рН 4,0—5,5. Определению кобальта по этой методике мешают ионы меди и двухвалентного железа, допустимо присутствие в 1 мл раствора 5 мкг титана, 10 мкг олова (II), 20 мкг ванадат-иона, 50 мкг свинца или никеля, 150 мкг марганца. Методика позволяет определять от 0,2 до 2 мкг/мл Со.

Определение кобальта с использованием нитрознафталята описано также в ряде других работ [392, 1111, 1147].

Оптическую плотность хлороформных экстрактов 1-нитрозо-2-нафтолата кобальта можно измерять в ультрафиолетовой области спектра [1011].

1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота. Натриевая соль этой кислоты известна под названием нитрозо-R-соли.

Нитрозо-R-соль дает с солями кобальта соединение красного цвета, аналогичное кобальтовому комплексу с 1-нитрозо-2-нафтолом, но, в отличие от последнего, хорошо растворимое в воде. Реагент впервые был предложен для обнаружения кобальта в 1921 г. [924] и с тех пор было опубликовано много работ, посвященных применению нитрозо-R-соли для фотометрического определения кобальта и исследованию свойств образующегося комплекса [40, 215, 325, 359, 404, 524, 746, 794, 796, 801, 885, 911,

912, 1015, 1037, 1128, 1129, 1146, 1166, 1202, 1313, 1314, 1444, 1492, 1521].

При взаимодействии ионов двухвалентного кобальта с нитрозо-R-солью образуется соединение, в котором кобальт трехвалентен и содержит три молекулы реагента. Комплекс не образуется при рН ниже 2,5; оптимальные величины рН лежат в пределах от 5 до 6. Обычно пользуются ацетатным [1129] или цитратно-фосфорно-боратным буферным раствором [1037]. Окраска развивается значительно быстрее при нагревании раствора. Хотя комплекс не образуется в кислой среде, тем не менее он не разрушается минеральными кислотами, в отличие от комплексов других тяжелых металлов, которые легко разрушаются сильными кислотами.

Максимум поглощения растворов окрашенного комплекса лежит в видимой области спектра при 420 мк; однако при этой длине волны раствор нитрозо-R-соли также сильно поглощает свет [574]. Избыток нитрозо-R-соли предложено окислять перборатом натрия в солянокислой среде [1154], броматом калия в азотнокислом растворе [1314] или бромом [746], удаляя избыток последнего сульфитом натрия. Вместо этого рекомендуется измерять оптическую плотность при 525 мк. Хотя светопоглощение кобальтового комплекса при этой длине волны приблизительно в пять раз меньше, чем при 425 мк, тем не менее метод дает хорошие результаты, так как светопоглощение раствора реагента в этих условиях значительно уменьшается.

Катионы трехвалентного железа и меди образуют с реагентом соединения бурого цвета, катионы двухвалентного железа — зеленого. Однако эти соединения разрушаются при нагревании с соляной или азотной кислотой, и таким путем около 1 мкг кобальта можно определить в присутствии 100 мкг меди и 1000 мкг железа [1129]. В случае очень больших количеств этих элементов их следует отделить или замаскировать. Для маскирования железа можно применять фторид натрия [1166, 1313], а для его отделения — экстрагировать диэтиловым эфиром из солянокислых растворов. Небольшие количества никеля, марганца, титана, ванадия, хрома не мешают; допустимо также присутствие до 3000 мкг ионов свинца, ртути (II), олова (IV), цинка, церия (III), марганца, молибдена (VI) и уранила.

Причины мешающего влияния различных элементов и методы устранения этого влияния были подробно рассмотрены [1313]. Железо (III) и кобальт образуют с нитрозо-R-солью комплекс, вследствие чего оптическая плотность раствора снижается. Влияние железа устраняют связыванием его в ацетатный или фторидный комплекс. Церий (IV) также образует коричнево-красное тройное соединение, хром (III), никель и медь дают окрашенные соединения, мешают собственной окрас-

кой; влияние этих ионов легко устранить фторидом. Двухвалентное олово и четырехвалентный ванадий необходимо окислить.

Метод определения кобальта с нитрозо-R-солью по чувствительности превосходит полярографический метод [794, 1444] и сопоставим с нейтронноактивационным методом, но в то же время быстрее последнего.

Ниже описаны методики определения кобальта в растворах ацетатного и цитратно-фосфорно-боратного буферных растворов.

Определение в ацетатном растворе возможно в присутствии около 10 мг железа и 1 мг меди в 10 мл раствора, если измерять оптическую плотность при 550 мкм. Поступают следующим образом [1129]. Выпаривают раствор, содержащий от 1 до 10 мкг Со, почти досуха, прибавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и повторяют выпаривание досуха для окисления двухвалентного железа. К остатку прибавляют 5 мл воды, 0,25 мл раствора соляной кислоты (1:1) и 0,25 мл раствора азотной кислоты (1:10). Кипятят несколько минут до полного растворения твердых солей и прибавляют точно 0,5 мл 0,2%-ного раствора нитрозо-R-соли и 1 г ацетата натрия. рН полученного раствора должно быть около 5,5 (контроль индикатором бромкрезол-зеленым). Кипятят раствор 1 мин., прибавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и снова кипятят 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до 10 мл и измеряют оптическую плотность при 420 мкм или при большей длине волны. В присутствии более чем 2 мг железа оптическую плотность раствора измеряют при 500—550 мкм, чтобы избежать ошибки, связанной с поглощением света желтым раствором.

Методика определения в цитратном растворе сводится к следующему [1037]. Анализируемый раствор, содержащий от 1 до 10 мкг Со, должен быть почти нейтральным и иметь объем около 5 мл. Минеральные кислоты предварительно удаляют выпариванием. Прибавляют 10 мл 0,2 М раствора лимонной кислоты и 1,2 мл фосфатно-боратного буферного раствора. Последний готовят растворением 6,2 г борной кислоты и 35,6 г двузамещенного фосфата натрия в 500 мл 1 N раствора гидроксида натрия и разбавлением полученного раствора до 1 л. рН после прибавления буферного раствора должно быть около 8 (контроль по крезоловому красному). Далее прибавляют точно 0,5 мл раствора нитрозо-R-соли и хорошо перемешивают. Кипятят 1 мин., прибавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и снова кипятят 1 мин. Раствор охлаждают в темном месте и разбавляют до 10 мл, после чего измеряют оптическую плотность при 420 мкм. Если предполагают пользоваться при сравнении окрасок колориметром, тогда лучше удалить избыток реагента окислением бромной водой. Для этого после прибавления азотной кислоты приливают к раствору 0,5 мл бромной воды, оставляют на 5 мин. и удаляют затем избыток брома кипячением раствора. Не мешают 10 мг железа и меди и 0,1—0,2 мг никеля.

2-Нитрозо-1-нафтол-4-сульфоокислота $\text{HO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_5(\text{NO})\text{OH}$.

Ионы кобальта количественно реагируют с 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоокислотой (или ее натриевой солью, которая известна под названием нитрозо-N-соль) с образованием растворимого в воде соединения красного цвета [1261, 1497] при рН 6—10. Максимум поглощения света находится при длине волны 520—525 мкм, молярный коэффициент погашения при этой длине волны равен 14 400; другие авторы [310] приводят величину 12 000. Реакция протекает быстро при любой температуре от 10 до

90°C, и окраска комплекса стабильна неопределенно долгое время. Растворы подчиняются закону Бера в пределах концентрации от 0,24 до 7,5 мкг/мл Со. Наилучшие результаты получаются при концентрации реагента в растворе около $6 \cdot 10^{-4}$ М; этого достаточно для того, чтобы весь кобальт при концентрации до $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л был связан в окрашенное соединение. С другой стороны, указанный избыток реагента не влияет значительно на поглощение окрашенного комплекса при длине волны 525 мкм.

Определять кобальт с погрешностью до 2% можно в присутствии анионов F^- , Cl^- , Br^- , J^- , BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , VO_3^- , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $C_6H_5O_7^{3-}$ при их концентрации около 0,01 моль; щелочные и щелочноземельные металлы также не мешают. Ионы металлов, гидроокиси которых осаждаются при рН 7, можно удалить центрифугированием гидроокисей. Однако такая методика неприменима в присутствии катионов алюминия, кадмия и свинца, так как гидроокиси этих металлов сильно адсорбируют окрашенное соединение кобальта с реагентом.

Мешают определению катионы железа, меди и никеля. Железо и медь в концентрации до 10^{-3} моль/л можно замаскировать лимонной кислотой или предупредить образование их комплексов с нитрозо-Н-солью, подкислив раствор до рН 2 [310]. В присутствии железа можно также определять кобальт, измеряя оптическую плотность при 660 мкм, где поглощает только комплекс железа, и при 520 мкм, где поглощают комплексы обоих элементов. При концентрации железа и меди около 10^{-3} М, когда количество кобальта приближается к верхнему пределу, необходимо увеличить концентрацию реагента до 10^{-4} М. При больших концентрациях железа и меди их необходимо отделить.

Ионы никеля не маскируются цитратом, но если отношение никеля к кобальту меньше 20, то кобальт можно определить, измеряя оптическую плотность при 560 мкм. При этой длине волны чувствительность определения понижается, однако можно пренебречь присутствием никеля и избежать операции его отделения. Большие количества никеля необходимо удалить, например, осаждением раствором диметилглиоксима. Избыток диметилглиоксима затем разрушают выпариванием фильтра с серной кислотой. Методика определения состоит в следующем.

К раствору, содержащему от 0,03 до 0,3 мг кобальта в мерной колбе емкостью 50 мл, прибавляют 3 мл 0,01 М раствора 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфонокислоты, разбавляют до 40 мл и устанавливают рН около 7 прибавлением раствора едкого натра. Далее измеряют оптическую плотность при 525 мкм на спектрофотометре или с сине-зеленым светофильтром на фотозлектроколориметре. Содержание кобальта находят по калибровочному графику.

o-Нитрозофенол $C_6H_4(NO)OH$ и **o-нитрозокрезол** $CH_3C_6H_3(NO)OH$. Оба реагента образуют с солями кобальта окрашенные комплексные соединения, экстрагирующиеся петролевым эфиром или лигроином.

Комплексное соединение кобальта с *o*-нитрозофенолом окрашено в серо-коричневый цвет [432, 433].

Для определения кобальта экстрагируют кобальт из водного раствора раствором реагента в петролевом эфире [592]. Реагент позволяет обнаружить кобальт при разбавлении 1 : 10 000 000. Окраска устойчива и не изменяется несколько часов. При определении необходимо контролировать кислотность водного раствора, так как оптическая плотность зависит от pH. Наибольшая интенсивность окраски наблюдается при pH 3,8—4,4. Реагент взаимодействует также с солями палладия и железа (III), образуя с ними соединения соответственно зеленого и коричневого цвета, которые также экстрагируются петролевым эфиром. Медь, ртуть, никель, цинк, железо (II) образуют с *o*-нитрозофенолом растворимые в воде окрашенные соединения, однако они, в отличие от комплексов кобальта, палладия и железа, не растворимы в петролевом эфире и поэтому не мешают. Влияние трехвалентного железа можно устранить применением цитратного буферного раствора, из раствора которого железо не экстрагируется раствором реагента в петролевом эфире.

o-Нитрозофенол неустойчив в водном растворе, поэтому его готовят непосредственно перед употреблением по методике, описанной Баудишем [434].

o-Нитрозокрезол дает с солями кобальта аналогичное соединение, однако более интенсивно окрашенное [440, 668]. Этот реагент был рекомендован для определения кобальта в растительных и животных тканях после выделения кобальта экстракцией дитизоном. Измеряют оптическую плотность лигроинового раствора комплекса кобальта с *o*-нитрозокрезолом при 360 мкм.

Приводим методику определения кобальта *o*-нитрозофенолом.

Раствор соли кобальта нейтрализуют по метилоранжу и разбавляют так, чтобы он содержал около 1,5 мг Со в 100 мл раствора. 10 мл этого раствора вливают в делительную воронку, прибавляют 5 мл цитратного буферного раствора реагента в петролевом эфире и энергично встряхивают. Через некоторое время отделяют коричневый слой петролевого эфира от водного раствора и переносят его в градуированный цилиндр. Операцию экстрагирования повторяют еще два раза. Затем промывают водный раствор дважды порциями по 2 мл чистого петролевого эфира, собирая последний в тот же градуированный цилиндр. Разбавляют раствор в цилиндре петролевым эфиром точно до объема 12 мл и заканчивают определение сравнением окраски анализируемого и стандартного растворов в колориметре.

4-Нитрозорезорцин $C_6H_3(OH)_2NO$ [1162]. Реагент взаимодействует с солями кобальта, образуя комплексное соединение

красного цвета $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N})_3$. Комплекс хорошо растворим в этаноле, плохо — в диэтиловом эфире и нерастворим в хлороформе. Окраска реагента сильно зависит от pH раствора. При pH ниже 2,5 цвет реагента светло-зеленый, при повышении pH-интенсивность окраски увеличивается. При pH около 5,6 раствор реагента оранжевый. При pH выше 7 уменьшается интенсивность окрашивания. Интенсивность окраски раствора комплекса также зависит от pH. При pH ниже 2 кобальт не взаимодействует с реагентом; окраска появляется только при pH выше 2, причем ее интенсивность усиливается до pH 5,6, после чего остается постоянной при pH 5,6—6,3, а при дальнейшем повышении pH начинает немного ослабевать.

При сравнении раствора со стандартами можно количественно определить около 0,1 мг кобальта при разбавлении 1 : 20 000 000; при измерении оптической плотности на спектрофотометре чувствительность увеличивается до 1 : 50 000 000.

Медь, палладий и железо (III) тоже образуют окрашенные соединения с реагентом, причем влияние железа не удается устранить применением цитратного или тартратного буферного раствора.

Изонитрозодиметилдигидрорезорцин (изонитрозодимедон) $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NOH}$ [1433]. Реагент образует с ионами кобальта окрашенное соединение, экстрагируемое изоамиловым спиртом. Максимум светопоглощения этанольного раствора комплекса находится при 374 мк, молярный коэффициент поглощения равен 19 680. Определение можно выполнить при содержании кобальта порядка 0,5 мкг в 1 мл органической фазы. Экстракция происходит количественно при pH 4—7. Ионы железа (III), меди, хрома и никеля мешают, другие обычные катионы в 100-кратном количестве по отношению к кобальту не влияют.

Применялись другие нитрозооксисоединения для количественного определения кобальта: холин $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$ [827], нитрозорезорцинмонометиловый эфир [1168, 1416], изонитрозокамфора [657] и т. д. Монометиловый эфир нитрозорезорцина образует при pH 6—8 красно-коричневый комплекс с максимумом поглощения при 380 мк, экстрагирующийся бензолом и пригодный для определения кобальта в присутствии железа и никеля.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С РЕАГЕНТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АМИНОГРУППЫ

Определение в виде аммиаката трехвалентного кобальта [103, 460, 478]. При взаимодействии солей кобальта с H_2O_2 в аммиачной среде образуется окрашенный комплекс трехва-

лентного кобальта; максимум поглощения комплекса находится при 500—530 мкм. Окраска неустойчива во времени, и ее интенсивность сильно зависит от концентрации гидроокиси аммония. Метод был применен для определения кобальта в сталях.

Определение с использованием этилендиамина [1066]. Бесцветный комплекс двухвалентного кобальта с этилендиаминном $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ на воздухе при $\text{pH} > 6$ быстро окисляется до желтобурого $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, окраска которого устойчива 2 часа. Кривая светопоглощения растворов комплекса имеет два максимума — при 320 и 365 мкм. При 400 мкм закон Бера выполняется в пределах концентрации от 50 до 750 мкг Со в 25 мл раствора. Определение возможно в присутствии 20-кратных количеств никеля и при равной концентрации меди. Катионы железа (III), хрома и марганца образуют с этилендиамином гидроокиси, частично адсорбирующие кобальт. Другие катионы в 100—200-кратном количестве не мешают.

Определение кобальта в виде комплекса с диэтилентриамином [1480]. Диэтилентриамин $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ образует с ионами кобальта при пропускании через раствор воздуха окрашенное соединение, максимум светопоглощения которого находится при 460 мкм. Комплекс устойчив при pH 1—14. Медь, хром и марганец мешают, однако присутствие никеля допустимо, так как комплекс никеля с диэтилентриамином имеет максимум поглощения при 540 и 850 мкм. Поэтому кобальт можно определить в присутствии никеля, измеряя оптическую плотность раствора при 460 мкм и вводя поправку на содержание никеля после измерения поглощения при 850 мкм. Содержание кобальта находят по калибровочной кривой; закон Бера соблюдается в пределах от 0,001 до 0,006 г-ион/л Со.

Ионы трехвалентного железа (при концентрации до 0,01 моль/л), алюминия, цинка, свинца не мешают определению.

Определение кобальта в виде комплекса с трипиридилем. Трипиридил $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$ реагирует с солями кобальта образуя оранжево-окрашенный ион трипиридила кобальта, в котором две молекулы трипиридила связаны координационной связью с одним ионом кобальта [1100]. Окраска стабильна в широких пределах pH ; ее интенсивность постоянна при pH 2—10. При pH 3 окраска через сутки несколько ослабевает [1106, 1107]; комплекс можно экстрагировать нитробензолом, что повышает устойчивость окраски и чувствительность определения [1072]; оптическую плотность нитробензольного экстракта измеряют с сине-зеленым светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 510 мкм. Закон Бера соблюдается при 0,5—25 мкг/мл Со.

Железо, медь и никель мешают определению и должны быть удалены. Мешают также цианиды и окислители (бихромат, ванадат и др.). Около 10 мкг кобальта можно определить

с ошибкой, не превышающей 2%, в присутствии таких предельных количеств различных ионов: 100 мкг Ag, 250 мкг Cd, 100 мкг Ce, 5 мкг Cu, 15 мкг Cr, 5 мкг Ni, 50 мкг Ti, 100 мкг U, 20 мкг Zn, 100 мкг Zr, 50 мкг Mo, 10 мкг V, 100 мкг W. Катионы других металлов могут присутствовать в значительно больших количествах.

О фотометрическом определении кобальта с трипиридиллом и его производными см. также [1485].

Определение кобальта в виде пиридината кобальта [235]. Максимум светопоглощения пиридината кобальта находится при 490—510 мкм, а пиридината никеля — при 370 и 620 мкм. Поглощение света пиридинатом никеля при 500 мкм незначительно, и это послужило основанием для разработки спектрофотометрического метода определения кобальта в присутствии никеля (а также никеля в присутствии кобальта). Содержание кобальта находят по калибровочному графику, вводя поправку на поглощение пиридината никеля. Ошибка определения кобальта при 25-кратном количестве никеля составляет около 2,5%, чувствительность определения 0,001 г-ион/л Co.

Определение кобальта в виде комплекса с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой $C_5H_3N(COOH)_2$ [813]. Ионы двухвалентного кобальта легко окисляются броматом калия в азотно-кислой или сернокислой среде в присутствии пиридиндикарбоновой кислоты, образуя окрашенный в красный цвет анионный комплекс трехвалентного кобальта, в котором на один ион кобальта приходится две молекулы реагента. Комплекс имеет максимум поглощения при 514 мкм и молярный коэффициент погашения при этой длине волны, равный 672. Можно определять 2—100 мг/мл Co. Комплекс устойчив по отношению к ионам двухвалентного олова и тиогликолевой кислоте; это позволяет определять кобальт в присутствии трехвалентного марганца, который также образует окрашенный комплекс, но легко восстанавливается при действии указанных восстановителей. Не мешают катионы меди, железа и никеля, а также щелочно-земельных металлов, алюминия, кадмия, ртути, галлия, индия, свинца, сурьмы, мышьяка, висмута, титана, циркония, цинка, ванадия, церия, тория, хрома, серебра, анионы перманганата, молибдата, вольфрамата, хромата.

Определение кобальта в виде комплекса с аминосалицилатом натрия [1213]. При взаимодействии ионов двухвалентного кобальта с *n*-аминосалицилатом натрия в присутствии перекиси натрия образуется соединение коричневого цвета. Оптическую плотность измеряют с зеленым светофильтром. Максимальная интенсивность окраски достигается через несколько минут и сохраняется постоянной 30—40 мин. Аминосалициловая кислота также реагирует с перекисью натрия; для уменьшения этого взаимодействия после развития окраски прибавляют раствор

сульфита натрия. Закон Бера соблюдается при 0,1—12 *мкг/мл* Со. Медь мешает определению, так как образует с реагентом окрашенное в коричневый цвет соединение. Не мешают железо при 40-кратном и никель при 70-кратном и марганец при 60-кратном количестве, свинец, олово, ванадий и хром. Чувствительность реагента составляет 1 : 10 000 000.

Определение кобальта в виде комплекса с нитрилтриуксусной кислотой $N(CN_2COOH)_3$ [1141]. Окрашенное в красный цвет комплексное соединение нитрилтриуксусной кислоты с кобальтом имеет максимум поглощения при 510 *мкм*. Поглощение комплекса зависит от рН раствора, но остается постоянным при рН 4,9—5,7. При введении ацетата или тартрата поглощение усиливается, однако от избытка нитрилтриуксусной кислоты не зависит. Закон Бера соблюдается в области 0,25—3,75 *мг/мл* Со. Метод пригоден для определения высоких содержаний кобальта в сплавах.

Определение кобальта в виде комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Метод описан в ряде работ [564, 763, 776, 871, 1041]. Гото и Кобаяси [776] предложили спектрофотометрический метод определения кобальта в виде соединения кобальта с комплексомом III и бихромат-ионом красно-фиолетового цвета. Компоненты взаимодействуют в молярном отношении Со : ЭДТА : $Cr_2O_7^{2-} = 7 : 7 : 1$. Максимум светопоглощения находится при 380 и 550 *мкм*. Метод пригоден для определения 10—80 *мкг* Со. Мешают ионы трехвалентного железа, никеля, меди, алюминия, цинка, кадмия, бария и свинца. При фотометрическом определении кобальта в форме окрашенного соединения с этилендиаминтетрауксусной кислотой, образующегося в аммиачном растворе в присутствии H_2O_2 [1320], оптическую плотность измеряют при 580 *мкм*. Мешают железо, титан, никель и медь.

Разработан [865] спектрофотометрический метод определения кобальта с использованием 1,2-диаминоциклогексантирауксусной кислоты в присутствии H_2O_2 при рН 2—7.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Эриохромчерный А. Максимум поглощения окрашенного комплекса находится при 560 *мкм*. Реакция происходит в щелочных растворах при рН 10, максимальная окраска развивается приблизительно через 1 час после смешивания растворов.

Определение кобальта [394] основано на измерении уменьшения светопоглощения раствора эриохромчерного А при 630 *мкм* (максимум поглощения), вызванного прибавлением соли кобальта и связыванием реагента в комплекс, поглощающий при 560 *мкм*. Определение ведется в присутствии комплексона III, маскирующего 100-кратные количества никеля, цинка, свинца и кальция. Мешают кадмий, медь, барий, стронций и магний.

Метод рекомендован для определения кобальта в почвах и биологических материалах.

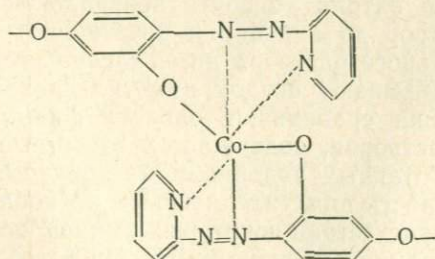
Эриохромсине-черный [1-(2-окси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота] применялся для непрямого спектрофотометрического определения кобальта и цинка [1232].

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) [563, 721, 767]. Водный раствор соединения кобальта с ПАН имеет максимум светопоглощения при 585 мк. Для определения 5 мкг и менее кобальта [721] к анализируемому раствору при pH 5—6 прибавляют 0,3 мл 0,1%-ного этанольного раствора ПАН, выдерживают 5 мин., добавляют 5 мл этанола, 1 мл раствора 1:10 серной кислоты и измеряют оптическую плотность.

Другой метод основан на измерении оптической плотности хлороформного экстракта комплекса трехвалентного кобальта с ПАН при 640 мк [767]. Кобальт отделяют от мешающих элементов ионообменным методом. После элюирования кобальта из ионообменной колонки при помощи соляной кислоты раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 15 мл воды при добавлении нескольких капель соляной кислоты, прибавляют 2 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты, 2 мл 50%-ного раствора ацетата аммония, каплю насыщенного раствора K_2O_4 для окисления кобальта до трехвалентного состояния; pH раствора при этом должно быть около 4,5. Затем прибавляют 0,5 мл 0,1%-ного раствора ПАН, экстрагируют 5 мл хлороформа и измеряют оптическую плотность при 640 мк. Окраска устойчива 24 часа. Закон Бера соблюдается в пределах 0,5—12 мкг/мл Со. Мешают медь (равные количества) и никель (10-кратные количества).

Изучались экстрагируемость комплексов кобальта и других металлов с ПАН, их состав, спектры поглощения [456]. Исследовались комплексы кобальта и других металлов с 4-(2-пиридилазо)-1-нафтолом [457].

1-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР) [66, 588, 1187]. Реагент образует с солями кобальта соединение предположительного строения:



Логарифм константы устойчивости этого соединения равен 19,7. Оптимальные границы pH образования комплекса лежат в пределах от 6 до 9, максимум оптической плотности находится

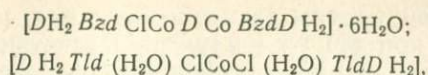
при 510 мк (максимум поглощения реагента при 415 мк), коэффициент молярного погашения равен $5,6 \cdot 10^4$. Реагент значительно чувствительнее, чем ПАН, и позволяет определять кобальт в растворах, содержащих катионы Zn, Al, Mn, Cr, V, Cu, NH₄, K, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Sn (IV), Sb, As. Мешающее влияние железа и никеля легко устраняется введением комплексона III, медь восстанавливают тиосульфатом натрия, ванадий (V) маскируют цитратом аммония. Для определения кобальта в стали к раствору последней после удаления избытка кислот выпариванием прибавляют 5 мл 20%-ного раствора цитрата аммония с рН 8, ацетат натрия до рН 7—8, 5 мл 0,025%-ного раствора ПАР, вводят 1 мл насыщенного раствора комплексона III, нагревают до 70—80°С, разбавляют раствор до 50 мл 10%-ным раствором ацетата натрия и измеряют оптическую плотность при 500 мк. Можно определять кобальт и в металлическом никеле после отделения последнего диметилглиоксимом.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИМОВ

Диметилглиоксим. Аммиачные растворы солей кобальта реагируют с диметилглиоксимом с образованием растворимых коричневых соединений, состав которых был изучен в ряде работ [346, 690]. Коричневое окрашивание устойчиво в уксуснокислых растворах и позволяет определять около 0,0005 мг Со в 1 мл раствора. Значительные количества железа и меди мешают определению; в присутствии никеля следует сначала отфильтровать осадок диметилглиоксимата никеля и затем в фильтрате определять кобальт [500]. Для уменьшения соосаждения кобальта вместе с диметилглиоксиматом никеля рекомендуется [1292] медленно прибавлять гидроокись аммония к кислому раствору, содержащему катионы кобальта, никеля и раствор диметилглиоксима при 25°С. Для фотометрического определения анализируемый раствор слегка подкисляют и прибавляют затем 10%-ный раствор ацетата натрия до почти нейтральной реакции, затем нагревают раствор до кипения и прибавляют к нему избыток 1%-ного этанольного раствора диметилглиоксима. Если необходимо, отфильтровывают осадок диметилглиоксимата никеля и после охлаждения сравнивают окраску фильтрата с окраской стандартных растворов, содержащих известные количества кобальта и обработанных подобным же образом.

Чувствительность диметилглиоксима на кобальт значительно повышается в присутствии некоторых аминов, особенно ароматических. Были испытаны бензидин [566, 1295], толидин [502, 1349], дианзидин, 2,7-диаминобензофуран, 2,7-диаминофлуорен [502] и др. С бензидином, например, появляется оранжево-красная окраска. Еще лучшие результаты получаются при замене бензи-

дина *o*-толидином. Состав красных соединений кобальта с бензидином или *o*-толидином соответствует следующим формулам [1349]:



где DH_2 — диметилглиоксим; Bzd — бензидин; Tld — толидин. Для определения кобальта к анализируемому раствору прибавляют 5 мл 1%-ного этанольного раствора диметилглиоксима и 2 мл 1%-ного этанольного раствора *o*-толидина и взбалтывают. В присутствии 0,0002 мг кобальта появляется красное окрашивание, которое можно сравнить с окрашиванием стандартных растворов, содержащих известные количества кобальта. Определение кобальта с *o*-дианизидином $(CH_3OC_6NH_2)_2$ было изучено более подробно [1269]. Раствор образующегося желто-бурого комплексного соединения имеет максимум поглощения при 440 мкм, максимальное развитие окраски достигается при pH 4, интенсивность окрашивания становится постоянной через 30 мин. Закон Бера выполняется при концентрации кобальта, равной или меньшей, чем 1,3 мкг/мл. Для определения кобальта к анализируемому раствору прибавляют буферный ацетатный раствор с pH 4, 2 мл 0,25%-ного этанольного раствора диметилглиоксима и 3 мл 0,1%-ного свежеприготовленного раствора *o*-дианизидина, разбавляют водой до 100 мл и измеряют оптическую плотность с синим светофильтром (436 мкм). Большие количества хрома и марганца не мешают; железо маскируют 5%-ным раствором фторида натрия. См. также [70].

Диацетилмоноксим и α -бензоилмоноксим [534]. В аммиачном буферном растворе с pH 8,75 кобальт образует с диацетилмоноксимом окрашенное соединение с максимумом поглощения при 336 мкм. Фотометрическое определение хорошо удается при концентрации кобальта от 0,4 до $14 \cdot 10^{-5}$ М. При применении в тех же условиях раствора α -бензоилмоноксима в изопропиловом спирте выпадает оранжево-желтый осадок, растворимый в ацетоне; ацетоновый раствор этого соединения имеет максимум поглощения при 380 мкм. Алюминий и железо мешают определению, медь — не мешает. При использовании диацетилмоноксима медь мешает, а никель может присутствовать только в небольших количествах.

α -Фурилмоноксим [1040]. Этанольный раствор α -фурилмоноксима $C_4H_7OCH=NOH$ дает с водными растворами солей кобальта буро-красный осадок смеси α -фурилмоноксиматов двух- и трехвалентного кобальта. Если концентрация кобальта в растворе невелика (10^{-6} — 10^{-4}) и при использовании пиридинового раствора α -фурилмоноксима, образуется растворимая соль пиридинокобальта (при pH 8—9), которая при действии кислорода воздуха быстро переходит в оранжевую или оранжево-

красную соль трехвалентного кобальта с α -фурилмонооксимом, пригодную для определения кобальта. Эта комплексная соль после своего образования устойчива даже при pH 1—2, тогда как соответствующие соли двухвалентного железа, меди и никеля разлагаются при pH 3—4 даже при действии уксусной или муравьиной кислот. Комплекс кобальта лучше всего извлекается хлороформом, и хлороформный раствор соединения имеет максимум поглощения при 395—415 мк. Закон Бера соблюдается для 1—200 мкг Co, окраска хлороформного раствора устойчива 1—2 часа. К анализируемому раствору, имеющему pH 5—6 и содержащему от 1 до 200 мкг Co, прибавляют 20 мл насыщенного раствора фторида натрия (для маскирования железа и алюминия), 5 мл 10%-ного пиридинового раствора α -фурилмонооксида и через 10 мин. 15—20 мл раствора соляной кислоты (1:1), после чего дважды экстрагируют порциями по 12 мл хлороформа. Экстракт осветляют добавлением 1 мл пиридина, разбавляют до 25 мл и измеряют оптическую плотность с синим светофильтром. 100-кратные количества никеля и меди и 1000-кратные количества хрома, марганца, цинка, магния, бария, стронция, кальция, калия и натрия не мешают. Олово, сурьму, висмут и свинец необходимо удалить. Методика применена для определения кобальта в сталях и технического никеле.

Триоксим 1,2,3-циклогексантриона $C_6H_6(NO_2)_3$ [732]. Реагент образует в слабых кислотах растворах (pH 3—4) с солями кобальта окрашенное в желтый цвет комплексное соединение при соотношении 1:3. Максимум поглощения лежит в коротковолновой части спектра. Закон Бера соблюдается для растворов с концентрацией от 0,025 до 5,0 мкг/мл Co. Мешают медь, никель и железо, образующие окрашенные соединения.

Удобнее всего измерять оптическую плотность при 400 мкк раствора с pH от 2 до 6.

n-Нитрофенилгидразон диацетилмонооксида (кобальтон-1)

[622, 693, 847]. Реагент
$$\begin{array}{c} H_3C-C=N-NH- \\ | \\ H_3C-C=NOH \end{array} \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—NO}_2$$
 образует

с солями двухвалентного кобальта в аммиачном растворе комплексное соединение фиолетового или розового цвета. Фиолетовую окраску, образующуюся при взаимодействии реагента с гидроокисью аммония, устраняют прибавлением ацетата аммония и этанола. При определении кобальта к анализируемому раствору прибавляют 1,5 мл концентрированного раствора гидроокиси аммония, 2 мл 0,1%-ного этанольного реактива, 20 мл 95%-ного этилового спирта, 1 мл 1 N раствора ацетата аммония и измеряют оптическую плотность с синим светофильтром. Закон Бера соблюдается вплоть до концентрации кобальта 5 мкг/мл, окраска устойчива 10 мин. Мешают магний, свинец,

алюминий, хром и железо, образующие малорастворимые гидроксиды, а также медь, никель и цинк, образующие аммиачные комплексы.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Рубеановодородная кислота и ее производные [866, 877, 1505—1507]. Методы определения кобальта рубеановодородной кислотой основаны на измерении оптической плотности коллоидных растворов рубеаната кобальта в присутствии защитных коллоидов или раствора рубеаната кобальта в пиридине.

Комплекс кобальта с рубеановодородной кислотой образует в присутствии защитных коллоидов — гуммиарабика или желатины — раствор желтого цвета с максимумом поглощения при 370 *мк* [877]. Ионы кобальта взаимодействуют с рубеановодородной кислотой при молярном отношении 2 : 3. Оптимальная величина pH (при одновременном определении кобальта, никеля и меди) равна 9,0. Закон Бера соблюдается в пределах концентраций кобальта от 0,16 до 4,0 частей на 1 млн., чувствительность равна 0,023 части кобальта на 1 млн.

При аналогичных условиях комплексы никеля и меди имеют максимум поглощения при 640 и 385 *мк* соответственно. Однако можно определять кобальт в присутствии никеля и меди при длине волны 440 *мк*, где комплексы никеля и меди поглощают мало. При одновременном определении всех трех элементов к анализируемому раствору с pH 9,0 (боратный буферный раствор) прибавляют 4 *мл* 0,1%-ного раствора гуммиарабика и 3 *мл* $1,5 \cdot 10^{-3}$ *М* раствора рубеановодородной кислоты в абсолютном этиловом спирте, разбавляют водой до 25 *мл* и измеряют оптическую плотность при 440, 385 и 640 *мк*. Вычисляют содержание всех трех элементов. Мешают палладий, серебро, платина, золото, ртуть и свинец (реагируют с рубеановодородной кислотой), трехвалентное железо, алюминий и марганец (осаждаются в виде гидроксидов), а также анион циана.

По другому методу измеряют оптическую плотность пиридинового раствора рубеаната кобальта; можно применять также триэтанолламин, диоксан и ацетон [1505, 1506]. Раствор кобальтового комплекса в пиридине окрашен в желто-коричневый цвет и имеет максимум поглощения при 400 *мк*. Оптимальные пределы pH составляют 6,5—7,2. Окраска раствора стабильна в течение 2 час. и подчиняется закону Бера. Чувствительность 0,01 *мкг/мл* Co. Определению мешают ионы никеля, меди и палладия. Добавлением раствора цианида калия можно устранить влияние 10 *мкг/мл* Ni и определить 2 *мкг/мл* Co в присутствии никеля. Влияние меди (и серебра) устраняют прибавлением раствора мочевины. Ионы кадмия, олова, платины, золота,

железа, ртути и других элементов мешают, так как они осаждаются рубеановодородной кислотой или пиридином. Цинк, марганец, молибден, вольфрам и ванадий не влияют на результаты определения кобальта.

Предложен также аналогичный метод определения кобальта в **пиридиновых растворах с применением вместо рубеановодородной кислоты диметил- или диэтилрубeановодородных кислот** [1507].

N,N'-Бис-(3-метиламинопропил)рубeановодородная кислота [866] применялась для фотометрического определения кобальта, причем раствор комплекса стабилизируют прибавлением гуммиарабика. Метод позволяет определить кобальт в присутствии никеля и меди. Чувствительность 0,025 *мкг/мл* Со. Измерение проводят (в присутствии меди и никеля) при 430 *ммк*.

n-(Меркаптоацетамидо)бензолсульфонат натрия [786]. При взаимодействии водного раствора реагента с ионами кобальта образуются комплексные соединения красно-коричневого цвета. При pH 6,5—7,5 образуется при 60-кратном избытке реагента комплекс с максимумом светопоглощения при 475 *ммк*; окраска развивается в течение 30 мин. При pH 8,5—11,0 образуется при 45-кратном избытке реагента другое комплексное соединение с максимумом при 390 *ммк*, окраска развивается через 50 мин. Интенсивность окраски обоих комплексов постоянна во времени и не изменяется 10 час. Чувствительность — 0,1 *мкг* Со в 0,15 *мл* раствора. Мешают молибден, серебро, палладий, никель и железо, большинство других обычных ионов не мешает.

Диэтилдитиокарбаминат натрия [292, 569, 1200]. Нерастворимый в воде диэтилдитиокарбаминат кобальта экстрагируется четыреххлористым углеродом и другими органическими растворителями. Фотометрическое определение основано на измерении оптической плотности неводного экстракта. Для определения кобальта в присутствии посторонних элементов предложено два метода, один из которых основан на одновременном извлечении диэтилдитиокарбаминатов нескольких металлов в неводную фазу и измерении светопоглощения при различных длинах волн, а второй — на применении маскирующих средств.

Первый метод разработан [569] для одновременного определения кобальта, никеля и меди. Диэтилдитиокарбаминаты этих металлов образуются при pH 8,5—9,0 и извлекаются для последующего определения четыреххлористым углеродом. Кривые зависимости молярного коэффициента погашения неводного экстракта диэтилдитиокарбаминатов от длины волны в области выше 300 *ммк* имеют максимумы при 367 *ммк* для кобальта, при 436 *ммк* для меди и при 328 и 393 *ммк* для никеля. Для одновременного определения кобальта, меди и никеля лучше всего измерять оптическую плотность при 367, 436 и 328 *ммк* соответственно (табл. 22).

Содержание каждого из элементов вычисляют по сопряженным уравнениям. Закон Бера выполняется при содержании до 35 мкг Со в 10 мл экстракта. Методика определения состоит в следующем.

Аликвотную часть раствора, содержащую от 4 до 20 мкг Со (также до 25 мкг Си и до 10 мкг Ni) в объеме от 5 до 100 мл, помещают в делительную воронку емкостью 125 мл. В другую такую же воронку наливают такое же количество воды (холостой опыту). В обе воронки прибавляют по 2 капли раствора фенолового красного и по 4 мл 4%-ного раствора пиррофосфата натрия. Если реакция раствора не щелочная, то прибавляют раствор гидроокиси аммония. Затем прибавляют 1 мл раствора лимонной кислоты и снова раствор гидроокиси аммония, продолжая эту операцию до образования прозрачного раствора. К прозрачному раствору прибавляют 2 мл 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и 2 мл четыреххлористого углерода, встряхивают и выливают неводный экстракт в мерную колбочку емкостью 10 мл. Экстракцию порциями по 2 мл проводят четыре раза. Раствор в мерной колбочке доводят до метки четыреххлористым углеродом и измеряют светопоглощение при 367, 436 и 328 мкм, используя для сравнения раствор из холостого опыта. Количество элементов находят по калибровочным графикам. Цианиды мешают определению.

Таблица 22

Величины молярных коэффициентов погашения

Длина волны, м.мк	Молярный коэффициент погашения		
	Со	Си	Ni
367	14340	1260	3910
436	2260	12800	1720
328	21820	2230	25210

Второй метод определения кобальта в присутствии посторонних элементов основан на различной устойчивости диэтилдитиокарбаминатов разных металлов [292].

При экстракции четыреххлористым углеродом из растворов с рН 10, содержащих комплексон III и диэтилдитиокарбаминат, в неводный слой переходят катионы меди, ртути и висмута, а в водном растворе остаются кобальт, никель, марганец, железо, цинк и др. Далее устанавливают рН 4 и повторяют экстракцию; при этом в органический растворитель переходят весь кобальт, железо и частично никель и марганец. Последние три катиона вытесняют из неводного раствора, прибавляя к водному раствору ацетат ртути (диэтилдитиокарбаминат ртути значительно устойчивее аналогичных соединений железа, никеля и меди, но менее устойчив, чем диэтилдитиокарбаминат трехвалентного кобальта). Для отделения кобальта от больших количеств железа лучше маскировать последнее пирокатехином при рН 10, а затем очищать экстракт от следов железа ацетатом ртути. При определении кобальта в присутствии больших количеств меди последнюю экстрагируют из раствора с рН 10, содержащего комплексон III и диэтилдитиокарбаминат натрия; после этого снижают рН до 4 и экстрагируют кобальт.

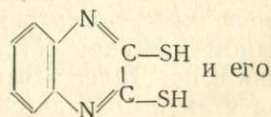
Определение заканчивают измерением оптической плотности раствора диэтилдитиокарбамината кобальта в органическом растворителе; максимум поглощения этого раствора находится при 367 мк.

Метод проверен на образцах металлического никеля, медно-цинковых сульфидных руд и руд с высоким содержанием редкоземельных элементов. Об определении кобальта в виде диэтилдитиокарбамината см. также [476, 568, 1200].

Этилксантогенат $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$ [262]. Этилксантогенат кобальта растворим в дихлорэтаноле, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле и бензине. Метод определения кобальта состоит в экстракции ксантогенатов кобальта, никеля, железа и других элементов четыреххлористым углеродом с последующей обработкой экстракта смесью гидроксида аммония с тартратом аммония. При такой обработке ксантогенаты железа, никеля и других элементов переходят в водную фазу, а в неводной остается ксантогенат кобальта. Оптическая плотность экстракта пропорциональна концентрации кобальта. Чувствительность метода — 0,03 мг кобальта в 10 мл экстракта. Метод был применен для определения кобальта в никеле, солях никеля, железоникелевых рудах и сталях.

Цистеин (2-амино-3-меркаптопропановая кислота) [1067, 1069, 1280]. Цистеин $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ дает с солями кобальта при pH 7—8 в отсутствие окислителей комплексное соединение двухвалентного кобальта, окрашенное в оливково-зеленый цвет. Этот комплекс быстро окисляется воздухом или в присутствии окислителей, образуя комплекс трехвалентного кобальта $\text{H}_3\text{Co}(\text{SCH}_2\text{NH}_2\text{CHCOO})_3$, окрашенный в коричневый цвет. Никель при тех же условиях дает комплексное соединение бордово-красного цвета. Медь, марганец и железо в небольших количествах не мешают.

2,3-Хиноксалиндитиол [411]. Реагент



комплексное соединение с кобальтом малорастворимы в воде. Поэтому кобальт определяют в 80%-ном растворе диметилформамида, подкисленном муравьиной кислотой. Образуется комплексное соединение красного цвета с максимумом поглощения при 505 мк. Метод предложен для определения кобальта в присутствии никеля измерением оптической плотности растворов при 505 и 650 мк. Величины молярных коэффициентов погашения при этих длинах волн соответственно равны для комплекса кобальта $3,6 \cdot 10^4$ и $0,16 \cdot 10^4$, а для комплекса никеля — $0,16 \cdot 10^4$ и $1,48 \cdot 10^4$. Компоненты взаимодействуют при молярном отношении $\text{Co} : \text{R} = 1 : 4$ или $1 : 5,5$, вероятно, с образо-

ванием полимерного соединения. По другим данным [523], состав комплекса соответствует формуле CoR_3 .

Об определении кобальта β -меркаптопропионовой кислотой и 4-нитро-2-меркаптоацетамидофенолом см. [1012] и [525]. Определение сульфатом S-метилтиомочевины см. [1315]. Описаны также методики определения кобальта с использованием фенилтиосемикарбазида [180] и тиосемикарбазида [33].

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА РОДАНИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Определение в виде двойных комплексов. Роданидный метод основан на образовании окрашенных в синий цвет роданидных комплексов кобальта различного состава. Органические растворители применяют для уменьшения диссоциации комплексов или для их экстракции.

Состав комплексных роданидов кобальта различен в зависимости от концентрации ионов роданида и от природы органического растворителя. В ацетоно-водных растворах при низкой концентрации роданида калия доминирует комплексный ион $Co(SCN)_3^-$, а при более высоких — ионы $Co(SCN)_4^{2-}$ [899], хотя не исключена также возможность образования гексароданида кобальта $Co(SCN)_6^{4-}$. В изопропиловом и бутиловом спиртах, по-видимому, присутствуют ди- и трироданиды кобальта.

Для усиления окраски роданидных комплексов кобальта в водном растворе вводят обычно ацетон [44, 1414]. Интенсивность окраски в этом случае достигает практически постоянной максимальной величины при 50%-ной (по объему) концентрации ацетона и зависит также от концентрации роданида, увеличиваясь быстро при изменении концентрации роданида до 5%-ной, хотя более медленное усиление наблюдается также и при дальнейшем увеличении концентрации роданида вплоть до 10—12% и выше. Наиболее удобно работать при 5%-ной концентрации роданида. Менее эффективно добавление этилового спирта, так как одинаковая интенсивность окраски достигается при большей концентрации спирта по сравнению с ацетоном [602, 1414]. В 50%-ном спирте интенсивность окраски становится постоянной при 15%-ной концентрации роданида аммония [1428]. Для извлечения роданидных комплексов предложено применять бутиловый спирт [725], смесь бутилового спирта с этилацетатом в соотношении 1:5 [855], амиловый спирт [1018, 1061, 1191, 1256, 1363], смесь амилового спирта с диэтиловым эфиром в соотношении 3:1 [1522], смесь изоамилового спирта и эфира [253], изоамиловый спирт [1011], циклогексанон [1522], смеси изопентанола и эфира [831], диэтиловый эфир [602], метилизобутилкетон [1357] и др.

При определении кобальта в ацетоно-водных растворах или после экстракции органическими растворителями водный раствор должен иметь нейтральную или слабокислую реакцию (рН 3—4). Максимум поглощения роданидных комплексов лежит при 625 мк; при этой длине волны оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации кобальта приблизительно вплоть до 50 мкг Со. Было предложено также измерять оптическую плотность экстрактов роданида кобальта в изоамиловом спирте в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 312 мк [1011], чувствительность такого определения выше. Одновременное определение кобальта, никеля и меди в ацетоно-водных растворах в виде роданидных комплексов возможно путем измерения оптической плотности при 380, 480 и 685 мк [922].

Определению кобальта роданидным методом в ацетоно-водных растворах мешают трехвалентное железо, хром, медь, уран, висмут и никель, а также металлы, образующие малорастворимые роданиды или комплексные роданиды, на образование которых расходуется реагент. Окраску роданидных комплексов железа и меди можно устранить прибавлением раствора SnCl_2 [1414], если только железа и меди не слишком много. При использовании SnCl_2 необходимо иметь в виду присутствие молибдена, а также ванадия, который образует соединение красного цвета. Для маскировки железа применяют пирофосфат натрия [120]. Медь также связывается в пирофосфатный комплекс, однако ее влияние можно устранить прибавлением раствора сульфата натрия.

Никель мешает только зеленой окраской своих растворов. В присутствии небольших количеств никеля можно проводить определение, измеряя оптическую плотность с желтым светофильтром или вообще без светофильтра, если количество никеля превышает содержание кобальта не больше, чем в десять раз [1256]. Можно также удалять осадок пирофосфата никеля [120], если пирофосфат применяется для маскирования железа.

Если количество железа и никеля значительно превосходит количество кобальта, лучше извлекать роданид кобальта смесью амилового спирта и этилового эфира. Железо маскируют фосфатом, а медь восстанавливают тиосульфатом [1522]. Для элиминирования небольших количеств железа можно проводить экстракцию из лимоннокислых растворов [537]; влияние меди устраняют промыванием экстракта раствором, содержащим тиомочевину, ацетат и тартрат аммония.

Ниже приведены некоторые методики определения кобальта в виде роданидных комплексов.

Определение кобальта в ацетоновом растворе. К нейтральному или слабокислому анализируемому раствору прибавляют такое количество раствора роданида аммония и ацетона, чтобы в конечном объеме концентрация роданида

составляла не менее 5%, а концентрация ацетона — не менее 50%; разбавляют водой до нужного объема и сравнивают интенсивность синей окраски со стандартом, содержащим известное количество кобальта и такие же концентрации роданида и ацетона, как анализируемый раствор. Оптическую плотность измеряют при длине волны 625 мкм.

В присутствии небольших количеств железа и меди к анализируемому раствору приливают раствор соляной кислоты до 2 N концентрации и затем на каждые 10 мл раствора прибавляют 3 мл 20%-ного раствора $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 2 N соляной кислоте. Далее поступают, как описано выше.

Определение кобальта экстрагированием роданидного комплекса смесью амилового спирта и диэтилового эфира [1522]. К почти нейтральному анализируемому раствору прибавляют точно 0,5 мл раствора соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до 25 мл в мерной колбочке. Аликвотную часть этого раствора, содержащую меньше 20 мкг Со и меньше 9 мкг Fe, прибавляют к 8 мл тиосульфатно-фосфатного раствора (125 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 31 г $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 л) и затем 10 мл 50%-ного раствора роданида аммония. pH должно быть около 3,5—4,0. Взбалтывают в делительной воронке с 10 мл смеси амилового спирта и диэтилового эфира (в соотношении 3 : 1 по объему); экстрагент предварительно взбалтывают с фосфатно-тиосульфатным раствором. Выпускают неводный слой в кювету и измеряют оптическую плотность экстракта при 625 мкм или с красным светофильтром.

Если количество железа превышает 9 мкг, то поступают, как описано выше, с той разницей, что к водному раствору перед экстрагированием прибавляют 2 мл 70%-ного раствора ацетата аммония. В этом случае определение удается в присутствии 35 мкг Fe.

Определение кобальта измерением оптической плотности экстракта в ультрафиолетовой области спектра [1011]. К анализируемому раствору, содержащему 0,2—10 мкг/мл Со и имеющему pH от 3,0 до 5,3 (устанавливают необходимое pH растворами хлорной кислоты и гидроксида аммония), прибавляют 25 мл 44%-ного раствора роданида аммония, разбавляют водой до 50 мл и экстрагируют двумя порциями по 20 мл изоамилового спирта, насыщенного роданидом аммония. Экстракт разбавляют изоамиловым спиртом до 50 мл и измеряют оптическую плотность экстракта на спектрофотометре при длине волны 312 мкм. Определению не мешают 5 мкг никеля, 10 мкг ванадата или меди, 25 мкг свинца, 50 мкг иодата, 75 мкг марганца, 100 мкг молибдата, алюминия и цинка в 1 мл раствора. Мешают ионы трехвалентного железа, уранила, трехвалентного и шестивалентного хрома, ферроцианида, олова, цитрат-ионы и титан.

Экстракция роданида кобальта метилизобутилкетонем была применена при спектрофотометрическом определении кобальта по методу изотопного разбавления с применением радиоактивного Co^{60} [1357]. Экстракция проводится в нейтральной или слабощелочной среде, что делает метод селективным.

Роданидный метод определения кобальта рассматривается и во многих других работах [122, 207, 854, 937, 1004, 1211].

Описано, например, определение кобальта спектрофотометрированием твердых образцов, растертых с роданидом калия [211]. Для экстракции кобальта предложено [1495] применять раствор роданида трикаприлметиламмония в бензоле; железо маскируют цитратом, медь — тиосульфатом натрия.

Определение в виде роданидных комплексов с органическими основаниями. Различные органические катионы больших размеров способны образовывать с роданидами кобальта комплексные соли, которые экстрагируются хлороформом, *o*-дихлорбензолом и другими растворителями, давая окрашенные в синий цвет экстракты. Одно из преимуществ таких методов состоит в возможности применять для экстракции хлороформ и другие аналогичные растворители, с которыми более удобно

работать, чем со спиртами, хотя можно пользоваться амил- или этилацетатом, бензолом и др. Состав соединений можно выразить следующей химической формулой: $A_2Co(SCN)_4$, где А — органический катион. В качестве органических катионов для образования таких экстрагирующихся солей были взяты тетрафениларсоний $(C_6H_5)_4As^+$ [383], трифенилметиларсоний $CH_3(C_6H_5)_3As^+$ [585, 670], тетрафенилфосфоний $(C_6H_5)_4P^+$ [1311], антипирин $C_{11}H_{12}ON_2$ [1376], диантипирилметан $(C_{11}H_{11}ON_2)_2CH_2$ и его производные — метил-, фенил-, пропил-, *n*-толил-, *o*-оксифенил-, *n*-оксифенил- и диметил-*n*-аминофенил-диантипирилметан [287], а также трин-*n*-бутиламин [1527, 1528]. При экстрагировании трифенилметиларсониевой соли роданида кобальта было показано, что *o*-дихлорбензолный экстракт содержит анион $Co(SCN)_4^{2-}$; кривые поглощения имеют резкие максимумы при 627 и 590 мкм, характерные для этого аниона.

Для экстракции применяются хлороформ и *o*-дихлорбензол, последний имеет преимущество из-за меньшей летучести.

Определение обычно мешают железо, медь, молибден (V) и ванадий (V). Влияние первых двух катионов устраняют прибавлением фторида и тиосульфата или иодида калия; фторид маскирует также молибден и небольшие количества ванадия, при больших количествах ванадия его необходимо восстановить до четырехвалентного. Никель не мешает, даже если присутствует в 100-кратном количестве по отношению к кобальту.

Оптимальные пределы рН водного раствора при экстракции роданида кобальта с применением тетрафениларсония — от 2 до 6,8, при использовании трифенилметиларсония — 1,4, извлечение в виде соединений с антипирином или диантипирилметаном и его производными происходит в слабокислом растворе в присутствии свободной серной кислоты [287].

Экстракция в виде тетрафениларсониевой соли [383, 1190]. Раствор, содержащий около 0,5 мг кобальта и имеющий рН от 2 до 7, разбавляют водой до объема 25 мл и прибавляют 2—5 мл 50%-ного раствора роданида аммония. Для маскировки ионов трехвалентного железа прибавляют твердый фторид аммония до исчезновения красного окрашивания роданида железа и после этого — избыток фторида в количестве 200—300 мг. Прибавляют 1 мл 2%-ного водного раствора хлорида тетрафениларсония и взбалтывают в делительной воронке с 10 мл хлороформа. Сливают хлороформный раствор в мерную колбу емкостью 25 мл и экстрагируют водную фазу двумя порциями по 5 мл хлороформа, прибавляя при каждой экстракции по 5 капель раствора хлорида тетрафениларсония. Объединенный экстракт разбавляют хлороформом до 25 мл и измеряют оптическую плотность экстракта при 620 мкм. Методика определения в присутствии Си и V приведена в оригинальной работе.

Экстракция в виде соли с метилдиантипирилметаном [287]. Анализируемый раствор, содержащий 60—90 мг кобальта, помещают в делительную воронку емкостью 50 мл, прибавляют 0,5 мл насыщенного раствора роданида аммония, 1 мл 0,1 N раствора серной кислоты, 1 мл 1%-ного этанольного раствора реагента и экстрагируют образовавшееся нерастворимое комплексное соединение голубого цвета 2 мл хлороформа, после чего измеряют оптическую плотность экстракта. Чувствительность определения — 7,5 мкг/мл Со.

Экстракция в виде соли с три-н-бутиламмонием [1528]. К кислому испытываемому раствору с рН 2 прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора с рН 3,7, 1 мл 3%-ного раствора фторида калия, 3 мл 25%-ного раствора роданида калия и 0,5 мл раствора ацетата три-н-бутиламмония и встряхивают после введения каждой добавки. Вводят 8 мл изоамилового спирта, встряхивают, отделяют водную фазу, органический слой фильтруют и измеряют оптическую плотность экстракта при 620 мкм. В случае больших количеств железа увеличивают концентрацию фторида калия в растворе. Метод был применен для определения кобальта в сталях [1531]. Другие амины, как три-н-амилмин или три-н-октиламин, также подходят для этой цели [1532].

Определение в виде тройных пиридин-роданидных комплексов. Эти методы [412, 1083, 1085] основаны на образовании пиридинроданидных комплексов кобальта $\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2$, экстрагирующихся неводными растворителями. Экстракты окрашены в синий цвет. Из исследованных экстрагентов — бензола и его производных, галогеноводородов и хлороформа — наиболее подходит для экстракции хлороформ. Оптимальные границы рН при экстрагировании — от 5 до 8. Метод пригоден для одновременного фотометрического определения кобальта, меди, никеля и железа путем измерения оптической плотности экстракта при различных длинах волн [412]. К подкисленному соляной кислотой анализируемому раствору, содержащему катионы кобальта, никеля, меди и железа, прибавляют 20 мл 20%-ного раствора солянокислого гидроксилamina, далее 100 мл 50%-ного раствора нитрата магния, 80 мл пиридина и 60 мл 10%-ного раствора роданида калия, добавляют 50%-ный раствор едкого натра до рН 6—7 и экстрагируют несколькими порциями хлороформа. К объединенным экстрактам добавляют 4 мл ацетона, разбавляют хлороформом до 100 мл и измеряют оптическую плотность при 335 мкм (медь), 360 мкм (никель), 375 мкм (кобальт) и 405 мкм (железо). Вычисляют содержание каждого из элементов решением системы уравнений.

Экстракция нитронроданидного комплекса кобальта (нитрон — сокращенное название энданилодигидро-1,2,4-триазола) была использована для определения кобальта в специальных и жаропрочных сплавах [37].

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ВИДЕ ХЛОРИДНЫХ, СУЛЬФАТНЫХ И ЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Определение кобальта в виде хлоридных комплексов [318, 409, 413, 614, 758, 818, 853, 1363]. Ионы двухвалентного кобальта образуют при добавлении концентрированной соляной кислоты анионы CoCl_4^{2-} (максимум поглощения 660—670 мкм), окрашенные в бирюзово-голубой цвет и сильнодиссоциирующие при разбавлении водой. Минимальная концентрация соляной кислоты — 30%.

Метод малочувствителен — 0,01 мг Со в 50 мл конечного раствора. Трехвалентное железо и медь мешают определению, но влияние этих элементов можно устранить восстановлением их раствором SnCl_2 [316] или осаждением в виде сульфида меди и основного ацетата железа [853]. При этом удается определять кобальт в присутствии меньшего или равного количества никеля и при соотношениях марганца к кобальту ≤ 40 , железа к кобальту ≤ 125 и меди к кобальту ≤ 10 . При фотометрическом определении кобальта в виде хлорида следует измерять светопоглощение при 625 мкм, в этих условиях хлоридные комплексы железа, никеля и меди поглощают очень незначительно [758].

Изучалась окраска хлоридных комплексов кобальта в этанольных растворах [413].

Определение кобальта в отсутствие посторонних мешающих ионов выполняется так: 5 мл солянокислого раствора, содержащего от 0,01 до 10 мг Со, переносят в цилиндр для колориметрирования и разбавляют концентрированной соляной кислотой до 50 мл. В другой цилиндр наливают 45 мл концентрированной соляной кислоты и титруют стандартным раствором соли кобальта до уравнения окрасок в обоих цилиндрах.

Метод определения кобальта в виде хлорида применялся при анализе металлического никеля и его сплавов [853], отходов металлургического производства [316] и др.

Определение кобальта в виде сульфатов [1156, 1344]. Перхлоратные и сернокислые растворы кобальта имеют максимум поглощения при 510 мкм. Это было использовано для прямого спектрофотометрического определения кобальта в растворах хлорной кислоты [1156], а также для одновременного определения никеля и кобальта измерением оптической плотности растворов сульфатов этих элементов при 395 и 510 мкм [1344]. Содержание никеля и кобальта устанавливают по специально составленной номограмме.

Определение кобальта в виде цианатного комплекса [1084]. Метод основан на образовании синей комплексной соли $\text{K}_2\text{Co}(\text{CNO})_4$. К 3 мл анализируемого раствора, содержащего кобальт, прибавляют в мерной колбе емкостью 25 мл 1 мл

5%-ного раствора цианата калия и 1 мл 10%-ного раствора ацетата аммония и разбавляют до метки ацетоном. Оптическую плотность синего раствора измеряют с красным светофильтром. Метод позволяет определять 0,2—1,8 мг кобальта в 25 мл раствора в присутствии 2 мг никеля, марганца, сурьмы, мышьяка или серебра. В присутствии кадмия, цинка или висмута растворы перед измерением центрифугируют. Железо и хром маскируют фторидом аммония. Медь и свинец не мешают.

8. ДРУГИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Определение кобальта после окисления феррицианидом калия в аммиачно-цитратном растворе [217, 385, 778]. При окислении двухвалентного кобальта феррицианидом калия в аммиачно-цитратном растворе образуется соединение красного цвета, содержащее трехвалентный кобальт и анион феррицианида [217]. Оптическую плотность измеряют с зеленым светофильтром при 530 мкм. Метод был применен для определения кобальта в сталях; раствором сравнения служил аммиачно-цитратный раствор, не содержащий ферроцианид калия.

Определение кобальта после окисления в аммиачном растворе перекисью натрия [685, 818]. К раствору соли кобальта добавляют 2 мл 20%-ного раствора хлорида аммония и небольшой избыток раствора гидроокиси аммония, а затем 0,6 г перекиси натрия. Сравнивают розовую окраску с аналогично приготовленным стандартом.

Определение мышьяковофосфорновольфрамовой кислотой [991]. Гетерополиоксидида восстанавливается в щелочном цианидном растворе ионами двухвалентного кобальта с образованием соединения синего цвета; измеряют оптическую плотность полученного раствора.

Определение кобальта в виде оксалатного комплекса [272, 546, 547, 1450]. При окислении двухвалентного кобальта двуокисью свинца в оксалатном растворе, забуференном уксусной кислотой и ацетатом аммония, образуется зеленый триоксалатный комплекс трехвалентного кобальта $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Максимум поглощения зеленого раствора находится при 600 мкм. 20-кратное по отношению к кобальту количество железа (III), никеля, алюминия и 2-кратное количество хрома (III) не мешают определению. 2-кратные количества меди и равные количества марганца значительно увеличивают величину поглощения.

Метод был применен для определения кобальта в сталях [272].

Определение кобальта сульфосалицилатом натрия [1215]. При окислении кобальта перекисью водорода в присутствии сульфосалицилата натрия образуется устойчивое растворимое

соединение зеленого цвета, окраска которого не изменяется в течение часа. Нейтральный раствор, содержащий 0,2—1,6 мг кобальта, разбавляют водой до 30 мл, прибавляют 5 мл насыщенного раствора сульфосалицилата натрия, 10—20 мг твердой перекиси натрия, 0,1—0,2 г твердого сульфита натрия (для удаления избытка кислорода), разбавляют водой до 50 мл и оптическую плотность измеряют с синим светофильтром. 10-кратные количества цинка и никеля, а также 2-кратные количества кадмия не мешают. Железо, медь, ванадий, марганец, уран и некоторые другие элементы мешают.

Определение кобальта в виде гексанитрокобальтата [221].

К анализируемому раствору, содержащему 0,5 мг/мл кобальта, прибавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл раствора нитрита натрия (120 г нитрита натрия растворяют в 180 мл бидистиллированной воды и через раствор пропускают 15 мин. воздух для удаления окислов азота), раствор разбавляют водой до 25 мл и измеряют оптическую плотность гексанитрокобальтата натрия с синим светофильтром. Закон Бера соблюдается в области концентраций от 0,32 до 1,5 мг/мл Со. Определению мешают ионы калия, аммония, меди, ванадия, хрома (более 1 мг), двухвалентного олова (более 2 мг), следы трехвалентного железа, свинец и пентавалентная сурьма (более 10 мг), цинк, кадмий, марганец и никель в количествах, больших чем 20 мг. Не мешают 100-кратные количества иона уранила.

Определение кобальта посредством карбокси-2-изонитрозоацетанилида [526]. При действии этанольного раствора реагента на водный раствор соли кобальта образуется соединение винно-красного цвета с максимумом поглощения при 430 мкм. Оптимальное значение рН, при котором поглощение максимально и практически постоянно, находится в пределах от 8,5 до 9,5. При рН 9,2 и 420—465 мкм закон Бера соблюдается в пределах концентраций от 1,2 до 5 мкг/мл Со. Мешают никель, медь и железо (II); влияние первых двух элементов можно устранить прибавлением раствора цианида калия.

Определение кобальта комплексоном III и перекисью водорода [564, 1059]. К 25 мл анализируемого раствора прибавляют 10 мл 1 М раствора комплексона, 4 мл раствора гидроокиси аммония (1:1) и 5 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, разбавляют водой до 50 мл и через 5 мин. измеряют оптическую плотность при 580 мкм. Окраска устойчива в течение часа. Ионы железа, титана, никеля и меди мешают; ионы сульфата и фторида мешают только при концентрациях, больших чем 100 мг на 50 мл.

Описан также аналогичный метод с нитрилотриуксусной кислотой [564].

Из других методов определения кобальта следует указать на определение в виде карбонатного комплекса трехвалентного

кобальта $K_2Co(CO_3)_3$ [501, 1102, 1103, 1405] с использованием изонитрозомалонилгуанидина [871], 2-метил-2-тиопсевдомочевины [1315], пирокатехина и резорцина [1263], тартрата [468] и др. [488, 745, 1526], спектрофотометрированием окрашенных перлов буры [377], в виде желтого комплекса с бис-циклогексанон-оксалилдигидразоном [1158] при 292 *мк* и молярным коэффициентом погашения 6500 и др. [375].

Совместное определение кобальта и никеля в виде оксихинолинатов возможно [1113] после растворения осадка в ацетоновом растворе соляной кислоты. Измерение оптической плотности при 365 *мк* дает суммарное содержание никеля и кобальта, а при 700 *мк* — только никеля. Содержание кобальта находят по разности.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

В зависимости от характера электрохимического процесса на ртутном капельном или ином электроде полярографические методы для кобальта можно разделить на две группы. К одной группе относятся методы, основанные на восстановлении гидратированных или комплексно связанных ионов двухвалентного кобальта до металла. К другой группе относятся методы, основанные на восстановлении трехвалентного кобальта до двухвалентного состояния. Во всех случаях существенное значение имеет выбор электролита — фона для полярографирования.

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА ДО МЕТАЛЛА

Полярографирование двухвалентного кобальта изучалось в растворах различных веществ: соляной [147] и азотной кислот, хлорида калия [177, 505, 1231], хлорида кальция [970], хлорида бария [1199], сульфата калия [1394], роданида калия [177, 993], оксалата аммония [148, 149], гидроокиси аммония в смеси с хлоридом аммония [149, 506, 970, 1204, 1448], фторида калия [69], цианида калия [849, 1258], пиридина в смеси с солянокислым пиридином [177, 263, 318, 319, 993] или с мочевиной [399], этилендиамина [635, 636, 969], моно-, ди- и триэтанолamina [1372—1374], винной, лимонной, салициловой и других оксикислот и их солей [148, 150, 231, 507, 1039], глицина [941], диметилглиоксима [294], ряда органических красителей [608].

Дипиридиловый комплекс кобальта [1442] $\text{Co}(\text{Dip})_3^{2+}$ восстанавливается до $\text{Co}(\text{Dip})_2$, в котором кобальт одновалентен.

Гидратированный ион двухвалентного кобальта в отсутствие индифферентных электролитов восстанавливается необратимо, со значительным перенапряжением и его потенциал восстановления значительно более отрицателен, чем это можно было бы

предположить на основании обратимого потенциала системы кобальт двухвалентный — кобальт металлический. При введении хлорида калия потенциал полуволны сдвигается к более положительным значениям и становится равным — 1,2 — 1,3 в в зависимости от концентрации хлорида калия. В нейтральных растворах наблюдается небольшая полярографическая волна при потенциале около 1 в, что было приписано частичному гидролизу иона двухвалентного кобальта с образованием $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$. Замена хлорида калия на сульфат калия, фторид калия и другие индифферентные электролиты мало влияет на величину потенциала полуволны и форму полярографической волны. Было показано [1199], что волна кобальта хорошо выражена в растворе хлорида бария и пригодна для определения кобальта в присутствии цинка и марганца, если концентрация всех трех катионов одного и того же порядка. На фоне роданида калия волна кобальта выражена не очень хорошо, тем не менее, этот фон удобен для определения кобальта в присутствии никеля, так как различие в величинах потенциалов полуволн в этом случае значительно больше, чем при использовании растворов хлорида или сульфата калия. В растворах смеси гидроксида аммония и хлорида аммония потенциал полуволны кобальта равен — 1,17 в; применение этого фона для количественного определения кобальта не очень удобно (без предварительного окисления кобальта до трехвалентного) вследствие незначительного окисления кобальта в аммиачном растворе кислородом воздуха и появления на полярограмме растянутой волны при потенциале — 0,8 в.

С практической точки зрения лучше всего полярографировать кобальт в растворе смеси пиридина и хлорида пиридиния при рН 5,4, так как на этом фоне волны никеля и кобальта хорошо разделены (потенциалы полуволн отличаются приблизительно на 0,3 в) и при равных или соизмеримых концентрациях обоих элементов их легко измерить. Железо при указанной величине рН осаждается в виде гидроксида и не мешает определению; также не мешают небольшие количества меди и марганца. Применяя пиридиновый фон, можно полярографировать не только в водных, но и в этанольных растворах, где волны кобальта и никеля хорошо выражены; кобальт восстанавливается на 0,22 в раньше никеля. Исследование полярографического поведения кобальта в растворах оксикислот [148, 150] показало, что в растворе тартрата при рН 6,3 волна кобальта хорошо выражена и что этот фон пригоден для совместного определения кобальта и никеля; волны обоих элементов хорошо разделены. При увеличении концентрации тартрата натрия волна никеля вообще не появляется, что дает возможность определять кобальт в присутствии больших количеств никеля.

Полярографические волны кобальта в растворах моно- и диэтианоламина [1372], содержащих гидроокись аммония и хлорид

аммония, хорошо выражены и позволяют проводить количественные определения.

Для определения кобальта в растворах, содержащих никель, предлагается [294] осаждать последний диметилглиоксимом и полярографировать диметилглиоксиматный комплекс кобальта. Наблюдается четко выраженная волна.

О полярографическом поведении кобальта в растворах гексаметилендиаминотетрауксусной и бензгидриламинодиуксусной кислот см. [151, 197].

2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА ДО ДВУХВАЛЕНТНОГО

Изучалось полярографическое поведение трехвалентного кобальта в форме аммиаката [62, 968, 970, 971, 1060, 1465, 1494], комплексов с этилендиамином [636, 840, 969], глицином и аланином [840], цианидом калия [671, 849], комплексом [1123, 1342], комплексом в присутствии пиридина и хлоргидрата пиридина [1060, 1216, 1342], лимонной кислотой [1216], сульфосалицилатом натрия [1214], оксалатом [935, 939].

Волна восстановления трехвалентного кобальта до двухвалентного появляется при значительно более положительном потенциале, чем волна восстановления двухвалентного кобальта до металла. Величина потенциала полуволны лежит в пределах от 0 до $-0,5$ в в зависимости от природы примененного адденда. Это дает возможность определять кобальт в присутствии значительно большего количества посторонних элементов, чем при его восстановлении до металла. Для окисления кобальта до трехвалентного и его дальнейшего полярографирования предложены различные окислители и растворы различных основных электролитов. Описана методика окисления кобальта до трехвалентного в растворе гидроокиси аммония и хлорида аммония раствором перманганата [1216], перекиси водорода или пербората натрия [62]; в последнем случае волна трехвалентного кобальта появляется при потенциале $-0,547$ в, т. е. до волны никеля. Рекомендовано также полярографировать трехвалентный кобальт в растворе сульфосалицилата натрия [1214] или цитрата натрия [1216] после окисления перекисью водорода; волна кобальта начинается почти при нулевом значении приложенного напряжения. Можно полярографировать кобальт в растворе комплекса III [1342], например после окисления с помощью двуокиси свинца [1123] в боратном буферном растворе при рН 8—9; в этом последнем случае определению не мешают медь, никель, марганец и цинк, хотя железо и хром должны быть удалены. Описана методика полярографирования триоксалатного комплекса трехвалентного кобальта на фоне растворов оксалата калия, ацетата аммония и уксусной кислоты [935];

Потенциалы полуволн кобальта в растворах различных электролитов
(относительно насыщенного каломельного электрода)

Восстанавливающийся ион	Состав раствора	Потенциал полуволн, в	Литература
Кобальт двухвалентный			
Co(H ₂ O) ²⁺	0,5 М сульфат калия	-1,43	[1494]
	1,0 М хлорид калия	-1,3	[1231]
Co(CH ₃ OH) ²⁺	0,12 М хлорид лития и метиловый спирт	-0,9	[1259]
Co(H ₂ O) ²⁺	0,4 М уксусная кислота, pH 2,7	-1,12	[1204]
	1 М ацетатный буферный раствор, pH 4,6	-1,2	[1305]
Co ²⁺	2 М тартрат калия-натрия	-1,33	[177]
	0,1 М фталевая кислота	-1,24	[881]
	1,0 М малонат натрия, pH 10	-1,59	[507]
	1,0 М малонат натрия, pH 14	-1,52	[507]
	1,0 М лактат натрия, pH 14	-1,62	[507]
Co ²⁺ (F)	0,5 М фторид натрия, pH 2,9—6	-1,38	[1478]
Co ²⁺ (Cl)	5 М хлорид кальция	-0,82	[970]
Co ²⁺ (SCN)	1 М роданид калия	-1,03	[177, 993]
Co (NH ₃) _x (C ₂ O ₄) _y	0,05 М оксалат, pH 10	-1,35	[149]
	0,05 М оксалат, pH 5,1—8,0	-1,09	[149]
Co (NH ₃) ₆ ²⁺	4 М гидроокись аммония и 0,05 М хлорид аммония	-1,45	[149]
	1 М гидроокись аммония и 1 М хлорид аммония	-1,32	[1448]
Co (NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ ²⁺	0,1 М гидроокись аммония и 0,1 М хлорид аммония	-1,10	[1204]
	0,03 М пиридин, 0,25 М хлорид калия	-1,02	[177]
Co (en) ₃ ²⁺	0,1 М этилендиамин	-0,456*	[636, 969]
Co (II) (X)	0,2 М гидроокись аммония,		
	0,2 М хлорид аммония,		
	0,05 М тирон	-1,6	[1388]
	Моноэтаноламин, pH 7	-1,21	[1372]
	Диэтаноламин, pH 7	-1,21	[1372]
Триэтаноламин, pH 7	-1,29	[1372]	
Co (CN) ₅ H ₂ O ³⁻	1 М цианид калия	-1,32*	[849]
Витамин B ₁₂	0,1 М сульфат калия, pH 8,4	-0,04	[870]
		-0,943*	

Таблица 23 (окончание)

Восстанавливающийся ион	Состав раствора	Потенциал полувольты, в	Литература
Кобальт трехвалентный			
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	0,1 М перхлорат натрия	-0,25	[970]
	0,2 М сульфат калия	-0,46	[971]
	0,1 М хлорид калия	-0,25	[971]
	0,1 М хлорид калия, октанол	-0,53	[971]
	5 М хлорид кальция	-0,26	[970]
		-0,88 ^{4*}	
	10 М гидроокись натрия	-0,35	[970]
		-1,54 ^{4*}	
	0,5 М карбонат натрия	-0,46	[968]
	1 М ацетат натрия	-0,35	[968]
	0,9 М тартрат калия	-0,38	[971]
	-1,46 ^{4*}		
	0,9 М цитрат калия	-0,38	[971]
		-1,53 ^{4*}	
	11 М гидроокись аммония	-0,30	[970]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$	1 М сульфат калия + 0,005%-ный метиловый красный	-0,25	[1494]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$	2,5 М гидроокись аммония, 0,1 М хлорид аммония, 0,02% желатины, рН 10,6	-0,53	[1465]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$	1 М сульфат калия	-0,26	[1494]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2^+$	» » »	-0,04	[1494]
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	0,1 М этилендиамин	-0,456	[636]
$\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2^{3+}$	0,1 М хлорид калия	-0,31	[840]
$\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$	1 М цианид калия	-1,45 ^{5*}	[849]

* Анодное окисление двухвалентного кобальта в трехвалентный.

^{2*} Восстановление до одновалентного кобальта.

^{3*} Первый потенциал относится к окислению двухвалентного кобальта до трехвалентного, второй — к восстановлению двухвалентного до одновалентного.

^{4*} Восстановление двухвалентного кобальта до металла (вторая волна).

^{5*} Восстановление до одновалентного кобальта.

Примечание. Все потенциалы полувольт относятся к восстановлению кобальта от двухвалентного до металла (если нет оговорок). Все потенциалы относятся к восстановлению трехвалентного кобальта до двухвалентного (если нет специальных оговорок). Во всех случаях после появления первой волны восстановления трехвалентного кобальта до двухвалентного наблюдается вторая волна восстановления кобальта до металла; потенциал этого перехода находится в пределах от 1,2 до 1,3 в, если нет специальных оговорок.

волна восстановления начинается при потенциале $+0,2$ в, диффузионный ток измеряют при потенциале $-0,1$ в, причем сохраняется прямая пропорциональность между высотой волны и концентрацией кобальта в растворе.

Для определения кобальта в присутствии более электроположительных элементов можно пользоваться методом производной полярографии [82], что позволяет полярографировать кобальт в присутствии, например, 400-кратных количеств меди. Изучено также поведение кобальта при использовании осциллографической [966, 1096] и квадратно-волновой [1074] полярографии.

Применение неводных растворителей — безводного этилендиамина, гидразина и др. описано в ряде работ [518, 743, 790].

3. ПОТЕНЦИАЛЫ ПОЛУВОЛН ДЛЯ КОБАЛЬТА

Табл. 23 является кратким извлечением с некоторыми дополнениями по новым литературным данным из таблицы, помещенной в руководстве [186].

Возможно определение кобальта в присутствии посторонних катионов на фоне различных комплексообразующих электролитов.

Осциллографические потенциалы электродных процессов для кобальта и ряда других элементов на фоне индифферентных электролитов измерены в работе [903]. О влиянии сильных электролитов на полярографическое восстановление кобальта см. [147].

Глава VIII

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

1. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Каталитические методы не нашли еще сколько-нибудь широкого применения для определения кобальта в различных материалах. Разработаны методы определения кобальта в растворах, не содержащих посторонних компонентов. Каталитические методы позволяют обнаруживать и количественно определять следы кобальта (порядка тысячных и десятитысячных долей гамма). Ниже приводится краткая характеристика важнейших каталитических реакций кобальта для его количественного определения или для его обнаружения.

Кобальт в слабощелочной среде обнаруживает очень сильное каталитическое действие по отношению к реакциям окисления некоторых органических веществ перекисью водорода, перборатом натрия и другими окислителями. В качестве таких органических соединений можно применять ализарин и его производные, а также другие соединения, содержащие, как правило, две оксигруппы в ортоположении. Эти реакции были изучены в ряде работ [252, 480—487, 503, 504, 978]. Для реакции окисления ализарина перекисью водорода было выведено [252] кинетическое уравнение, выяснен механизм каталитического действия и на этой основе разработан метод количественного определения кобальта при концентрации 10^{-8} моль/л. Скорость реакции пропорциональна содержанию кобальта в растворе; пользуясь этим, можно по измерению оптической плотности во времени установить количество кобальта.

В табл. 24 приведены важнейшие реакции этого типа и указана чувствительность определений.

Максимальная чувствительность наблюдается в слабощелочной среде при использовании боратного буферного раствора с рН 10—11; она зависит также от концентрации окислителя, проходя через оптимальное значение при некоторой средней его

Каталитические реакции на кобальт

Реагенты	Окраска продукта реакции	Чувствительность, мкг/5 мл
Пирокатехин (1%), гидроокись натрия (0,1 N) и перекись водорода (3%) . .	Вишнево-красный	0,001
Пирокатехин (1%) + перборат натрия . .	»	0,001
Пирокатехин + <i>n</i> -толуидин (0,2%-ный спиртовой раствор) + перборат натрия	Красный	0,00005
Пирокатехин (0,5%) + <i>n</i> -анизидин (0,1%) + перборат натрия	Розовый	0,00005
Пирокатехин (0,5%) + <i>n</i> -фенетидин (0,1%) + перборат натрия	Фиолетово-красный	0,00001
Пирокатехин + ди- <i>o</i> -анизидин (0,1%) + перборат натрия	»	0,001
Ализарин 0,03%-ный этанольный раствор + перборат натрия	Из красного в светло-желтый	0,000001
Диацетилализарин (0,02%-ный этанольный раствор) + перборат натрия	Из фиолетового в желтый	0,000001
Ализарин (0,04%) + перборат натрия . .	Из бордово-красного в желтый	0,000001
1,2,5-Триоксидантрахинон (0,015%-ный этанольный раствор) + перборат натрия	Из фиолетового в светло-желтый	0,000001
1,2,7-Триоксидантрахинон (0,035%-ный этанольный раствор) + перборат натрия	Из бордового в желтый	0,000001
1,2,8-Триоксидантрахинон (0,02%-ный этанольный раствор) + перборат натрия	Из вишнево-красного в светло-желтый	0,000001
1,2,5,6-Тетраоксидантрахинон (0,01%-ный этанольный раствор) + перборат натрия	Из буряково-красного в светло-желтый	0,00001
1,2,5,8-Тетраоксидантрахинон (0,015%-ный этанольный раствор) + перборат натрия	Из фиолетового в светло-желтый	0,000001
Карминовая кислота (0,02%) + перборат натрия	Из фиолетового в лимонно-желтый	0,000001
Пирокатехиндисульфокислота (тайрон 2%) + перекись водорода (0,3%)	Оранжевая	0,0001
Тайрон (0,5%) + 2,7-диокси-нафталин (0,5%) + перекись водорода (0,1%) . .	»	0,0000560
Тайрон (1% в 50%-ном этаноле) + 5-метилрезорцин (орцин) (1% в 50%-ном спирте) + перекись водорода (0,1%)	Ярко-красная	0,000010
То же + перборат натрия	»	0,00005
Тайрон (0,5% в 50%-ном этаноле) + апоморфин (0,5% в 50%-ном этаноле) + перекись водорода	Фиолетово-красная	0,00001
Дифенилкарбазон (0,1%-ный этанольный раствор) + перекись водорода (3%) . .	Из красной в бесцветную	0,001
Дифенилкарбазон (0,1%-ный этанольный раствор) + тайрон (1%) + перекись водорода	То же	0,00001

концентрации. Мешают многие ионы либо вследствие своего каталитического действия, либо из-за собственной окраски, либо, наконец, вследствие снижения каталитической активности кобальта. Так, определению кобальта с использованием тайрона и орцина [484] мешают ионы марганца, никеля и осмия, которые также катализируют реакцию окисления; 1-нитрозо-2-нафтол, нитрозо-R-соль, α, α' -дипиридил, 8-оксихинолин, гидроокись аммония, диметилглиоксим, о-фенантролин, комплексон III, цианид калия и др. даже в незначительных концентрациях прекращают каталитическое действие кобальта; ионы трехвалентного железа, молибдена (VI), уранила, меди, титана (IV), ванадия (V) образуют при высоких рН устойчивые окрашенные комплексы с тайроном; ионы бария и стронция замедляют основную и каталитическую реакции. Однако определению не мешают ионы свинца, ртути, висмута, мышьяка (V), сурьмы (V), калия, натрия, кальция, платины, селена (IV), теллура (IV), таллия и вольфрама (VI), даже если они присутствуют в значительных концентрациях.

Каталитическое действие кобальта в окислительных реакциях с орцином, апоморфином или дифенилкарбазоном значительно усиливается при введении тайрона, связывающего кобальт в комплексное соединение. Аналогичное действие аддендов было обнаружено также в других работах [503].

Сильное каталитическое действие на реакцию окисления индигокармина перекисью водорода проявляют ионы кобальта, адсорбированные гидроокисью алюминия [949, 950]; этим путем можно обнаружить до 10^{-10} г Со. Следы кобальта ускоряют окисление аммиака перекисью водорода [203]; образующийся при этом нитрит аммония легко обнаруживается гваяколом (появление окрашенного в красный цвет 2-метоксипарахиноноксима).

Было описано также количественное определение кобальта на основании каталитического ускорения реакции окисления гидразида 3-аминофталевой кислоты (люминола) перекисью водорода, сопровождающейся возникновением хемилюминесценции [504]. $2 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-8}$ г кобальта можно определить по интенсивности почернения фотобумаги под влиянием света, выделяющегося при этой реакции [47]. Медь и железо маскируют салицилатом натрия.

Изучалось [978] влияние цинка на определение микроколичеств кобальта по каталитической реакции окисления ализарина перборатом.

Ультрамикроколичества кобальта в фосфоре определяют [258] по каталитической реакции окисления ализарина перекисью водорода.

2. РАДИОАКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Определение ряда элементов методом нейтронной активации возможно с очень высокой чувствительностью. Для кобальта теоретически достижимая чувствительность составляет $5 \cdot 10^{-12}$ г [284].

В настоящее время разработаны методы определения небольших количеств кобальта путем облучения анализируемых образцов нейтронами в ядерных реакторах [1095] в горных породах, морских отложениях и метеоритах [1335, 1336, 1341], в металлической сурьме [188], в электролитном цинке высокой чистоты [873], в алюминиевых сплавах [510], в железе [388], в кремнии высокой чистоты [869], в сталях [380, 1093], в биологических тканях [893, 1177] и других материалах [798, 1444].

Описано применение γ -спектроскопии для определения кобальта в облученных нейтронами образцах очень чистого кремния [1409], железа [988], стали [1253] и других материалах [381].

Для определения кобальта методом изотопного разбавления его выделяют электролизом на аноде в виде окиси из раствора, содержащего Co^{60} . Осадок взвешивают и измеряют его активность [1249].

Возможно радиометрическое титрование кобальта с использованием дитизона [655] или ферроцианида [363], применяя в качестве индикатора Co^{60} .

Разработан метод определения кобальта, основанный на измерении магнитной проницаемости анализируемых образцов [1275].

Глава IX

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Кобальт содержится в разнообразных природных и искусственных материалах — рудах, концентратах, шлаках, минералах и силикатных породах, сталях и сплавах, чистых металлах, водах, растениях и животных организмах, почвах, удобрениях и т. д. Все эти материалы различаются между собой прежде всего по химическому составу. Подготовка вещества к анализу и методы перевода в раствор во многих случаях неодинаковы и зависят от характера анализируемых материалов, которые сильно отличаются друг от друга по количеству и природе сопутствующих кобальту элементов. Эта особенность обуславливает необходимость надлежащего выбора того или иного метода отделения кобальта от мешающих определению элементов или устранения влияния последних применением подходящих маскирующих веществ. Содержание кобальта в исследуемых объектах колеблется в довольно широких пределах — от тысячных долей до десятков процентов. Поэтому метод конечного определения кобальта должен быть выбран в соответствии с содержанием кобальта.

Таким образом, все главные этапы анализа — подготовка анализируемого материала и перевод его в раствор, методы отделения кобальта от сопутствующих элементов и методы определения кобальта имеют особенности, вызванные неодинаковым характером исследуемого материала. Целесообразно рассмотреть отдельно следующие группы методик:

1. Определение кобальта в рудах, шлаках и силикатах.
2. Определение кобальта в сталях и сплавах на основе железа.
3. Определение кобальта в цветных металлах и сплавах.
4. Определение кобальта в почвах, растительных и животных тканях и других материалах с небольшим содержанием кобальта.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В РУДАХ, ШЛАКАХ И СИЛИКАТАХ

Важнейшими рудами кобальта являются мышьяковые, окисленные и сульфидные руды, содержащие асболаны $m(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также сульфидные и мышьяковые минералы — скуттерудит CoAs_3 , катитерит CoS_2 , кобальтин CoAsS , линнеит Co_3S_4 и др. При высоком содержании мышьяка и серы анализируемый материал целесообразно предварительно осторожно обжечь для удаления их большей части.

Для растворения пробы чаще всего применяют смесь растворов соляной и азотной кислот; при такой обработке весь кобальт почти всегда переходит в раствор. Лишь в редких случаях нерастворимый остаток содержит незначительное количество кобальта; тогда эту нерастворившуюся силикатную часть следует обработать фтористоводородной и соляной кислотами или перевести в раствор сплавлением с Na_2CO_3 , пиросульфатом калия или другими плавнями. После растворения избыток азотной кислоты обычно удаляют двух-, трехкратным выпариванием раствора с серной, соляной или хлорной кислотами.

Шлаки и силикатные породы легко растворяются в смеси HF и HCl или H_2SO_4 .

Вместе с кобальтом в рудах и шлаках содержатся железо, никель, медь, марганец, алюминий, кальций, магний, мышьяк, сера. Содержание железа в кобальтовых рудах колеблется от 3 до 25%; в кобальтсодержащих медных, железных, никелевых рудах содержание железа может достигать до 40—50%. Никель обычно присутствует в количествах от десятых долей процента до 8—10%, медь — от 0,1 до 10%, марганец — до 20%. Эти элементы мешают определению кобальта некоторыми методами и их приходится отделять или маскировать. Другие перечисленные выше элементы обычно не мешают определению кобальта.

При анализе руд и шлаков для устранения вредного влияния железа чаще всего применяют следующие методы:

а) маскирование железа фторидом, пирофосфатом или винной кислотой [119, 120];

б) восстановление железа до двухвалентного тиосульфатом натрия, аскорбиновой кислотой или другими восстановителями [916];

в) осаждение железа фторидом, окисью цинка, пиридином или ацетатным гидролизом.

Влияние меди устраняют связыванием ее в тиомочевинный комплекс [916, 1381] или восстановлением сульфитом в присутствии избытка роданида калия, SnCl_2 и др. Марганец мешает только при определении кобальта титрованием раствором феррицианида калия. В этом случае определяют сумму кобальта и марганца, затем отдельно марганец, а содержание кобальта

находят по разности. Можно также окислить двухвалентный марганец перманганатом до трехвалентного состояния в присутствии фторида; затем титруют кобальт в аммиачном растворе в присутствии фторида трехвалентного марганца. Марганец можно удалить в виде двуокиси, добавляя хлорат калия к азотнокислородному раствору.

Вместо маскировки при удалении мешающих элементов нередко отделяют кобальт в виде малорастворимого соединения осаждением кобальта в виде $K_3Co(NO_2)_6$ [323] или 1-нитрозо-2-нафтолом. Кобальт концентрируют экстракцией в виде дитиозоната [836, 1256, 1391].

В полученных осадках или экстракте определяют кобальт одним из существующих методов.

В рудах обычно содержится 0,1—10% Co. Для его определения применяют различные методы:

а) роданидный метод в водно-ацетоновом растворе или с экстракцией смесью диэтилового эфира и амилового или бутилового спиртов или другими органическими растворителями [209, 916, 1256];

б) фотометрический метод после экстракции этилксантогената кобальта четыреххлористым углеродом [261];

в) фотометрический метод с использованием нитрозо-R-соли [27, 85, 282, 316, 325, 359, 783]

г) полярографический метод с использованием аммиака или пиридина в качестве фона [62, 142, 322, 1339];

д) титриметрический метод с использованием раствора феррианида калия для титрования [120, 121, 340].

Определение в рудах, пиритных концентратах и шлаках после его отделения в виде $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ [323]. Этот метод применяется при высоком содержании железа в анализируемых объектах.

1—5 г пробы (шлак предварительно смешивают с 2—3 г фторида натрия или аммония) обрабатывают концентрированными соляной и азотной кислотами и удаляют азотную кислоту выпариванием два-три раза с соляной кислотой. Сухие соли растворяют в разбавленной соляной кислоте.

Нерастворимый остаток при точных анализах обрабатывают H_2F_2 и HCl, удаляя избыток H_2F_2 выпариванием с HCl. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

Далее нейтрализуют избыток кислоты насыщенным раствором карбоната калия или щелочи, приливают 15 мл 80%-ной уксусной кислоты и 50 мл 50%-ного раствора нитрита калия. Оставляют стоять до следующего дня, затем отфильтровывают выпавший осадок через двойной плотный фильтр (синяя лента) с небольшим количеством фильтрбумажной массы и промывают 2%-ным раствором нитрата калия или натрия, слегка подкисленным уксусной кислотой. Осадок растворяют в горячей

разбавленной (1 : 1) соляной кислоте и полученный раствор выпаривают для удаления азотной кислоты досуха. Остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте.

Существуют варианты методики осаждения кобальта в виде гексанитрита. Рекомендуются, например, [894] для лучшего удержания в растворе трехвалентного железа (а также в присутствии других легкогидролизующихся элементов) прибавлять к анализируемому раствору винную кислоту и проводить осаждение нитритом калия. В присутствии больших количеств никеля (также свинца, щелочноземельных металлов и вольфрама) производят переосаждение. Для этого осадок вместе с фильтром обрабатывают смесью азотной и серной кислот и после окончания энергичной реакции удаляют большую часть серной кислоты выпариванием. Далее, охлаждают, прибавляют 3—5 мл раствора винной кислоты, нейтрализуют раствор щелочью по фенолфталеину, прибавляют ледяную уксусную кислоту до кислой реакции и еще избыток — 4 мл и снова осаждают раствором нитрита калия.

Необходимо избегать кипячения или выпаривания фильтра от осадка гексакобальтнитрита, так как при этом может произойти сильный взрыв [975].

В подготовленном описанным выше методом растворе можно определить кобальт гравиметрическим методом взвешиванием Co_2O_4 или CoSO_4 [323], однако для этого необходимо осадок гексанитрита кобальта переосаждать. Можно также определить в растворе кобальт фотометрически в виде роданида [209] в ацетоновом растворе, 1-нитрозо-2-нафтолом или нитрозо-R-солью.

Определение в рудах после отделения железа осаждением фторидом натрия [296]. 1 г руды растворяют в 15 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нейтрализуют гидроокисью аммония. Нерастворимый остаток отфильтровывают, обрабатывают 5 мл концентрированной азотной кислоты и 1—2 г фторида натрия и выпаривают раствор почти досуха. Затем добавляют 5 мл соляной кислоты и повторяют выпаривание. Добавляют 20—30 мл воды, нагревают раствор до кипения и присоединяют его к основному раствору. Соединенные растворы нейтрализуют гидроокисью аммония. К горячему раствору прибавляют 100—120 мл горячего 4%-ного раствора фторида натрия и отфильтровывают кристаллический осадок $5\text{NaF} \cdot 2\text{FeF}_3$. В аликвотной части фильтра определяют кобальт каким-либо фотометрическим методом.

Для определения кобальта с использованием 1-нитрозо-2-нафтола [316] к аликвотной части раствора, содержащего 0,08—30 мг Co, прибавляют 5 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты и 10 мл 25%-ного раствора гидроокиси аммония. Разбавляют водой до 95 мл, прибавляют 5 мл 0,05%-ного щелочного

раствора 1-нитрозо-2-нафтола и тщательно перемешивают. Содержание кобальта устанавливают методом колориметрического титрования.

При меньшем содержании железа или если для определения кобальта выбран метод, позволяющий определять кобальт в присутствии железа, можно не выделять кобальт осаждением нитритом натрия и не отделять железо осаждением в виде фторида.

Определение в рудах фториднороданидным методом [83] без отделения осадка фторида железа. 0,5—5 г руды растворяют в 10—50 мл смеси HCl и HNO₃ и выпаривают досуха. Сухой остаток дважды обрабатывают 3—5 мл концентрированной соляной кислоты с последующим выпариванием досуха. Остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, прибавляют 0,3 г роданида калия или аммония и далее вводят 0,5—2 г фторида натрия до исчезновения окрашивания от роданида железа. Если при этом раствор приобретает буроватый цвет, не исчезающий при дальнейшем прибавлении небольших количеств фторида натрия, что указывает на присутствие меди, то вводят несколько кристаллов сульфата натрия. Раствор теперь должен иметь розовую окраску от ионов кобальта. Интенсивностью этой окраски руководствуются при выборе аликвотной части раствора.

К аликвотной части раствора прибавляют 2 г роданида калия, разбавляют до 20 мл ацетоном и заканчивают определение, например, методом колориметрического титрования.

Определение в железо-никелевых рудах без отделения железа [119, 120], маскируя пирофосфатом. При содержании кобальта в руде до 0,5% берут около 0,1 г пробы, а при количестве от 0,5 до 1% — 0,05 г. Навеску разлагают смесью концентрированных соляной и азотной кислот и удаляют азотную кислоту выпариванием два-три раза с соляной кислотой. Сухой остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте и, не отфильтровывая остатка (кремневая кислота, силикаты, бокситы и др.), добавляют 1 г хлорида аммония и нейтрализуют раствор гидроокисью аммония.

К полученному слабокислому раствору прибавляют около 0,1 г роданида калия, причем раствор окрашивается в красный цвет, затем 10%-ный раствор пирофосфата натрия до полного исчезновения красного окрашивания. В присутствии значительных количеств никеля или меди раствор с осадком приобретает в этот момент голубоватый или зеленоватый оттенок; в отсутствие этих элементов раствор становится почти бесцветным, со слегка желтоватым оттенком, а осадок почти белым при условии, если руда не содержит нерастворимого в кислотах остатка темного цвета. Далее вводят 1 г роданида калия, причем вновь появляется красное окрашивание и добавляют еще менее половины введенного ранее раствора пирофосфата.

В присутствии меди (темно-бурая окраска раствора) добавляют при перемешивании 1—2 капли 20%-ного раствора сульфита натрия. Далее определяют кобальт роданидным методом в присутствии ацетона.

Если после отстаивания раствор над осадком имеет зеленоватый, а иногда розоватый оттенок, мешающий определению (избыток кислоты или недостаток пиррофосфата), то прибавляют по каплям раствор гидроокиси аммония, не доводя, однако, реакции раствора до щелочной. Иногда зеленоватый оттенок вызывается большим количеством никеля и не уничтожается полностью при нейтрализации раствора аммиаком. Слабый зеленоватый оттенок не затрудняет определение кобальта.

Определение в рудах и металлургическом сырье [916]. Восстанавливают железо аскорбиновой кислотой и маскируют медь тиомочевинной. По первому варианту анализируемый материал (около 2,5 г) обрабатывают смесью HCl и HNO₃ с добавкой небольших количеств H₂F₂ и полученный раствор выпаривают затем с H₂SO₄. Нерастворимый в воде остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в воде и раствор присоединяют к основному раствору. К аликвотной части анализируемого раствора добавляют раствор гидроокиси аммония, 150 мг аскорбиновой кислоты и 1—2 мл насыщенного раствора тиомочевинной и определяют кобальт ацетонроданидным методом, измеряя оптическую плотность раствора при 625 мкм. При определении до 0,60% Co расхождение между результатами параллельных определений составляет не более 0,01%.

При высоком содержании меди, никеля и железа образец обрабатывают смесью HNO₃ с бромом и H₂F₂, после чего выпаривают с H₂SO₄. Раствор после разбавления водой нейтрализуют раствором гидроокиси аммония и маскируют медь раствором тиомочевинной, прибавляя его до исчезновения голубой окраски, после чего приливают 20 мл 50%-ного раствора роданида аммония и экстрагируют роданид кобальта 20 мл метилпропилкетона. Оптическую плотность экстракта измеряют при 625 мкм. Для экстрагирования роданида можно также применять при pH 1,3—8 метилбутилкетон, метиламилкетон, бутилфосфат, смесь диэтилового эфира с амиловым или бутиловым спиртом (4:1). При pH 6,7—8 железо можно маскировать прибавлением тартрата натрия или восстанавливать сульфитом натрия.

Определение в рудах с небольшим содержанием никеля. В этом методе мешающее влияние железа и меди устраняют прибавлением раствора SnCl₂. Содержание никеля не должно превышать содержания кобальта [316].

Навеску 0,10—0,50 г пробы разлагают соляной кислотой. Фильтрат или его аликвотную часть выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в 10 мл раствора соляной кислоты

(4 : 1). Далее прибавляют раствор SnCl_2 до чисто-голубой окраски раствора. Раствор сравнивают со шкалой эталонных растворов.

Необходимо применять чистую соляную кислоту, не содержащую мышьяка. В противном случае мышьяк при действии раствора SnCl_2 восстанавливается и изменяет оттенок эталонного раствора.

Кобальт в асболоновых рудах определялся измерением оптической плотности растворов синего хлоридного комплекса кобальта [356]. Трехвалентное железо восстанавливается при помощи SnCl_2 . Этот метод, электролитический метод и фотометрический метод с нитрозосолью дают хорошо совпадающие результаты.

Фотометрическое определение в рудах в форме сульфата [745]. Навеску руды разлагают смесью азотной и соляной кислот и раствор выпаривают с серной кислотой. Осаждают медь раствором тиосульфата натрия. При этом железо восстанавливается до двухвалентного состояния. Измеряют оптическую плотность полученного раствора CoSO_4 (после фильтрования) при 520 мкм. Не мешают мышьяк, сурьма, магний, алюминий, кальций, цинк, кадмий, натрий, калий и титан. Допустимо до 0,5 мг/мл марганца и 0,3 мг/мл вольфрама. Мешают хром и ванадий собственной окраской. При больших количествах никеля оптическую плотность измеряют при двух длинах волн — при 400 и 520 мкм и затем вычисляют содержание кобальта.

Определение в железо-никелевых рудах с использованием нитрозо-R-соли [539]. Метод позволяет определять до 0,5% кобальта в рудах с содержанием до 5% никеля и 70% железа. К 0,2 г руды прибавляют 0,3—0,5 г фторида аммония и обрабатывают смесью концентрированных соляной и азотной кислот. Азотную кислоту и окислы азота удаляют выпариванием с серной кислотой (1 : 1).

Аликвотную часть фильтрата, содержащую не более 5 мг меди и никеля, нейтрализуют аммиаком, прибавляют 5 мл 50%-ного раствора ацетата натрия и кипятят 3—5 мин. до полного выделения в осадок гидроокиси железа. Затем прибавляют 10 мл 0,1%-ного раствора нитрозо-R-соли, кипятят 1 мин. для образования комплекса, прибавляют 5 мл азотной кислоты (1 : 1) и кипятят еще 1—2 мин. до растворения осадка. Оптическую плотность раствора измеряют на фотометре или фотоколориметре при 520—540 мкм. Содержание кобальта находят по калибровочному графику.

Аналогичный способ применяется при определении кобальта в шлаках [316].

Фотометрический метод с нитрозо-R-солью используется для определения кобальта в рудах и концентратах [27, 85, 282, 325]. Герин [783] рекомендует следующую методику.

К навеске руды 0,2 г прибавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты и кипятят 10 мин. в закрытом стеклом стакане. Далее добавляют 5 мл смеси фосфорной и серной кислот и выпаривают до появления паров серной кислоты. К охлажденной смеси приливают 50 мл воды и нагревают до растворения солей. После этого прибавляют 30 мл 50%-ного раствора ацетата натрия и 50 мл 1%-ного водного раствора нитрозо-R-соли. Кипятят 1 мин., приливают 20 мл разбавленной 1:1 азотной кислоты и нагревают еще 1 мин. Охлажденный раствор разбавляют до 200 мл и фильтруют половину раствора в стакан, в котором вели растворение. Далее измеряют разность оптических плотностей растворов руды и стандартного раствора кобальта при 578 мкм.

Определение в медных концентратах [1381] с применением α -фурилдиоксима. 0,5 г тонкоизмельченной пробы, содержащей меньше 300 мкг Со, нагревают с 30 мл царской водки и 0,2 г хлората калия, раствор выпаривают досуха, остаток прокалывают, растворяют в 5 мл соляной кислоты (1:1) и фильтруют, промывая фильтр горячей водой. К фильтрату прибавляют насыщенный раствор фторида натрия, 25%-ный раствор едкого натра до рН 6 и воду до 100 мл. К 10 мл профильтрованного раствора прибавляют 10%-ный раствор тиомочевины, 5 мл 10%-ного раствора α -фурилдиоксима в безводном пиридине и 5 мл пиридина, выдерживают 10 мин., подкисляют раствором соляной кислоты (15 мл) и экстрагируют двумя порциями хлороформа по 20 и 15 мл. К соединенным экстрактам прибавляют 4 мл пиридина, разбавляют хлороформом до 50 мл и измеряют оптическую плотность в 10-сантиметровых кюветках с синим светофильтром. Для построения калибровочного графика применяют раствор, полученный растворением 1 г кобальта в 10 мл азотной кислоты (1:1) и последующим разбавлением водой до концентрации 0,1 мг/мл Со.

Определение кобальта в марганцевых рудах и марганцовистых шлаках с помощью этилксантогената [261]. Навеску руды с содержанием 0,03—0,1 мг кобальта разлагают концентрированной соляной кислотой, отфильтровывают нерастворимый остаток (кремнекислота и др.), из фильтрата осаждают в делительной воронке кобальт и другие тяжелые металлы (железо, никель и др.) 1 М раствором ксантогената калия и экстрагируют четыреххлористым углеродом. Раствор ксантогенатов металлов в четыреххлористом углероде промывают 10—20 мл аммиачного раствора тартрата натрия; при этом железо переходит в водный раствор в форме тартратного комплекса, а никель — в форме аммиаката. Неводный раствор, окрашенный в присутствии кобальта в желто-зеленый цвет, отделяют от водной фазы и измеряют оптическую плотность экстракта при 435 мкм. Возможно также определение методом стандартных серий.

Кобальт в шлаке определяют аналогично. Для определения кобальта в марганцевых рудах применяют 1-нитрозо-2-нафтол [954].

Поляррографическое определение кобальта в рудах и концентратах [142] на фоне пиридинового буферного раствора. Навеску анализируемой руды обрабатывают концентрированными соляной и азотной кислотами и удаляют последние выпариванием с раствором хлорной кислоты. К сухому остатку добавляют воду, 6 мл концентрированной соляной кислоты, 10 мл пиридина и раствор разбавляют водой до 100 мл (рН раствора 6,4). К 10 мл полученного раствора прибавляют 1 мл 1%-ного раствора желатинаты, разбавляют до 25 мл 0,5 М раствором трикальевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, вводят около 1 г твердого PbO_2 , фильтруют и поляррографируют при потенциале 0,2 в (по отношению к насыщенному каломельному электроду) методом добавок. При определении около 0,7% кобальта ошибка составляет около 2,5%. Воспроизводимость результатов — около 5%. Значительные количества железа, меди, никеля, марганца, цинка, молибдена, свинца, кадмия и других металлов не мешают.

Другой вариант методики состоит в следующем [322]. Навеску 0,25—0,50 г пробы смешивают с 0,50 г фторида натрия или аммония и разлагают смесью соляной и азотной кислот, удаляя избыток последней выпариванием с соляной кислотой. К солянокислому раствору прибавляют раствор гидроокиси аммония до щелочной реакции, приливают пипеткой 2 мл соляной кислоты (1:1) и 2,5 мл пиридина и доводят водой до 50 мл.

20—25 мл раствора фильтруют через сухой фильтр, прибавляют 1 мл 1%-ного раствора желатинаты, пропускают ток водорода 25 мин. и снимают поляррограмму. Восстановление никеля происходит при потенциале $-0,8$ в, а кобальта — при $-1,1$ — $-1,2$ в. Определению кобальта мешает цинк.

Описано [62] определение кобальта в рудах после отделения железа окисью цинка и меди сульфидом натрия; кобальт окисляют перекисью водорода до трехвалентного и затем поляррографируют.

Следы кобальта (а также меди, никеля, цинка и кадмия) определяют в горных породах поляррографическим методом [1339] после отделения меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия от мешающих элементов в виде рубеанатов, последующего осаждения нитрозофталата кобальта.

Потенциометрическое титрование кобальта [120, 121] в рудах раствором феррицианида калия. Двухвалентный кобальт окисляется раствором феррицианида калия в щелочном растворе; при этом титруется также марганец. В описываемой ниже методике сначала окисляют марганец перманганатом в кислом растворе, содержащем фторид натрия, до трехвалентного состояния, а затем в этом же растворе после прибавления гидроокиси аммония титруют кобальт. Трехвалентное железо маскируют прибавлением лимонной кислоты.

Пробу нагревают с концентрированной соляной кислотой 5—10 мин., добавляют азотную кислоту и упаривают раствор до густой консистенции. Выделившиеся соли растворяют в воде, к раствору добавляют 2—3 г хлорида аммония и раствор гидроокиси аммония до появления мути. Затем приливают 15 мл 4 N раствора серной или соляной кислоты и разбавляют водой до 100—110 мл. Далее прибавляют 6,5 г среднего фторида аммония и титруют раствором перманганата до скачка потенциала. К оттитрованному раствору прибавляют 12 г хлорида аммония.

В стакан емкостью 400 мл наливают 100—110 мл 25%-ного раствора гидроокиси аммония, прибавляют 15 г цитрата натрия или аммония и затем приливают из бюретки 0,1 или 0,05 N раствор феррицианида калия в избытке по отношению к предполагаемому количеству кобальта. В приготовленный таким способом раствор вливают испытуемый раствор, оттитрованный перманганатом калия. Затем избыток раствора феррицианида калия оттитровывают раствором сульфата кобальта, содержащего 5% хлорида или сульфата аммония, до наступления скачка потенциала.

При содержании не более 1—2% кобальта, его можно с достаточно хорошей точностью определять прямым титрованием раствором феррицианида калия. К раствору после окисления марганца перманганатом прибавляют 15 г хлорида аммония и в один прием вливают 100 мл 25%-ного раствора гидроокиси аммония, содержащего 15 г цитрата натрия или аммония. Затем раствор титруют 0,05 N раствором феррицианида калия до наступления скачка потенциала.

Определение в силикатных породах роданидным методом после концентрирования в виде дитизоната [836, 1256]. Породу разлагают смесью HClO_4 и H_2F_2 . После удаления H_2F_2 выпариванием досуха остаток растворяют в разбавленной HCl , прибавляют 5 мл 10%-ного раствора цитрата натрия, нейтрализуют гидроокисью аммония по лакмусу и добавляют еще несколько капель аммиака. Нерастворимый остаток сплавляют с Na_2CO_3 , разлагают сплав соляной кислотой, добавляют к раствору 3 мл 10%-ного раствора цитрата натрия, раствор слабо подщелачивают аммиаком и сохраняют отдельно.

Из фильтрата от нерастворимого осадка извлекают кобальт несколькими порциями 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Подобным же образом экстрагируют аммиачный цитратный раствор карбонатного сплава. Из соединенных экстрактов выпаривают четыреххлористый углерод и остаток прокалывают при красном калении для разрушения органических веществ. Добавляют 2—3 капли соляной и азотной кислот и выпаривают досуха на водяной бане. Прибавляют 0,5 мл воды и 3 или 4 капли раствора SnCl_2 для восстановле-

ния меди. В полученном растворе определяют кобальт роданидным методом в присутствии ацетата методом стандартных серий. Окраска анализируемого раствора должна быть чистой синей, почти не отличающейся по оттенку от окраски стандартных растворов. Зеленоватый оттенок обусловлен неполным разрушением органических веществ, малым количеством введенного SnCl_2 для восстановления меди и большим количеством никеля.

Применение изоамилового спирта имеет преимущество при анализе кислых пород и в присутствии больших количеств никеля. К раствору после обработки SnCl_2 прибавляют 1,5 мл 50%-ного раствора роданида аммония и 0,5 мл изоамилового спирта. Сильно взбалтывают и после разделения фаз сравнивают окраску неводного слоя с окраской экстрактов, полученных после обработки аналогичным способом приготовленных стандартных растворов.

Малые количества кобальта в горных породах можно также определять фотометрически 1-нитрозо-2-нафтолом [793], нитрозо-R-солью или полярографически после обогащения осаждением кобальта (также никеля и меди) рубеоанодородной кислотой [202].

Определение малых количеств кобальта в силикатных породах методом изотопного разбавления [1391]. К 0,5 г пробы прибавляют 2 мл раствора, содержащего Co^{60} , и разлагают смесью HClO_4 и H_2F_2 обычным способом. Остаток растворяют в соляной кислоте, к раствору прибавляют 5 мл 10%-ного раствора цитрата натрия, раствор гидроокиси аммония до pH 9—10 и экстрагируют кобальт несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Объединенные экстракты выпаривают досуха и прокаливают. Остаток растворяют в 2-3 каплях азотной кислоты и нескольких каплях соляной кислоты, раствор вновь выпаривают, остаток растворяют в нескольких каплях соляной кислоты и разбавляют до 2 мл водой. Одну часть полученного раствора выпаривают досуха и измеряют ее активность. В другой части раствора определяют содержание кобальта ацетонроданидным методом в присутствии SnCl_2 измерением оптической плотности раствора при 610 мкм. На основании полученных данных (удельная активность раствора и количество кобальта) вычисляют содержание кобальта в исходной пробе. При определении 10—45 мкг кобальта абсолютная ошибка составляет 0,3 мкг.

Определение следов кобальта в цементах с использованием нитрозо-R-соли и радиоактивного Co^{60} [795]. Кобальт определяют на анионите, устанавливая потери в ходе анализа посредством Co^{60} . К 0,05—0,5 г цемента прибавляют раствор Co^{60} в 9 N растворе соляной кислоты с известной активностью, 10 мл концентрированной соляной кислоты, несколько капель

концентрированной азотной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения окислов азота. К остатку (около 3 мл) прибавляют 10 мл 9 N раствора соляной кислоты и по охлаждении центрифугируют 30 мин. Центрифугат отделяют, остаток промывают 5 мл 9 N раствора соляной кислоты и опять центрифугируют 30 мин. Соединенные центрифугаты пропускают через колонку с анионитом дауэкс 1-X8 в хлоридной форме, затем промывают 10 мл 9 N раствора соляной кислоты. Далее вымывают кобальт из колонки 15 мл 4 N раствора соляной кислоты и собирают элюант фракциями по 4 мл. Практически весь кобальт содержится во второй и третьей фракциях. Эти фракции объединяют, прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора хлорида натрия, выпаривают, остаток растворяют в 2 мл воды, прибавляют 2 мл 10%-ного раствора ацетата натрия с рН 3, центрифугируют и измеряют активность в тех же условиях и в том же объеме, в котором производилось измерение активности раствора Co^{60} , и рассчитывают потери (обычно от 2,5 до 8,9%). Затем в центрифужную пробирку прибавляют 0,5 мл 0,05%-ного раствора нитрозо-R-соли и определяют кобальт, измеряя оптическую плотность при 520 мкм. При анализе цементов с содержанием от 0,0004 до 0,001% кобальта ошибка составляет меньше 6%.

Методика была использована для определения кобальта в цементах, используемых в экранах для защиты от нейтронного излучения.

Определение кобальта в окиси тория см. [767], в силикатных и карбонатных породах [267, 836].

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Стали обычно отличаются большим разнообразием состава в отношении числа и процентного содержания сопутствующих кобальту элементов. Кроме железа, стали почти всегда содержат никель, хром, молибден, вольфрам, ванадий и другие в различных количествах. Кобальт в сталях может содержаться от десятых долей процента до 10—20%.

Наиболее часто стали и сплавы кобальта растворяют в соляной или серной кислоте и смеси этих кислот с азотной кислотой. Рекомендуется применять хлорную кислоту в смеси с азотной, в частности, в тех случаях, когда сталь содержит хром или ванадий, и если предполагают кобальт титровать раствором феррицианида калия. Смесь азотной и хлорной кислот окисляет хром и ванадий до высших степеней окисления, чем устраняется их мешающее влияние при титровании кобальта феррицианидом. Высоколегированные стали с высоким содержанием хрома растворяют в разбавленной серной кислоте или

в смеси последней с фосфорной кислотой, после чего прибавляют для окисления двухвалентного железа азотную кислоту. Для растворения вольфрамовых сталей можно пользоваться смесью фтористоводородной и азотной кислот или смесью фосфорной и соляной кислот; в последнем случае вольфрам переходит в раствор в виде фосфорновольфрамовой кислоты.

Для отделения мешающих определению элементов от кобальта (или наоборот) или для устранения их влияния применяются следующие методы:

а) осаждение железа и хрома (и других элементов) окисью цинка [109], карбонатом бария [455, 1013, 1358, 1406] или пиридином в присутствии хлоргидрата пиридина [993, 1209, 1322], 1342];

б) связывание железа в пирофосфатный [1153], тартратный [108] или оксалатный (вместе с медью) комплексы [1019];

в) экстракция хлорида трехвалентного железа амилацетатом [1310], бутилацетатом [1019] и другими растворителями [1094];

г) окисление хрома и ванадия хлорной кислотой до ионов хромата и ванадата [109, 628, 1411];

д) экстракция железа, меди и других металлов в виде купферонатов [1234];

е) осаждение марганца в виде двуокиси смесью азотной и хлорноватой кислот [628, 1411];

ж) осаждение кобальта в виде $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ [209];

з) осаждение кобальта фенолтиогидантоиновой кислотой [548, 921, 1490] или тиогликолевой кислотой [921];

и) поглощение хлоридного комплекса кобальта на анионите [799, 1310, 1486, 1489];

к) разделение смеси элементов, содержащих кобальт, методом хроматографии на бумаге [1439];

л) экстракция роданида кобальта смесью гексилового спирта и диэтилового эфира [1501].

Нередко приходится определять сравнительно большие количества кобальта в сталях. Поэтому применяются наряду с фотометрическими и полярографическими методами определения также титриметрические и гравиметрические методы.

Ниже перечислены важнейшие методы определения кобальта в сталях и сплавах на железной основе.

Фотометрические методы: а) определение кобальта в виде роданидных соединений [200]; б) определение по оптической плотности экстракта антипирироданидного [1019], тетрафениларсонийроданидного [382, 1170, 1189] и трибутиламмонийроданидного [1530] комплексов кобальта; в) фотометрическое определение в виде хлоридного комплекса кобальта [266, 1310]; г) фотометрическое определение кобальта 1-нитрозо-2-нафтолом, 2-нитрозо-1-нафтолом [99, 108, 213, 573, 887, 888, 1439] или нитрозо-R-солью [816, 1201, 1094, 1318, 1461]; д) фотометрическое

определение в виде комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой [1322]. Предложены и другие методы, например, с применением биурета [788], изонитрозомалонилгуанидина [871].

Полярографические методы: а) полярографирование в растворе аммиака и хлорида аммония [88, 109, 1358, 1406]; б) полярографирование комплексов трехвалентного кобальта со щавелевой кислотой [935] или с комплексом II [1342, 1501]; в) полярографирование кобальта на фоне пиридина и хлоргидрата пиридина [993, 1036, 1209].

Титриметрические методы: а) потенциметрическое титрование феррицианидом калия [109, 265, 548, 570, 628, 921, 1411]; б) цериметрическое определение кобальта [1452]; в) комплексонометрическое титрование кобальта [1468]; г) иодометрическое титрование кобальта [1490]; д) амперометрическое титрование раствором 1-нитрозо-2-нафта [938, 1390].

Применяются также гравиметрические методы определения взвешиванием в виде Co_3O_4 , CoSO_4 или металлического кобальта после выделения электролизом. Широко используются спектральные методы определения кобальта [768].

Определение в сталях роданидным методом после отделения нитритом калия [200]. 1 г стали растворяют в соляной кислоте, окисляют азотной кислотой и удаляют последнюю выпариванием досуха два-три раза с соляной кислотой. Отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат нейтрализуют насыщенным раствором карбоната калия или щелочи и приливают 15 мл 80%-ной уксусной кислоты и 50 мл 50%-ного раствора нитрита калия. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором нитрита калия (или натрия), слегка подкисленным уксусной кислотой, и растворяют осадок на фильтре в несколько приемов в 20—25 мл горячей соляной кислоты (1:1), а затем промывают горячей водой, слегка подкисленной соляной кислотой. Далее раствор выпаривают досуха для удаления азотистой кислоты, сухой остаток растворяют в соляной кислоте и в аликвотной части раствора определяют кобальт роданидным методом.

Определение в сталях экстрагированием тетрафениларсонийроданида кобальта [382, 1170, 1189]. Навеску 0,5—1 г стали растворяют в соляной кислоте или в смеси соляной и азотной кислот. Одновременно проводят все последующие операции с холостой пробой, применяя одинаковые количества кислот и других реактивов. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают фильтр разбавленной соляной кислотой (2:100) и затем водой. Аликвотную часть раствора, содержащую 125—625 мкг Co, выпаривают досуха, растворяют остаток в нескольких каплях концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха для удаления большей части нитратов. Остаток растворяют в минимальном количестве разбавленной соляной

кислоты (1 : 1), разбавляют раствор водой приблизительно до объема 200 мл и нейтрализуют разбавленным раствором гидроксида аммония (1 : 1), оставляя раствор слегка кислым. Оптимальное рН раствора — 5,0—5,5. Прибавляют 3-4 капли свежеприготовленного 10%-ного раствора тиосульфата натрия, 10 мл 50%-ного раствора роданида аммония и 1,5 г фторида аммония. Далее прибавляют 15 капель 0,05 М раствора хлорида тетрафениларсония, 9 мл хлороформа и сильно взбалтывают 1 мин. Экстракцию повторяют еще дважды, применяя каждый раз по 5 мл хлороформа и по 5 капель раствора хлорида тетрафениларсония. Если в хлороформном растворе находятся капли воды, то прибавляют немного безводного сульфата меди. Далее разбавляют до метки хлороформом и измеряют оптическую плотность при 620 мкм.

Содержание кобальта устанавливают по калибровочному графику.

Было рекомендовано также [1019] определять кобальт в сталях, экстрагируя антипиринроданидный комплекс кобальта смесью (1 : 1) метилизобутилкетона и бензола. Получают окрашенный экстракт, характеризующийся максимумом светопоглощения при 625 мкм. Большую часть железа удаляют экстракцией бутилацетатом, а оставшуюся часть железа и ионы меди связывают щавелевой кислотой. Этот метод более чувствителен, чем метод определения кобальта нитрозо-R-солью или роданидом. Другой метод состоит в измерении оптической плотности экстракта трибутиламмонийгексароданокобальтиата [1530] и пригоден для определения кобальта в различных сталях, а также в хромоникелевых и цинковых сплавах и других объектах.

Фотометрическое определение кобальта в сталях в виде хлоридного комплекса [1310]. 1 г стали, содержащий меньше 0,1% кобальта, растворяют в небольшом количестве смеси концентрированных соляной и азотной кислот (3 : 1) и раствор выпаривают досуха. Удаляют нитраты выпариванием с концентрированной соляной кислотой и растворяют остаток в 50 мл 9 N раствора соляной кислоты. Полученный раствор пропускают через колонку, наполненную анионитом деацитит FF в хлоридной форме, со скоростью 3 мл/мин и промывают колонку 9 N раствором соляной кислоты. Таким путем отделяют кобальт от никеля, титана, ванадия, свинца, олова, меди, молибдена, хрома, марганца и селена. Поглощенный анионитом хлоридный комплекс кобальта извлекают далее из колонки 350 мл 4 N раствора соляной кислоты. Элюат выпаривают досуха, остаток растворяют в 5 мл концентрированной соляной кислоты и экстрагируют хлорид трехвалентного железа четыре-пять раз порциями по 5 мл амилацетата. Водный раствор выпаривают досуха и растворяют остаток в 5 мл 11 N соляной кислоты.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют в 1-см кювете при 660 и 685 мкм относительно 11 N раствора соляной кислоты. Если отношение величин оптической плотности растворов при 685 и 660 мкм меньше, чем 1,08, то это свидетельствует о том, что в растворе присутствуют мешающие элементы. В этом случае измеряют оптическую плотность раствора при 625 мкм, затем разбавляют его в два раза и снова измеряют оптическую плотность при 625 мкм. Истинную оптическую плотность вычисляют по формуле:

$$D_{625}(\text{ист.}) = D_{625}(\text{в конц. к-те}) - 2D_{625}(\text{в разб. к-те})$$

Фотометрический метод в виде хлоридного комплекса кобальта предложен также применять [266] для экспрессного определения кобальта в катализаторах синтеза углеводородов из водяного газа.

Фотометрическое определение кобальта в сталях 1-нитрозо-2-нафтолом [108]. 0,1 г стали растворяют в соляной кислоте, окисляют двухвалентное железо концентрированной азотной кислотой и раствор кипятят для удаления окислов азота. Стали с высоким содержанием хрома растворяют в 5 мл серной кислоты (1:4) и затем окисляют двухвалентное железо несколькими каплями концентрированной азотной кислоты. Вольфрам-содержащие стали растворяют в смеси серной и фосфорной кислот и окисляют железо азотной кислотой.

К аликвотной части раствора прибавляют 5 мл 20%-ного раствора тартрата натрия-калия, 5 мл 5%-ного раствора едкой щелочи и перемешивают. Затем приливают точно 8 мл 2%-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола в укушенной кислоте, спустя 2-3 мин. содержимое колбы разбавляют водой до метки и через 5-10 мин. измеряют оптическую плотность относительно раствора анализируемой стали такой же концентрации и со всеми реактивами, которые брались для определения, кроме 1-нитрозо-2-нафтола.

При измерении оптической плотности на фотоколориметре не мешают до 14% хрома, до 18% ванадия и до 1% никеля.

Для определения кобальта 1-нитрозо-2-нафтолом в высоколегированных сталях предложена также другая методика [1234].

Удаляют медь, железо, а также ванадий, молибден, титан, торий, цирконий экстракцией их купферонатов. Мешающее влияние никеля устраняют введением избытка метанольного раствора 1-нитрозо-2-нафтола (на каждые 3 мг Ni вводят 1 мл 1%-ного раствора реактива). Образец растворяют в смеси концентрированных соляной и азотной кислот. К аликвотной части раствора прибавляют до 2,5 мл 6%-ного раствора купферона на каждые 10 мг металлов, реагирующих с 1-нитрозо-2-нафтолом, и экстрагируют 30 мл хлороформа. К водному раствору прибавляют еще несколько капель раствора купферона и, в случае образования окрашенного осадка, добавляют еще 5 мл купферона и 10 мл хлороформа. Водную фазу выпаривают досуха, прибавляют к сухому

остатку 5 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной хлорной кислоты, упаривают до выделения паров хлорной кислоты, по охлаждении разбавляют водой до 10 мл (если раствор окрашен за счет присутствия бихромата или двуокиси марганца, то прибавляют кристаллический гидроксил-амин до обесцвечивания раствора), разбавляют водой до 20—30 мл, прибавляют 25 мл 2 N раствора ацетата натрия, вводят 1%-ный метанольный раствор 1-нитрозо-2-нафтола из расчета по 1 мл раствора на каждые 3 мг никеля, выдерживают 2 мин. и добавляют 20 мл 10 N раствора соляной кислоты. После растворения осадка прибавляют 20 мл бензола, встряхивают 30 сек., отделяют органическую фазу, промывают ее последовательно (по 10 мл) 10 N раствором соляной кислоты и водой, 1 N раствором едкого натра и снова водой и измеряют оптическую плотность при 530 мкм.

Об определении кобальта в сталях 1-нитрозо-2-нафтолом см. также [666, 1063, 1270, 1334].

Фотометрическое определение кобальта в сталях 2-нитрозо-1-нафтолом [1510]. Методика пригодна для определения до 0,001% кобальта в углеродистых и нержавеющей сталях. Образец растворяют в соляной и хлорной кислотах. Шестивалентный хром восстанавливают перекисью водорода. К аликвотной части полученного раствора, содержащей меньше 20 мкг Со, прибавляют 2 мл 50%-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствором гидроксида аммония по фенолфталеину, прибавляют 5 мл раствора 2-нитрозо-1-нафтола, выдерживают немного более 2 мин., прибавляют смесь (1:1) ацетилацетата и бутилацетата, взбалтывают 30 сек. и отбрасывают водный слой. Органический слой промывают последовательно соляной кислотой, раствором едкого натра и снова соляной кислотой, фильтруют через сухой фильтр и измеряют оптическую плотность. Определению кобальта не мешают до 5 мг никеля, 10 мг хрома, 1 мг ванадия, 5 мг молибдена и 0,25 мг меди.

Предложены также другие варианты определения, отличающиеся подготовкой раствора [887, 888] и тем, что измеряют оптическую плотность водных растворов комплекса. Железо маскируют аммиачным раствором цитрата аммония.

При определении кобальта в сталях можно [573] экстрагировать комплекс кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом хлороформом.

Описан [1439] метод идентификации различных марок сталей и количественного определения в них кобальта (также никеля и ванадия) методом хроматографии на бумаге. В качестве растворителя применяют смесь нормального бутанола с ацетоуксусным эфиром и концентрированной соляной кислотой в соотношении 37,5:37,5:25% соответственно. Количественное определение основано на измерении площади окрашенных нитрозо-нафтолатом кобальта колец и сравнении со стандартами.

Определение кобальта в сталях с использованием нитрозо-R-соли [816, 1461]. Сталь растворяют в смеси серной и фосфор-

ной кислот. Окисляют двухвалентное железо азотной кислотой, выпаривают до появления паров серной кислоты и остаток растворяют в воде. К аликвотной части раствора прибавляют 20—40 мл 50%-ного раствора ацетата натрия (до pH 6) и 10 мл 2%-ного раствора нитрозо-R-соли, кипятят 1—2 мин., прибавляют после охлаждения 10 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Для приготовления раствора сравнения к другой аликвотной части раствора прибавляют 20—40 мл 50%-ного раствора ацетата натрия и 10 мл концентрированной азотной кислоты, кипятят 1—2 мин. и только после этого добавляют 10 мл 2%-ного раствора нитрозо-R-соли, кипятят еще 1 мин. и после охлаждения разбавляют водой до 100 мл. Оптическую плотность растворов измеряют при 530 мкм.

Описанный выше способ приготовления раствора сравнения основан на том факте, что окрашенный комплекс кобальта с нитрозо-R-солью не образуется в сильноокислой среде; оптимальной средой для образования комплекса является нейтральный или слабокислый раствор.

Другие авторы рекомендуют [1153] маскировать железо пиррофосфатом натрия и разрушать окрашенные комплексы хрома, никеля, меди и другие с нитрозо-R-солью подкислением серной кислотой.

Фотометрическое определение кобальта в сплавах, содержащих никель, в виде этилендиаминтетраацетатного комплекса [1322]. К анализируемому сплаву прибавляют 1 мл раствора FeCl_2 и растворяют в смеси соляной и азотной кислот. Из солянокислого раствора осаждают железо и хром пиридином. К аликвотной части фильтрата прибавляют 5 мл 10%-ного раствора комплексона III и 3 мл перекиси водорода, нагревают до кипения, охлаждают, разбавляют водой до 50 мл и измеряют оптическую плотность раствора при 535 мкм. Раствором сравнения служит тот же фильтрат, проведенный через все стадии анализа, но не содержащий перекиси водорода. Этот способ пригоден для определения 10—20% Co.

Обзор фотометрических и других методов определения кобальта в сталях см. [841].

Полярографическое определение кобальта после отделения железа карбонатом бария [1013, 1358, 1406]. Этот метод применим при приблизительно равных количествах кобальта и никеля. Сталь растворяют в соляной кислоте, окисляют двухвалентное железо азотной кислотой, раствор выпаривают до суха и растворяют остаток в 1 мл 6 N раствора соляной кислоты. К полученному раствору прибавляют раствор хлорида аммония и взвесь карбоната бария, железо и хром осаждаются в виде гидроокисей. Далее прибавляют раствор желатины и полярографируют часть фильтрата или отстоявшегося

раствора. Волна никеля появляется при потенциале $-1,0$ в, а волна кобальта — при $-1,2$ в.

Способ пригоден для определения от 1 до 37% кобальта в сталях.

Предложен вариант этой методики для анализа хромо-никелево-кобальтовых сталей, отличающейся способом приготовления раствора для анализа [455].

Поляррографическое определение кобальта после осаждения железа пиридином [993]. Метод позволяет определять наряду с кобальтом также медь и никель. Сталь растворяют в концентрированной соляной кислоте, окисляют двухвалентное железо азотной кислотой и раствор выпаривают досуха. Остаток обрабатывают соляной кислотой и осаждают железо и хром пиридином с таким расчетом, чтобы рН раствора было около 5—5,5. Прибавляют раствор желатины, отбирают пипеткой аликвотную часть раствора над осадком и полярографируют. Волна кобальта появляется при потенциале $-1,07$ в, ей предшествуют волны меди при $-0,25$ в и никеля при $-0,78$ в.

Описан также вариант методики, пригодный для определения больших количеств кобальта в сталях и специальных сплавах [1209].

Поляррографирование пиридиновых растворов рекомендовано [1036] для определения кобальта в твердых магнетитовых сплавах.

В другой работе [1501] рекомендуется отделять кобальт от мешающих элементов экстрагированием его роданида смесью гексилового спирта и диэтилового эфира с последующей рекстракцией кобальта раствором гидроокиси аммония; железо и хром должны быть предварительно удалены. Определение кобальта в сплавах для постоянных магнитов см. [1235].

Поляррографирование трехвалентного кобальта в оксалатных растворах [935]. Ионы меди, никеля, железа, цинка восстанавливаются после кобальта и не мешают определению. Марганец, ванадий и хром восстанавливают до низших степеней окисления гидросиламином. После растворения навески прибавляют раствор едкого натра, 4 мл разбавленной (1:1) уксусной кислоты, 10 мл 2 М раствора ацетата аммония и 50 мл 2 М раствора оксалата калия и доводят объем раствора водой точно до 100 мл. К 75 мл этого раствора прибавляют 1 г двуокиси свинца (не содержащей марганца), взбалтывают 5 мин. и фильтруют.

Если ванадий, хром, марганец и церий отсутствуют, то к части фильтрата прибавляют раствор гуммиарабика или желатины, продувают через раствор азот и полярографируют; волна кобальта появляется в интервале от 0 до $-0,1$ в.

В присутствии ванадия, хрома, марганца или церия вносят в сухой электролизер 3 капли 5%-ного раствора гуммиарабика

или желатинны и 1 каплю 20%-ного раствора солянокислого гидросиламина на каждые 20 мг суммарного содержания марганца, хрома и церия или на каждые 6 мг ванадия и 0,5—1 каплю избытка. Во время фильтрования пропускают через электролизер азот, после чего полярографируют.

Полярографирование трехвалентного кобальта на фоне комплексона II [1342]. На этом фоне в слабощелочном растворе кобальт восстанавливается при потенциале — 0,25 в и его определению не мешают никель, марганец, медь и др. Железо отделяют пиридином.

Сплав растворяют обычным способом в соляной и азотной кислотах. Из солянокислого раствора осаждают железо пиридином, раствор фильтруют в сухую колбу, отбирают 25 мл фильтрата в коническую колбу емкостью 200 мл, прибавляют туда 50 мл 0,4 N раствора трехкалевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, прибавляют 0,5—1 г двуокиси свинца и взбалтывают 3—5 мин. Раствор декантируют в электролизер, пропускают через него ток водорода и полярографируют.

Содержание кобальта находят методом добавок. Аналогичная методика описана в работе [1501].

Определение кобальта в сплавах для изготовления магнитов см. [1036, 1235].

Потенциометрическое титрование Co раствором $K_3Fe(CN)_6$ при анализе сталей без отделения марганца [109, 628, 1411]. Навеску стали 0,5—1,0 г, содержащую 25—100 мг Co, растворяют в соляной и азотной кислотах и выпаривают с хлорной кислотой. При этом весь хром и ванадий окисляются до хромовой и ванадиевой кислот. Вместо хлорной кислоты можно взять серную кислоту, а хром окислять персульфатом аммония. Затем содержимое стакана разбавляют водой и полученный раствор прибавляют к смеси, содержащей 100 мл 50%-ного раствора цитрата аммония, 80 мл концентрированного аммиака и избыток 0,05 N раствора $K_3Fe(CN)_6$. После этого титруют избыток $K_3Fe(CN)_6$ потенциометрически стандартизированным 0,05 N раствором $CoSO_4$ или $Co(NO_3)_2$.

Потенциометрическое титрование Co раствором $K_3Fe(CN)_6$ при анализе сталей после отделения марганца [628, 1411]. Навеску стали, содержащую 25—100 мг Co, растворяют в разбавленной (1:1) азотной кислоте и выпаривают раствор до получения сиропообразного остатка. Прибавляют 100 мл азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и прибавляют 5 г $KClO_3$, выпаривают до объема около 25 мл и быстро охлаждают. Осадок двуокиси марганца отфильтровывают и промывают холодной разбавленной азотной кислотой (2:100). Фильтрат выпаривают до удаления большей части азотной кислоты, прибавляют 100 мл воды и нагревают до растворения остатка.

В полученном растворе определяют кобальт, как указано выше.

Потенциометрическое определение кобальта в высоколегированных сталях и магнитных сплавах после его выделения фенилтиогидантоиновой кислотой [548]. Навеску сплава обрабатывают, как обычно, раствором соляной кислоты и затем окисляют раствором азотной кислоты. Далее прибавляют 30 мл 50%-ного раствора лимонной кислоты и раствор гидроокиси аммония (1:1) до щелочной реакции по лакмусу и осаждают горячим раствором фенилтиогидантоиновой кислоты (2 г в 60 мл горячей 50%-ной смеси этанола с водой). Отфильтровывают осадок и обрабатывают его вместе с фильтром серной и азотной кислотами, выпаривая и вновь добавляя азотную кислоту до разложения органических веществ. Затем разбавляют раствор до 60 мл и нейтрализуют избыток кислоты раствором гидроокиси аммония. Далее готовят цитратно-сульфатный раствор: 500 г лимонной кислоты и 400 г сульфата аммония прибавляют к небольшому количеству воды, приливают 1575 мл раствора гидроокиси аммония (пл. 0,88), охлаждают и разбавляют водой до 2,5 л. К 200 мл этого цитратно-серноокислого раствора приливают анализируемый раствор, 0,05 N раствор феррицианида калия и оттитровывают избыток последнего потенциометрически стандартным 0,05 N раствором сульфата или нитрата кобальта.

Потенциометрическое определение кобальта в стали после осаждения фенилтиогидантоиновой и тиогликолевой кислотами [921]. Методика рекомендована для определения кобальта в жаропрочных сплавах, содержащих алюминий, углерод, хром, медь, железо, марганец, молибден, никель, ниобий, фосфор, серу, тантал, титан, вольфрам, ванадий и цирконий. Она основана на избирательном осаждении кобальта тиогликолевой и фенилтиогидантоиновой кислотами и последующем титровании кобальта феррицианидом калия в присутствии этилендиамина. 0,05—0,3 г стали, содержащей от 6 до 50 мг Co, растворяют в смеси соляной и азотной кислот (3:1), прибавляют 5 мл 85%-ного раствора фосфорной кислоты, 20 мл серной кислоты (1:1) и 5 мл 70%-ной хлорной кислоты и выпаривают большую часть последней. Остаток растворяют в воде, прибавляют 10 г цитрата аммония и концентрированный раствор гидроокиси аммония до pH 8 и сверх того еще 10 мл и разбавляют водой до 250 мл. При высоком содержании железа прибавляют 4 мл тиогликолевой кислоты (при низком содержании железа этого делать не нужно), далее бумажную массу и вводят при перемешивании 35 мл раствора фенилтиогидантоиновой кислоты (4 г реагента на 100 мл этанола). Раствор кипятят 5 мин., перемешивают до коагуляции осадка и добавляют еще 5 мл раствора фенилтиогидантоиновой кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают

горячим раствором цитрата аммония, переносят вместе с фильтром в колбу и разрушают органические вещества нагреванием с 35 мл азотной кислоты и 12 мл 70%-ной хлорной кислоты. Полученный раствор вливают в смесь, содержащую 100 мл буферного раствора (750 г лимонной кислоты и 1 л концентрированного раствора гидроксида аммония на 1 л воды), 80 мл раствора гидроксида аммония и избыток 0,05 N раствора $K_3Fe(CN)_6$, и потенциметрически титруют избыток последнего 0,05 N рабочим раствором нитрата кобальта.

Если сплав содержит большое количество углерода, то после разложения образца смесью соляной и азотной кислот вводят 15 мл 70%-ного раствора хлорной кислоты и выпаривают до появления паров последней. Раствор охлаждают, прибавляют 50 мл воды, кипятят и отфильтровывают остаток. Последний сжигают в платиновом тигле, далее сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в растворе серной кислоты, раствор фильтруют и анализируют, как указано выше.

Потенциметрический способ титрования кобальта в сталях проверялся в работе [750].

Комплексометрическое титрование кобальта в ферритах [1452]. Кобальт отделяют на анионите. Аналогично разделяют также никель, кобальт и цинк. 1 г пробы растворяют в 9 N растворе соляной кислоты и окисляют двухвалентное железо перегидролем. Полученный раствор вводят в колонку диаметром 1 мм и длиной 50 см, заполненную 28 г анионита. Далее вымывают из колонки никель, пропуская через нее 80 мл 9 N раствора соляной кислоты. После отделения никеля пропускают через колонку 75 мл 4 N раствора соляной кислоты, что приводит к полному удалению из колонки кобальта. Содержащую кобальт фракцию раствора упаривают до объема 5—10 мл, прибавляют избыток раствора комплексона III, 10 мл ацетатной буферной смеси с рН 4,8 и оттитровывают непрореагировавший комплексон III стандартным раствором сульфата меди в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола.

Цериметрическое определение кобальта в сталях [1452]. Способ состоит в окислении двухвалентного кобальта до трехвалентного в присутствии 1,10-фенантролина раствором хлорного железа и титровании образовавшегося при реакции фенантролината двухвалентного железа раствором сульфата четырехвалентного церия. Навеску стали 0,1—1 г (при содержании кобальта от 1 до 40%) растворяют в смеси HCl и HNO₃, раствор концентрируют выпариванием, охлаждают, разбавляют водой и отфильтровывают осадок вольфрамовой кислоты. Аликвотную часть фильтрата нейтрализуют раствором едкого натра до рН 2—4, прибавляют 20 мл раствора 1,10-фенантролина, предварительно подкисленного соляной кислотой до рН 3, и через 15 мин. прибавляют 50 мл 9 N раствора серной кислоты

и разбавляют водой до 200 мл. Приготовленный раствор титруют потенциометрически 0,05—0,1 N раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Небольшие количества кобальта можно титровать визуально: окраска раствора изменяется в точке эквивалентности от оранжево-красной в чисто-синюю. Не мешают катионы свинца, алюминия, бериллия, церия, марганца, титана, тория, циркония, щелочных и редкоземельных элементов. В присутствии никеля, меди, цинка, кадмия, серебра, ртути, вольфрама, молибдена и ванадия, образующих комплексы с 1,10-фенантролином, необходимо прибавлять избыток последнего. Мешают сильные окислители и восстановители, а также большие количества трехвалентного железа.

Иодометрическое определение кобальта в сталях [1490]. Сталь растворяют в смеси соляной, фосфорной и азотной кислот, вводят 7 г лимонной кислоты и приливают концентрированный раствор гидроокиси аммония в избытке. Кобальт осаждают фенилтиогидантоиновой кислотой, осадок озоляют, сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют плав в воде, нейтрализуют раствор и прибавляют перборат натрия и едкий натр. Раствор кипятят 10 мин. в колбе, снабженной притертой пробкой, и охлаждают, пропуская через раствор CO_2 для удаления воздуха. Затем прибавляют 2 г иодида калия, подкисляют раствор 100 мл 20%-ной серной кислоты и титруют выделившийся иод 0,25 N раствором тиосульфата натрия.

Амперометрическое определение кобальта в сталях титрованием раствором 1-нитрозо-2-нафтола [938, 1390]. Методика разработана для определения кобальта в сталях, содержащих вольфрам, ванадий и молибден. Сталь растворяют в соляной кислоте, прибавляют 2 г KClO_3 и раствор нагревают до полного окисления двухвалентного железа и осаждения вольфрамовой кислоты. Железо и другие тяжелые металлы осаждают суспензией окиси цинка. Аликвотную часть фильтрата нейтрализуют уксусной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют 2 мл 1 M раствора уксусной кислоты и 2 мл раствора ацетата натрия и титруют амперометрически 0,05 N раствором 1-нитрозо-2-нафтола (0,9 г реактива в 100 мл 60%-ной уксусной кислоты) при потенциале $-0,6$ в. Погрешность метода меньше 1,5%. Никель мешает определению, однако при содержании кобальта от 3 до 6% ошибкой можно пренебречь. Мешают также нитраты. Вместо окиси цинка можно брать взвесь карбоната бария.

Определение кобальта в сталях и чугунах гравиметрическими методами [109]. Сталь или чугун растворяют в концентрированной соляной кислоте и окисляют двухвалентное железо 2—3 мл азотной кислоты. Железо и другие металлы осаждают суспензией окиси цинка. К фильтрату и промывным водам

прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривают до половины первоначального объема.

Осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте. Фильтрат с промывными водами присоединяют к первому фильтрату. Из объединенного солянокислого раствора осаждают кобальт свежеприготовленным 2%-ным уксуснокислым раствором 1-нитрозо-2-нафтола. Осадок вместе с фильтром засыпают сверху тонким слоем оксалата аммония, и фильтр сжигают в фарфоровом тигле. Осадок прокаливают при 750—850° С, и взвешивают Co_3O_4 .

При высоком содержании никеля прокаленный осадок Co_3O_4 растворяют в соляной кислоте или сплавляют с бисульфатом калия, раствор разбавляют водой и снова осаждают кобальт 1-нитрозо-2-нафтолом.

Взвешивание в виде металлического кобальта. Полученную после прокаливания осадка нитрозо-нафтолата кобальта закись-окись кобальта прокаливают 20—30 мин. в токе водорода и взвешивают полученный металл.

Взвешивание в виде сульфата кобальта. Осадок закиси-окси кобальта в тигле смачивают концентрированной азотной кислотой (около 2 мл), затем прибавляют 0,3—1 мл серной кислоты (1:1), осторожно нагревают до удаления всей серной кислоты и прокаливают несколько минут при температуре около 500° С (темно-красное каление). Тигель охлаждают, смачивают содержимое 1—2 каплями воды, снова осторожно выпаривают и прокаливают до удаления последних следов свободной серной кислоты и взвешивают CoSO_4 .

Взвешивание в виде металлического кобальта после выделения электролизом. Осадок Co_3O_4 растворяют в концентрированной соляной кислоте или сплавляют с бисульфатом калия, переводят раствор (или плав) из тигля в стакан емкостью 150 мл, добавляют 5 мл серной кислоты, упаривают до появления белых паров, разбавляют водой, нейтрализуют гидроокисью аммония, прибавляют 2,5 г сульфата аммония и еще 30 мл 25%-ного раствора гидроокиси аммония, нагревают раствор до 80° С и подвергают его электролизу. Объем раствора должен быть около 100 мл, ток — 2 а, напряжение — 2,2—3 в.

Определение кобальта методом изотопного разбавления [1250]. Методика разработана для определения небольших количеств кобальта в сталях и никелевых сплавах. Сталь или никелевый сплав растворяют, как обычно, в азотной и соляной кислотах, прибавляют к полученному раствору соль Co^{60} с известной удельной активностью и при высоком содержании железа экстрагируют его диэтиловым эфиром в виде хлорида. Из раствора осаждают щелочью гидроокись кобальта, чем достигают отделение от хромата. Осадок растворяют в уксусной кислоте. При этом марганец остается в осадке в форме MnO_2 .

Из уксуснокислого раствора осаждают кобальт в виде $K_3Co(NO_2)_6$. Осадок промывают раствором нитрата калия, растворяют в горячей серной кислоте (1:9) и осаждают кобальт на платиновом аноде электролизом в виде гидроокиси трехвалентного кобальта. Анод по окончании электролиза высушивают, взвешивают и измеряют активность осадка по γ -лучам, поглощая β -лучи алюминиевой фольгой. Количество кобальта находят по калибровочному графику. Продолжительность определения — 30 мин., максимальная абсолютная ошибка — 0,02%.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Разработаны методы определения кобальта в металлических никеле [88, 109, 584, 775, 957, 1002, 1082, 1188, 1200, 1417, 1518], натрии [1321, 1458], меди [686], магнии [343, 830], алюминии [1395], цирконии и титане [343, 927, 1071, 1081, 1445, 1499], свинце [186], висмуте [233], уране [1387], теллурите [73], победите [357], в сплавах кобальт — платина [1488], хром — кобальт [96], вольфрам — кобальт [520], в карбидах вольфрама и титана [1208] и других объектах [227].

Предварительная подготовка образца к анализу в большинстве случаев не вызывает затруднений. Пробу обычно растворяют в азотной или соляной кислоте или в смеси этих кислот. Металлический натрий растворяют в воде, алюминий — в растворе едкой щелочи. Для растворения циркония и его сплавов применяют смесь царской водки или серной кислоты с фтороводородной кислотой.

Методы отделения кобальта от мешающих элементов (или наоборот) перед заключительным определением здесь менее многочисленны, чем при анализе руд и сплавов кобальта на железной основе. Обычно кобальту сопутствует в значительных количествах только какой-либо один элемент, составляющий основу сплава; содержание других элементов невелико. Так, при определении кобальта в никеле или в сплавах с высоким содержанием последнего применяют следующие методы предварительного отделения или маскирования посторонних элементов. Железо экстрагируют в виде хлорида изопропиловым эфиром [1188], осаждают окисью цинка [109] или маскируют цитратом аммония [1417]. Медь связывают тиомочевинной [1417]. Для отделения кобальта от большей части никеля пользуются экстракцией роданидных [775], антипирин-[1518] или диантипирилметанроданидных [88] комплексов кобальта, осаждением диэтилдитиокарбамината [1200] или 1-нитрозо-2-нафтолата кобальта, поглощением хлоридного комплекса кобальта анионом [1082]. В одной из работ рекомендовано [1002] перед

фотометрическим определением кобальта отделять никель осаждением его в виде гексааминперхлората никеля.

При анализе металлической меди или медных сплавов медь обычно отделяют электролизом [686]. Для отделения кобальта от основной массы магния рекомендовано [830] соосаждать гидроокись кобальта вместе с гидроокисью алюминия. При анализе металлического циркония и его сплавов кобальт концентрируют осаждением в виде этилксантогената, диэтилдитиокарбамината [343] или пирролидиндитиокарбамината [927] или извлекают дитизоном [927]. Описано также выделение кобальта электролизом на ртутном катоде [1081] и поглощением на колонке с анионитом [1445]. Для отделения от большей части висмута кобальт экстрагируют в виде комплекса с 1-нитрозо-2-нафтолом [233], а при анализе металлического урана извлекают диэтилдитиокарбаминат кобальта четыреххлористым углеродом [1387]. При анализе титановых сплавов титан осаждают гидролитически [1071].

Кобальт в чистых металлах обычно определяют фотометрически. Описано определение кобальта в виде роданидного [775], антипиринроданидного [1518] комплексов, комплексов кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом [1188, 1321, 1401], нитрозо-R-солью [88, 204, 205, 233, 316, 343, 1081, 1082, 1387, 1445, 1499], комплексом III [1200] и монометиловым эфиром *o*-нитрорезорцина [1417]. Полярнографический метод используется реже. Обычно кобальт полярнографируют на фоне буферных аммиачных [957] или пиридиновых [1071] растворов. При определении кобальта в меди также полярнографируют в растворе фторида натрия [686]. Полярнографическое определение примесей других металлов в металлическом кобальте см. [263, 826].

Титриметрические и гравиметрические методы определения кобальта при анализе цветных металлов применяются редко.

Наибольшее число работ посвящено определению кобальта в металлическом никеле и его сплавах.

Определение кобальта в никеле и его сплавах. *Фотометрическое определение следов кобальта в металлическом никеле и его сплавах с железом 2-нитрозо-1-нафтолом* [1188]. Металл растворяют в смеси соляной и азотной кислот, раствор выпаривают досуха и растворяют остаток в соляной кислоте. Из этого раствора, 6—8 *N* по соляной кислоте, экстрагируют хлорид железа изопропиловым эфиром. К водной фазе прибавляют смесь азотной и серной кислот и выпаривают до появления белых паров. Остаток растворяют в смеси 5 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл воды. К аликвотной части раствора прибавляют 1 мл 50%-ного раствора ацетата натрия и 50 мл раствора реагента. Последний готовят следующим образом. Смешивают 30 мл слабощелочного 50%-ного раствора трехзамещенного цитрата натрия с 50 мл ледяной

уксусной кислоты и 10 мл 1%-ного уксуснокислого раствора 2-нитрозо-1-нафтола и прибавляют 100 мл воды. Смесь нагревают до 85—90°С, через несколько часов фильтруют и разбавляют водой до 500 мл. Анализируемый раствор после прибавления 50 мл реактива экстрагируют 25 мл толуола. Избыток 2-нитрозо-1-нафтола удаляют из органического слоя промыванием разбавленным раствором смеси уксусной и лимонной кислот, далее 1%-ным раствором уксусной кислоты и, наконец, тремя порциями по 20 мл 2 N раствора гидроокиси натрия. Далее измеряют оптическую плотность толуольного экстракта относительно толуола.

Определение кобальта с использованием 1-нитрозо-2-нафтола см. [985].

Фотометрическое определение кобальта в никеле высокой чистоты нитрозо-R-солью после отделения никеля в виде гексаминоперхлората [1002]. Образец растворяют в 5 мл азотной кислоты (1:1), и раствор кипятят для удаления окислов азота. Далее прибавляют 15 мл воды и 5 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты, нагревают раствор до кипения, приливают 2 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, перемешивают и приливают 20 мл раствора гидроокиси аммония. Через 30 сек. прибавляют 10 мл раствора хлорной кислоты (1:2) и охлаждают до 20—25°С.

Осадок $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$ отфильтровывают, а фильтрат кипятят с 2—3 кристалликами карбида кремния, пока объем раствора не уменьшится приблизительно до 25 мл. Раствор охлаждают, прибавляют 3 г гранулированного едкого натра и 2 капли фтористоводородной кислоты и кипятят до исчезновения запаха аммиака. Раствор нейтрализуют азотной кислотой по бумаге конго, прибавляют ацетатный буферный раствор с рН около 5 и 2 мл 1%-ного раствора нитрозо-R-соли, нагревают до кипения и оставляют при этой температуре на 1 мин. Далее прибавляют 5 мл азотной кислоты (1:2), нагревают до кипения и охлаждают до 25°С. Измеряют оптическую плотность раствора при 515 мкм. Содержание кобальта находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение кобальта в никеле и его сплавах с железом нитрозо-R-солью после отделения кобальта 1-нитрозо-2-нафтолом [584]. Метод был проверен на сплавах, содержащих от 95 до 20% никеля или 1,5—77% железа. Сплав растворяют в смеси соляной, азотной и фтористоводородной кислот и выпаривают раствор досуха. К аликвотной части солянокислого фильтрата, содержащей от 0,5 до 1,5 мг кобальта, прибавляют 10 мл соляной кислоты (1:2) и 20 мл раствора цитрата аммония (смесь 250 г лимонной кислоты с 50 мл воды нейтрализуют прибавлением 250 мл раствора гидроокиси аммония) и доводят раствор водой до объема 1000 мл. рН этого

раствора должно быть в границах от 3,5 до 4. К горячему раствору прибавляют 25 мл щелочного раствора 1-нитрозо-2-нафтола и оставляют его на 2 часа. Нитрозо-нафтолат кобальта экстрагируют хлороформом, экстракты промывают водой, фильтруют через сухой фильтр и выпаривают досуха. Органическое вещество сухого остатка разлагают выпариванием со смесью серной и хлорной кислот и в аликвотной части раствора, содержащей не более 0,12 мг кобальта, определяют кобальт фотометрически нитрозо-R-солью, как обычно, измеряя оптическую плотность при 525 мкм.

Бесстружковый метод определения кобальта в никеле марок Н-3 и Н-4 нитрозо-R-солью [204, 205]. В лунки стандартного и анализируемого образцов помещают по 3 капли смеси HCl и HNO_3 , полученные растворы переносят в пробирки, кипятят до удаления окислов азота, охлаждают и определяют кобальт нитрозо-R-солью. Продолжительность — 25 мин. Метод удовлетворяет требованиям маркировочного анализа.

Аналогичный метод с использованием нитрозо-R-соли описан также [316] для определения кобальта в анодном никеле и фанштейне, содержащем до 75% никеля. Определение проводится без удаления мешающих элементов непосредственно в растворе пробы.

Фотометрическое определение кобальта в никеле нитрозо-R-солью после разделения кобальта и никеля анионитом [1082]. Солянокислый анализируемый раствор пробы пропускают через колонку с амберлитом IRA 400. При этом кобальт задерживается в колонке, а никель проходит в фильтрат. Кобальт вымывают из колонки раствором соляной кислоты и заканчивают определение кобальта нитрозо-R-солью.

Определение кобальта в никеле высокой чистоты нитрозо-R-солью после отделения в виде диантипирилметанроданидного комплекса [88]. Никель растворяют в азотной кислоте, прибавляют серную кислоту и нагревают до появления белых паров. Остаток растворяют в 100—150 мл воды, прибавляют 10 мл серной кислоты (1:1), 15 мл 20%-ного раствора роданида аммония и 25 мл 2%-ного раствора диантипирилметана в 0,5 N растворе соляной кислоты и перемешивают 1 час. Осадок диантипирилметанроданидного комплекса кобальта вместе с продуктом взаимодействия диантипирилметана с роданидом аммония отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором роданида аммония и обрабатывают осадок вместе с фильтром смесью азотной и серной кислот до полного разрушения органического вещества. Раствор выпаривают досуха, образовавшиеся сульфаты растворяют в воде и в аликвотной части полученного раствора определяют кобальт фотометрически нитрозо-R-солью [359]. Описанным способом можно определить до 0,0001% Co.

Описан аналогичный метод определения кобальта после экстрагирования последнего в виде антипирироданидного комплекса [1518]. Предложено также экстрагировать роданидный комплекс кобальта (вместе с роданидом железа) метилизобутилкетонем [775], отделяя таким способом эти элементы от преобладающего количества никеля. Далее кобальт определяют непосредственно измерением оптической плотности экстракта при 630 мкк. Метод пригоден при содержании кобальта более 0,01 %.

Фотометрическое определение кобальта в никеле и его солях комплексонам [1200]. Ионы кальция количественно вытесняют ионы кобальта из комплексоната, в то время как не вытесняется никель. К раствору металлического никеля, соли никеля или никелевой руды прибавляют определенное количество 5%-ного раствора комплексона III и раствор гидроокиси аммония до щелочной реакции. Затем прибавляют 0,1 М раствор нитрата кальция, 2 мл 2%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и нагревают до кипения, так как при комнатной температуре ионы кобальта вытесняются неполностью. Диэтилдитиокарбаминат кобальта с примесью диэтилдитиокарбамината никеля экстрагируют двумя порциями (15 и 10 мл) этилацетата, раствор промывают сначала небольшим количеством воды, затем водой с добавкой 1 мл 2%-ного раствора $HgCl_2$ (для разрушения комплекса никеля, а также комплексов железа и марганца). Оптическую плотность раствора измеряют при 425 мкк.

Фотометрический метод определения кобальта в никеле посредством монометилового эфира о-нитрорезорцина [1417]. Влияние железа устраняют прибавлением цитрата натрия, а меди — тиомочевинной. Оптическую плотность раствора комплекса кобальта в четыреххлористом углероде измеряют при 400 мкк.

Полярграфическое определение кобальта в никеле [957]. Навеску никеля сплавляют с перекисью натрия, и плав растворяют в воде. Аликвотную часть фильтрата подкисляют соляной кислотой, прибавляют 5 г хлорида аммония, 40 мл концентрированного раствора гидроокиси аммония, 3 г сульфита натрия, 5 мл 0,5%-ного раствора желатинны и полярографируют, определяя кобальт методом стандартных добавок.

Определение кобальта в никеле гравиметрическим методом в виде Co_3O_4 после осаждения 1-нитрозо-2-нафтолом [109]. Навеску никеля растворяют в азотной кислоте, раствор дважды выпаривают с соляной кислотой досуха. К солянокислому раствору прибавляют окись цинка, пока не прекратится выпадение осадка. Осадок отфильтровывают через сухой фильтр и в аликвотной части фильтрата осаждают кобальт 2%-ным уксуснокислым раствором 1-нитрозо-2-нафтола. Осадок отфильтровывают, промывают холодным 5%-ным раствором соляной кислоты

и горячей водой, помещают вместе с фильтром во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, осторожно высушивают и обугливают (без воспламенения), затем прокаливают при 800—850°С в электрическом муфеле. Для отделения кобальта от никеля полученный осадок сплавляют с 1,5—2 г бисульфата калия, плав растворяют в 5%-ной соляной кислоте и вторично осаждают кобальт 1-нитрозо-2-нафтолом, как описано выше. Осадок промывают, прокаливают и взвешивают Co_3O_4 .

Определение кобальта в металлическом натрии [1321]. Методика разработана для анализа металлического натрия, применяемого как охладитель в ядерных реакторах. Кобальт определяют фотометрически с использованием 2-нитрозо-1-нафтола. 10 г натрия растворяют в воде в токе азота. Образовавшийся раствор едкого натра нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора цитрата аммония и вводят боратный раствор до рН 6,5. Кобальт осаждают щелочным 0,01%-ным раствором 2-нитрозо-1-нафтола и экстрагируют осадок четыреххлористым углеродом. Неводный слой промывают смесью растворов едкого натра и цианида калия для удаления мешающих веществ и избытка реагента. Слой четыреххлористого углерода встряхивают с раствором хлорида натрия (для удаления едкого натра), фильтруют через вату, разбавляют четыреххлористым углеродом до определенного объема и измеряют оптическую плотность при 535 мкм относительно четыреххлористого углерода. Параллельно проводят контрольный опыт и результаты его используют для введения поправки на реактивы. Описанным методом можно определять кобальт в металлическом натрии в концентрациях до 0,01 части на 1 миллион. Присутствие лития, калия, натрия, железа, меди и никеля не мешает.

Другой метод [1458] основан на измерении оптической плотности фенантролинового комплекса двухвалентного железа, образующегося при восстановлении комплекса трехвалентного железа ионами двухвалентного кобальта.

Определение кобальта в металлической меди. Описана следующая методика полярографического определения кобальта (также и марганца) в металлической меди [686]. 10—30 г рафинированной или черновой меди растворяют в азотной кислоте и осаждают ионы свинца серной кислотой. Фильтрат подвергают электролизу с платиновыми электродами при катодном потенциале $-0,51$ в по отношению к ртутно-серноокислому стандартному электроду в 1 *N* растворе серной кислоты. Раствор упаривают досуха, прибавляют к остатку фильтр с сульфатом свинца, выжигают бумагу в муфеле при возможно более низкой температуре, прокаливают 10 мин. при 400°С, охлаждают, приливают 10 мл 0,1 *M* раствора фторида натрия, содержащего

0,05% желатины, и нагревают до растворения остатка. Раствор полярографируют, причем получают отдельные волны меди, никеля, кобальта и марганца.

Кобальт в медных сплавах можно также определить спектрофотометрически [992] после удаления меди электролизом. 0,2 г сплава растворяют в азотной кислоте и отфильтровывают метаоловянную кислоту. Далее отделяют медь электролизом и удаляют азотную кислоту выпариванием с соляной кислотой. Остаток растворяют в 20 мл раствора соляной кислоты (пл. 1,175) и измеряют оптическую плотность раствора хлоридного комплекса кобальта. Мешают хром, никель и большие количества цинка.

Кобальт в меди можно определять также при помощи 1-нитрозо-2-нафтола [985].

Определение кобальта в магнии [830]. Сначала кобальт выделяют соосаждением с гидроокисью алюминия. Навеску магния растворяют в соляной кислоте и прибавляют раствор хлорида алюминия (5 мг Al). Раствор нейтрализуют раствором едкого натра по метиловому красному, затем прибавляют избыток щелочи до появления осадка, и устанавливают рН 8,4—8,6 по тимоловому синему (внешний индикатор). Осадок отфильтровывают и растворяют в горячей соляной кислоте (1:1). Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в растворе лимонной кислоты и определяют кобальт нитрозо-R-солью обычным способом и измеряют оптическую плотность при 532 мкм. Метод позволяет определить ≤ 6 мкг кобальта в присутствии 10 мкг алюминия, 2 мг железа, 2 мг меди, 1 мг свинца и 0,1 мг никеля с ошибкой $\pm 0,1$ мкг кобальта.

Определение кобальта в алюминии [1401]. Навеску растворяют в растворе едкого натра, затем нейтрализуют раствором соляной кислотой, вводят лимонную кислоту и устанавливают рН раствора равным 5. После этого прибавляют уксуснокислый раствор 1-нитрозо-2-нафтола, кипятят 5 мин., охлаждают до комнатной температуры, вводят бензол и встряхивают 2 мин. Органический слой промывают разбавленными растворами соляной кислоты и едкого натра и измеряют его оптическую плотность при 410 мкм. Аналогично можно определить кобальт с помощью 1-нитрозо-2-нафтола с тем отличием, что рН раствора при осаждении устанавливают равным 8, а светопоглощение измеряют при 365 мкм. Определению 10 мкг кобальта посредством 1-нитрозо-2-нафтола не мешают ванадий, цирконий, кадмий, мышьяк, сурьма, олово, висмут, серебро, литий, бериллий, ртуть, бор и фосфор, если количество каждого из этих элементов не превышает 1 мг, железо (3 мг), марганец и хром (по 5 мг), никель (10 мг), магний и цинк (20 мг) и медь (100 мг). О других методах определения кобальта в алюминии и его сплавах 1-нитрозо-2-нафтолом см. [453, 1422].

Определение кобальта в цирконии и его сплавах. *Определение кобальта после отделения на анионите* [1445]. Навеску 100 мг циркония растворяют в 20 мл смеси соляной и азотной кислот с добавлением 10 капель фтористоводородной кислоты (1:5). К раствору прибавляют для связывания ионов фтора 0,1 г хлорида алюминия и выпаривают большую часть раствора. К остатку добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, упаривают раствор почти досуха и добавляют 20 мл 9 N раствора соляной кислоты. Раствор переносят в хроматографическую колонку, наполненную ионообменной смолой дауэкс 1-X8 (высота слоя 12 см, диаметр колонки 6 мм). На анионите поглощаются при этом хлоридные комплексы кобальта совместно с соответствующими соединениями железа, меди и цинка. Кобальт извлекают из колонки 25 мл 4 N раствора соляной кислоты. Для очистки элюата от следов смолы прибавляют к нему 2,5 г цитрата натрия, нейтрализуют раствором едкого натра до pH 8,2 и извлекают кобальт эфирным раствором дитизона. Экстракты выпаривают с азотной кислотой и разлагают органическое вещество, нагревая остаток с концентрированной хлорной кислотой до полного обесцвечивания. Затем раствор трижды выпаривают досуха с раствором хлорида натрия, концентрированной соляной кислоты и, наконец, воды. Остаток чисто-белого цвета растворяют в воде и определяют кобальт спектрофотометрически нитрозо-R-солью. Этим методом 0,0003% кобальта можно определить с ошибкой $\pm 4\%$. Продолжительность определения сокращается, если вести определение с радиоактивным контролем Co^{60} ; в этом случае экстракция дитизоном не нужна. При обработке колонки 4 N раствором соляной кислоты элюат собирают последовательно фракциями по 2 мл, измеряя активность каждой фракции. Для определения кобальта отбирают фракцию, содержащую большую часть кобальта. После выпаривания с соляной кислотой остаток растворяют в 2 мл воды и определяют кобальт спектрофотометрически.

Определение кобальта после отделения диэтилдитиокарбаминатом или его производными. Один из методов состоит в следующем [927]. 1 г циркония растворяют в 10 мл серной кислоты (1:1) с добавлением фтористоводородной кислоты (1:1). Избыток фтористоводородной кислоты удаляют выпариванием и растворяют остаток в соляной кислоте. К полученному раствору добавляют 20 мл 25%-ного раствора тартрата аммония, устанавливают pH около 3 и экстрагируют несколько раз смесью раствора пирролидиндитиокарбамината аммония и хлороформного раствора дитизона до тех пор, пока окраска органического слоя не будет оставаться зеленой. Затем к водному слою прибавляют 6 N раствор гидроксида аммония до pH 5,0 и повторяют ту же обработку, что и при pH 3, затем прибавляют 15 мл 25%-ного раствора тартрата аммония и экстрагируют таким же образом

сначала при рН 7,0, а затем при рН 9,0. Все экстракты объединяют, отгоняют хлороформ, прибавляют 0,1-ный раствор нитрата калия (спектрографический буфер), выпаривают и озоляют. Остаток растворяют в смеси HCl и HNO_3 и определяют извлеченные примеси спектральным методом. Методика разработана для определения следов не только кобальта, но и других элементов в цирконии и его соединениях (всего 26 элементов) и поэтому включает многократную экстракцию при различных значениях рН водной фазы.

Концентрирование следов кобальта при его определении в цирконии и циркалое осуществляется экстракцией в форме диэтилдитиокарбамината или этилксантогената кобальта [343]; определение кобальта заканчивают фотометрическим методом с использованием нитрозо- R -соли.

Для определения кобальта в циркалое [343] растворяют его навеску в фтористоводородной кислоте, прибавляют насыщенный раствор борной кислоты, 5 мл 40%-ного раствора цитрата аммония, 5 мл ледяной уксусной кислоты, 25 мл 5%-ного раствора этилксантогената калия и экстрагируют пять раз порциями хлороформа по 10 мл. Экстракты объединяют, выпаривают досуха, прибавляют 4 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают. Эту операцию повторяют еще два раза. Остаток растворяют в 2 мл концентрированной соляной кислоты, раствор разбавляют до объема 40 мл, вводят 5 мл 40%-ного раствора цитрата аммония, устанавливают рН 8 и определяют кобальт нитрозо- R -солью.

Аналогично определяют кобальт в цирконии. Определение кобальта в цирконии (и в титане) с использованием нитрозо- R -соли см. также [1499].

Определение кобальта после концентрирования электролизом на ртутном катоде [1081]. Сернокислый анализируемый раствор циркония (или титана) подвергают электролизу с ртутным катодом током 2 а и плотности 0,5 а/см². Ртуть высушивают и дистиллируют в токе азота при 350° С. В остатке определяют кобальт нитрозо- R -солью. Опыты, проведенные с радиоактивным Co^{60} , показали, что в описанных условиях кобальт осаждается практически полностью.

Определение кобальта в титане и титановых сплавах. Сводка методик определения примеси кобальта и примесей других элементов (всего 28 элементов) приведена в работе [1420]. Для полярографического определения кобальта (также меди, никеля, марганца и хрома) в титановых сплавах [1071] навеску материала разлагают смесью растворов фтористоводородной и хлорной кислот и удаляют основную массу титана гидролитически, выпаривая раствор почти досуха. Оставшийся в растворе титан удаляют осаждением пиридином, а хромат — осаждением раствором хлорида бария. Далее полярографируют ко-

бальт (также никель и марганец) на фоне 0,5 М раствора пиридина-хлористого пиридиния при рН 5—5,5. Потенциал полуволны кобальта на этом фоне равен —1,06 в; медь и никель восстанавливаются при потенциалах —0,25 и —0,78 в соответственно.

Определение кобальта в металлическом свинце [186]. Выделяют большую часть свинца осаждением раствором серной кислоты. Затем из фильтрата выделяют кобальт осаждением 1-нитрозо-2-нафтолом и заканчивают определение любым методом.

Определение кобальта в висмуте [233]. Кобальт отделяют от висмута 1-нитрозо-2-нафтолом и определяют фотометрически нитрозо-R-солью. Висмут маскируют переводением его в цитратный комплекс. 1 г металла растворяют в азотной кислоте, к раствору прибавляют 20 мл 20%-ного раствора цитрата калия и нейтрализуют раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину, прибавляя 1 мл раствора едкого натра в избытке. Далее осаждают кобальт 1%-ным раствором 1-нитрозо-2-нафтола в ледяной уксусной кислоте и прибавляют 3 мл 2 N раствора азотной кислоты. Осадок экстрагируют хлороформом. Хлороформный экстракт промывают соляной кислотой, прибавляют к нему 2 мл концентрированной азотной кислоты и испаряют хлороформ. К остатку прибавляют 0,1 мл 70%-ной хлорной кислоты, выпаривают и прокаливают при 400—500° С. К остатку прибавляют 1 мл 10 N раствора соляной кислоты, выпаривают раствор досуха на водяной бане, остаток смачивают 5 N раствором азотной кислоты, растворяют в воде и определяют кобальт нитрозо-R-солью, разрушая в случае необходимости избыток реактива раствором бромноватокислого калия. Методика позволяет определять следы кобальта (до 10⁻⁵%).

Определение кобальта в металлическом уране [1387]. Кобальт экстрагируют в виде диэтилдитиокарбамината и определяют фотометрически нитрозо-R-солью. Навеску урана растворяют в концентрированной азотной кислоте и выпаривают избыток кислоты. К остатку прибавляют 10 мл 25%-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют гидроокисью аммония до слабощелочной реакции, приливают 2 мл 2%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и экстрагируют два-три раза четыреххлористым углеродом. Растворитель выпаривают, к остатку прибавляют азотную и серную кислоты и выпаривают до появления белых паров. Остаток растворяют в воде и определяют кобальт нитрозо-R-солью, измеряя оптическую плотность при 420 мк. Методика позволяет определять кобальт при концентрации от 0,5 до 7,3 части на 1 миллион; 3 мкг кобальта можно определить в присутствии 60 мкг меди и 100 мкг никеля.

Определение кобальта в сплавах цветных металлов и в карбидах. а) Полярографическое определение кобальта в вольфрамо-кобальтовых сплавах [520] сводится к следующему.

0,1 г сплава растворяют в 20 мл 50%-ного раствора фосфорной кислоты и полярографируют кобальт на фоне буферного раствора, приготовленного смешиванием 1 M растворов гидроксида аммония и хлорида аммония и содержащего 1 мл 0,2%-ного раствора желатины. Волна кобальта появляется при потенциале $-1,2$ в.

б) Полярографическое определение кобальта в карбидах вольфрама и титана [1208] состоит в растворении навески материала в азотной или фтористоводородной кислоте и последующем переведении полученных солей в хлориды выпариванием с концентрированной соляной кислотой. Далее к солянокислому раствору прибавляют хлорид аммония, пиридин и раствор желатины, отфильтровывают гидроксида железа, титана и хрома и полярографируют полученный фильтрат. Волна кобальта наблюдается при потенциале $-1,1$ в, ей предшествует волна никеля. Определение в карбидах нитрозо-R-солю см. [590].

в) Определение кобальта в стеллитах [73] проводится следующим образом. Навеску сплава разлагают хлорной кислотой и отделяют хром от кобальта отгонкой в воде хлористого хрома. В оставшемся растворе определяют кобальт электролитически в аммиачном растворе.

г) Фотометрическое определение кобальта в хромо-кобальтовых сплавах [96] выполняется так. Сплав растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают, остаток растворяют в воде. К аликвотной части этого раствора (5 мл) прибавляют по 1 мл 2 N растворов винной и малоновой кислот, 1 мл насыщенного раствора ацетата натрия, 1—2 капли 1 N раствора щелочи и определяют кобальт нитрозо-R-солью.

д) Кобальт определяют в кобальтово-платиновых сплавах [1488] после его отделения пропусканием раствора в 9 N HCl через ионообменную колонку со смолой дауэкс. Поглощенный смолой кобальт извлекают затем промыванием 3 N раствором соляной кислоты. В этом растворе определяют кобальт электролитически.

Описаны также методы определения кобальта в твердых сплавах [357, 800], в никелево-серебряных сплавах [1441], в цинковых электролитах с использованием нитрозо-R-соли [895], в магнитных сплавах [293] титрованием раствором $K_3Fe(CN)_6$.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПОЧВАХ, РАСТИТЕЛЬНЫХ, ЖИВОТНЫХ И ДРУГИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Ниже описаны методики определения кобальта в почвах, в удобрениях, в кормах для скота, в крови и в различных других биологических объектах. Методы переведения в раствор

анализируемого материала, как правило, отличаются от методов для руд и сплавов. Содержание сопутствующих кобальту элементов обычно невелико и поэтому в большинстве случаев кобальт можно определять без отделений. Большое значение имеют методы концентрирования кобальта, так как последний содержится в названных материалах в очень малых количествах и его нельзя определить непосредственно в большом объеме раствора исследуемой пробы. После отделения кобальта от основной массы анализируемого вещества выбор метода определения не вызывает затруднений. Наиболее удобно применять фотометрические или спектральные методы.

Самые распространенные методы переведения анализируемого материала в раствор состоят в следующем. Почвы обычно обрабатывают смесью растворов хлорной и фтористоводородной кислот [1365] или азотной и соляной кислот [541, 652] или сплавляют с Na_2CO_3 [541, 575, 605], разлагая полученный плав соляной кислотой. В других случаях извлекают растворимые в кислотах соединения микроэлементов действием раствора соляной кислоты [428, 493, 1378] или буферным ацетатным раствором с известной величиной pH [429]; последний способ, в частности, применяется при анализе микроудобрений. Растительные материалы, как сено или другие кормовые продукты, предварительно сжигают при 350—500°С [403, 430, 492, 1242, 1283] и обрабатывают остаток после сжигания смесью фтористоводородной и серной кислот для удаления кремнекислоты. При анализе животных тканей применяют метод мокрого сжигания, который состоит в обработке материала смесью серной и азотной кислот [1128, 1186, 1389], или применяют обычное озоление, нагревая пробу в муфельной печи до 450—500°С; так поступают, например, при исследовании крови, [797, 1407].

Наиболее удобный и чаще всего используемый метод концентрирования кобальта (а иногда одновременно и его отделения от мешающих элементов) заключается в извлечении дитизоната кобальта хлороформом или четыреххлористым углеродом [403, 422, 438, 491—493, 496, 652, 827, 1037, 1267, 1369, 1389, 1464] или эфиром [1092]. Применяется и экстракция диэтилдитиокарбамината [1185, 1186], пирролидиндитиокарбамината [637, 1365] или нитрозоафтолатов [428, 575, 1138] кобальта толуолом, изоамилацетатом и другими органическими растворителями. Роданидные комплексы кобальта экстрагируют амилловым спиртом и диэтиловым эфиром [538]. Кобальт осаждают 8-оксихинолином [1294] или рубановодородной кислотой [184]. Из других методов концентрирования и разделения следует упомянуть ионообменные методы, основанные на поглощении хлоридного комплекса кобальта анионитом [796, 1378, 1407], и методы хроматографии на бумаге [491, 493,

541]. Кроме того, рекомендуется [605] осаждать гидроксид трехвалентного кобальта раствором едкого натра.

Определение кобальта чаще всего заканчивают при помощи нитрозо-R-соли [184, 403, 491—493, 605, 652, 797, 912, 1015, 1037, 1128, 1185, 1242, 1378, 1389] или измерением оптической плотности неводных растворов комплексов кобальта с нитрозоафталами [428—430, 575, 1138, 1283]. Полярографические методы определения кобальта применяются реже [214, 1369]. Используются спектральные методы определения кобальта [530, 541, 567, 637, 1365, 1407, 1464].

Определение кобальта в почвах и удобрениях.

Фотометрическое определение кобальта нитрозо-R-солью после извлечения дитизоном [652]. Навеску 5 г почвы прокаливают при 450° С и после охлаждения обрабатывают 20—30 мл 70%-ного раствора хлорной кислоты или смесью соляной и азотной кислот с добавлением под конец 5 мл хлорной кислоты. Раствор выпаривают почти досуха, прибавляют 30 мл 1 N раствора соляной кислоты, кипятят 30 мин. с обратным холодильником, фильтруют, промывают остаток на фильтре 1 N раствором соляной кислоты. К фильтрату и промывным водам прибавляют 5 мл 40%-ного раствора лимонной кислоты, концентрированный раствор гидроокиси аммония до pH 9 и экстрагируют кобальт (также медь, никель, цинк и другие элементы) 0,03%-ным хлороформным раствором дитизона. Из экстракта отгоняют хлороформ и разрушают дитизонаты металлов и избыток дитизона смесью 70%-ного раствора хлорной кислоты и 30%-ной перекиси водорода. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в воде и определяют кобальт нитрозо-R-солью.

Можно [1255] сначала извлечь дитизоном медь, а после этого экстрагировать дитизонат кобальта. Методика определения сводится к следующему.

0,5 г почвы прокаливают для разрушения органических веществ, затем разлагают пробу смесью фтористоводородной и хлорной кислот. Остаток обрабатывают концентрированной соляной кислотой и растворяют в воде. Раствор экстрагируют 0,01%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углеводе для удаления меди. Затем добавляют раствор цитрата натрия и гидроксид аммония и извлекают кобальт дитизоном. Дитизоновый экстракт выпаривают досуха, окисляют дитизонаты серной и хлорной кислотами и определяют кобальт нитрозо-R-солью.

Извлечение дитизоном описано в других работах [827, 836, 1267]. Описано также хроматографическое разделение кобальта и меди на бумаге после извлечения этих элементов в виде дитизонатов [491]. Бумагу сжигают и определяют кобальт в золе нитрозо-R-солью.

Фотометрическое определение кобальта нитрозо-R-солью после отделения в виде $\text{Co}(\text{OH})_3$ [605]. 1 г почвы сплавляют с Na_2CO_3 , плав обрабатывают разбавленной азотной кислотой.

отфильтровывают кремнекислоту. Фильтрат нейтрализуют раствором едкого натра и полученный раствор вливают в холодный водный раствор Na_2O_2 . Осадок отфильтровывают и экстрагируют хлорное железо эфиром. В оставшемся растворе определяют кобальт нитрозо-R-солью.

Фотометрическое определение кобальта нитрозо-R-солью после экстракции дитизонатов и разделения хроматографией на бумаге [493]. Почву обрабатывают раствором соляной кислоты и экстрагируют кобальт и другие элементы из цитратного буферного раствора при pH 8,3 хлороформным раствором дитизона. Удаляют хлороформ выпариванием и разрушают дитизонаты азотной или хлорной кислотой при нагревании. Остаток выпаривают два-три раза с соляной кислотой, хлориды металлов растворяют в 6 M растворе соляной кислоты и разделяют медь и кобальт методом радиальной хроматографии на бумаге. Растворителем служит смесь ацетон — этилацетат — вода — соляная кислота (пл. 1,19) в соотношении 45:45:5:5. Кобальт идентифицируют на высушенной и обработанной аммиаком хроматограмме опрыскиванием 0,1 % -ным этанольным раствором рубеонодородной кислоты. Соответствующий сектор хроматограммы озоляют и определяют кобальт в растворе золы фотометрически нитрозо-R-солью. Предложено также концентрировать кобальт из солянокислых почвенных вытяжек посредством анионообменной окиси алюминия, пропитанной нитрозо-R-солью. Избыток нитрозо-R-соли после поглощения кобальта вымывают из колонки горячей азотной кислотой, а затем десорбируют кобальтовый комплекс нитрозо-R-соли пропусканием через колонку раствора серной кислоты. Далее в полученном растворе определяют кобальт фотометрически [1378].

Описаны и другие методы определения кобальта нитрозо-R-солью [911, 1003, 1129, 1242].

Определение кобальта измерением оптической плотности изоамилацетатного экстракта 2-нитрозо-1-нафтолата кобальта [575]. Почву с содержанием около 100 мкг кобальта сплавляют с Na_2CO_3 . Плав разлагают соляной кислотой и отфильтровывают осадок кремнекислоты. В аликвотной части фильтрата окисляют железо бромной водой, прибавляют раствор двузамещенного цитрата аммония, нейтрализуют до pH 8,5 и осаждают кобальт щелочным раствором 2-нитрозо-1-нафтола, извлекая осадок изоамилацетатом. Оптическую плотность экстракта после промывания щелочью и соляной кислотой измеряют при 530 мкм относительно изоамилацетата. Ошибка при определении 5—50 мкг кобальта в различных образцах почв, известняков и песчаников составляет менее 4%.

Определение кобальта измерением оптической плотности толуольного экстракта 2-нитрозо-1-нафтолата [428]. Навеску 50 г почвы или удобрения кипятят с разбавленной соляной кислотой,

нерастворимый осадок отфильтровывают и фильтрат разбавляют водой. Далее поступают, как в предыдущем случае. Кобальт осаждают из цитратно-уксуснокислого раствора уксуснокислым раствором 2-нитрозо-1-нафтола. Осадок извлекают толуолом и измеряют оптическую плотность экстракта. Закон Бера соблюдается для растворов, содержащих до 30 мг Со в 25 мл толуола.

Фотометрическое определение кобальта после экстракции 1-нитрозо-2-нафтолата четыреххлористым углеродом [1138]. Навеску почвы (или растительного материала) разлагают фтористоводородной кислотой после озоления. Затем окисляют двухвалентное железо 3%-ным раствором H_2O_2 и осаждают его в виде фосфата из уксуснокислого раствора, содержащего мочевины. К фильтрату прибавляют щелочный раствор 1-нитрозо-2-нафтола и извлекают окрашенный комплекс кобальта четыреххлористым углеродом. Экстракты промывают последовательно концентрированной соляной кислотой, водой, смесью (1:1) этанола и 0,1 N NaOH. Оптическую плотность объединенных экстрактов измеряют при 400 мкм. Содержание кобальта находят по калибровочному графику. Относительная ошибка определения $0,3-0,5 \cdot 10^{-5}\%$ Со достигает 5%.

Другие методы определения кобальта см. [843].

Фотометрическое определение кобальта 2-нитрозо-1-нафтолом используется также при анализе легкорастворимых в почвах микроудобрений [429]. Микроудобрения экстрагируют буферным ацетатным раствором с рН 4, отфильтровывают нерастворимый осадок и определяют в фильтрате кобальт 2-нитрозо-1-нафтолом.

Для концентрирования кобальта из вытяжек почв и растительных материалов применяют осаждение 8-оксихинолином при рН 5,1—5,2 [1294], используя как коллектор 8-оксихинолинат железа или алюминия. Известны методы полярографического определения кобальта в почвах и растительных материалах после обогащения дитизоном [1369] или посредством рубановодородной кислоты [214].

Определение кобальта спектральным методом после обогащения экстракцией пирролидиндителиокарбаминатов [637]. Авторы рекомендуют проводить обогащение микроэлементов с селективным отделением железа, алюминия, щелочноземельных и щелочных металлов. Анализируемую пробу переводят в растворимое состояние каким-либо известным методом. К 25 мл раствора пробы в 7 N соляной кислоте прибавляют 1 каплю 30%-ного раствора перекиси водорода и взбалтывают с равным объемом метилозобутилкетона 30 сек. Органический слой содержит около 94% железа в виде хлорида, а также хлориды галлия, олова, ванадия, молибдена и др. Его взбалтывают 1 мин. с 25 мл водного раствора аскорбиновой кислоты для восстановления трех-

валентного железа до двухвалентного, доводят кислотность водного раствора до 7 N концентрации соляной кислоты и вновь экстрагируют метилизобутилкетон, причем в экстракт переходят хлориды галлия, индия, ванадия, молибдена. Из полученного экстракта отгоняют метилизобутилкетон и смешивают остаток с водной фазой, оставшейся после первого экстрагирования. К полученной смеси прибавляют 15%-ный раствор лимонной кислоты, гидроокись аммония до рН около 5,5%-ный раствор пирролидиндитиокарбамина натрия и экстрагируют выделившийся осадок хлороформом. Объединенные хлороформные экстракты выпаривают досуха, остаток растворяют в 2 мл концентрированной азотной кислоты, раствор выпаривают и остаток прокалывают 10 мин. при 600° С. Остаток используют для спектрального определения кобальта. Он содержит также 90—95% находившихся в первоначальной пробе галлия, титана, циркония, свинца, висмута, марганца, никеля, серебра, индия, олова, ванадия, молибдена, меди, цинка и кадмия и может быть использован для спектрального определения перечисленных элементов.

Приведенная методика обогащения рекомендуется авторами также для анализа сталей и пиритов.

Другой вариант метода концентрирования с использованием пирролидиндитиокарбамина натрия состоит в следующем [1365]. Почву обрабатывают смесью растворов фтористоводородной и хлорной кислот. Остаток растворяют в соляной кислоте. К раствору прибавляют 20 мл 15%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, нейтрализуют раствором гидроокиси аммония при рН 4,8, приливают 15 мл 5%-ного раствора пирролидиндитиокарбамина натрия и экстрагируют три раза хлороформом. Из объединенных экстрактов удаляют хлороформ выпариванием и остаток используют для спектрального определения кобальта и других микроэлементов — серебра, меди, кадмия, цинка, галлия, индия, свинца, олова, ванадия, молибдена, никеля, железа, палладия.

Определение кобальта спектральным методом после извлечения в виде дитизоната [1464]. К раствору почвы (или золы растений) прибавляют 20 мл 40%-ного раствора цитрата аммония, устанавливают рН около 8,3 и экстрагируют раствором дитизона в хлороформе. Экстракт выпаривают досуха, растворяют остаток в хлороформе и переносят экстракт в стакан с 100 мл графита высокой чистоты и выпаривают раствор досуха, продувая в стакан воздух. Графит с концентратом примесей нагревают 15 мин. в муфельной печи при 450° С, извлекают из стакана, смешивают с 10 мг карбоната лития и определяют кобальт, медь, цинк спектральным методом.

Определение кобальта спектральным методом после разделения элементов хроматографированием [541]. Никель и кобальт отделяют от железа методом хроматографии на бумаге. Соляно-

кислый раствор пробы переносят на бумагу ватман № 1 и хроматографируют 15 мин., применяя в качестве растворителя 65% - ный раствор пиридина. Часть бумаги, содержащую кобальт и никель (R_f 0,87 и 0,88 соответственно), сжигают в тигле, остаток растворяют в 0,05 мл 2 N раствора азотной кислоты, содержащей 20 мкг молибдена в 1 мл, и фотографируют спектр на спектрографе с платиновыми электродами. Аналитические линии кобальта — 2519,8; молибдена — 2636,7. При содержании кобальта (и никеля) 1 мкг/мл ошибка определения составляет 25%, а при содержании 5 мкг/мл — 8%. Чувствительность метода — 0,01 мкг/мл.

Спектральный метод определения кобальта в почвенных концентратах и удобрениях описан также в ряде других работ [530, 567].

Определение кобальта в кормовых культурах и растительных материалах. Для анализа этих объектов применяются в основном те же методы, что и для почв. Различие состоит только в способе подготовки образца к анализу.

При фотометрическом определении кобальта нитрозо-R-солью поступают следующим образом [492]. Высушенную навеску растительного материала озоляют при 450° С и обрабатывают концентрированной серной кислотой. Зола обрабатывают фтористоводородной кислотой для удаления кремнекислоты, остаток растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте и раствор фильтруют. К фильтрату прибавляют цитратный буферный раствор с рН 8,3 и экстрагируют кобальт (также медь, никель, цинк) раствором дитизона в хлороформе. Хлороформ отгоняют, разрушают дитизонаты обработкой азотной или хлорной кислотой и далее определяют кобальт нитрозо-R-солью.

Аналогичный способ определения описан в другой работе [403].

Кобальт определяют в кормах измерением оптической плотности толуольного экстракта комплекса кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом [1283].

Способ определения кобальта 2-нитрозо-1-нафтолом измерением оптической плотности толуольного экстракта рекомендуется также в других работах [428, 430].

Описан метод определения кобальта нитрозо-R-солью после концентрирования кобальта (и меди) осаждением рубеоноводородной кислотой [184], полярографического определения кобальта после обогащения экстракцией дитизонатов [1369] и др. Методы с использованием нитрозо-R-соли описаны и в других работах [529, 911, 912, 1000, 1165, 1359].

Для определения содержания кобальта в смеси солей, добавляемых в корм скоту, предложена такая методика.

К 2—5 г тонкоизмельченного материала (0,004% кобальта) прибавляют 5 мл буферного раствора с рН 4, содержащего ацетат аммония и тиомочевину,

45 мл 60%-ного раствора роданида аммония и 40 мл смеси 34 частей изоамилового спирта и 65 частей этилового эфира. Смесь взбалтывают, разделяют фазы, органический слой промывают 5 мл буферного раствора с добавкой нескольких капель цитрата щелочного металла. Далее неводный слой разбавляют до 50 мл и измеряют оптическую плотность при 620 мкм.

Общие методики определения кобальта и следов других элементов в почве, растениях рассмотрены в работах [885, 1217].

Определение кобальта в биологических материалах. *Определение кобальта в крови с использованием нитрозо-R-соли после отделения на анионите* [797]. Для контроля потери кобальта в процессе анализа применялись изотопы Co^{60} . 50—100 г крови, содержащей 0,017 кюри Co^{60} , обугливают инфракрасной лампой при 160—180°С и прокалывают в электрической печи при 450—500°С. Полученный остаток растворяют в соляной кислоте и раствор в 9 N соляной кислоте пропускают через колонку с анионитом дауэкс I-X8 в хлоридной форме. Кобальт вымывают далее из колонки 4 N раствором соляной кислоты. Фильтраты, содержащие кобальт, собирают отдельными порциями по 4 мл. Почти весь кобальт переходит во вторую и третью фракции. Эти фракции выпаривают досуха после добавления раствора хлорида натрия, затем с концентрированными азотной и соляной кислотами и, наконец, с хлорной кислотой. Остаток растворяют в воде и определяют кобальт нитрозо-R-солью. Потери кобальта во время различных стадий анализа составляют около 24%.

Определение кобальта в биологическом материале с использованием нитрозо-R-соли после экстрагирования дитизоната [1389]. Образец разлагают концентрированными азотной и серной кислотами. Обработку азотной кислотой повторяют до тех пор, пока после выпаривания до выделения паров серной кислоты жидкость не станет бесцветной. Затем удаляют серную кислоту выпариванием и нагревают остаток 5 мин. в муфельной печи при 500°С. Золу растворяют в соляной кислоте и экстрагируют из этого раствора медь раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Далее прибавляют к водному раствору раствор цитрата натрия и избыток раствора гидроокиси аммония и экстрагируют кобальт дитизоном. Дитизиновые экстракты выпаривают досуха, разрушают органические вещества серной и хлорной кислотами, определяют кобальт нитрозо-R-солью.

Вариант метода состоит в предварительном отделении железа экстрагированием в виде хлорида и меди осаждением в виде сульфида [1128].

Для определения кобальта в кровяной сыворотке предложена такая методика [1186].

Сыворотку разлагают смесью азотной и серной кислот. Далее из полученного раствора отделяют медь экстрагированием хлороформным раствором

дитизона при pH 2,5 и железо — извлечением хлороформным раствором 8-окси-хинолина. Далее прибавляют раствор тартрата натрия, доводят pH раствора до 5, прибавляют раствор диэтилдитиокарбамината натрия и экстрагируют хлороформом кобальт. Экстракт выпаривают и разлагают остаток обработкой смесью азотной, серной и хлорной кислот. В полученном растворе определяют кобальт нитрозо-R-солью.

Извлечение кобальта дитизоном описано во многих работах [422, 438, 496, 668, 1037, 1092, 1185, 1267].

Определение кобальта в крови спектральным методом [1407]. Образец крови высушивают и сжигают при 450° С. Из солянокислого раствора золы экстрагируют основную массу железа изопропиловым эфиром. Раствор в 9 N соляной кислоте пропускают через колонку анионита дауэкс 1-X8 и промывают колонку 9 N раствором соляной кислоты. Далее вымывают кобальт из колонки 30 мл 4 N раствора соляной кислоты и заканчивают определение спектральным методом.

Количественное определение кобальта при судебно-химических исследованиях посредством диантипирилметана и нитрозо-R-соли описано в работе [128].

Определение кобальта в водах. При определении кобальта в воде главное внимание обращается на метод концентрирования. Кобальт определяют спектральным методом после выделения экстракцией диэтилдитиокарбаминатов и 8-оксихинолиноват тяжелых металлов [1189], а также дитизонатов [234, 1116]. Применяется также полярографическое определение после экстракции дитизонатов [821]. Описаны предварительное отделение кобальта и его концентрирование при анализе минеральных вод пропусканием через колонку с анионитом; определение заканчивают спектральным методом [179]. Для определения кобальта в морской воде рекомендуется метод с 1-нитрозо-2-нафтолом [1472].

Определение кобальта в реактивах. Чаще всего необходимо определять примеси кобальта в солях никеля. При умеренных количествах кобальта определение можно выполнить непосредственно в водном растворе соли фотометрическим методом с использованием нитрозо-R-соли [316] в виде роданидного комплекса в присутствии ацетона [917] или спектральным методом [595]. Описан также метод определения кобальта в фармацевтических препаратах титрованием этилендиаминтетрауксусной кислотой [376]. При количествах кобальта порядка $10^{-5}\%$ его нужно отделить. Для определения указанных количеств кобальта в химических реактивах (например в ZnS, ZnSO₄, NaCl, KCl, (NH₄)₂SO₄, CaCO₃, MgCO₃ и др.) предложен [348] способ предварительного концентрирования кобальта соосаждением с двуокисью марганца, образующейся при восстановлении раствора перманганата калия, прибавляемого к исследуемому раствору. Осадок двуокиси марганца, содержащий весь кобальт, раство-

ряют в концентрированной соляной кислоте в присутствии перекиси водорода, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в воде и заканчивают определение нитрозо-R-солью.

Для определения кобальта в исходных материалах для синтеза витамина B₁₂ рекомендуется каталитический метод [1282]. Пробу разлагают смесью растворов азотной и серной кислот с добавлением перекиси водорода, отделяют медь и серебро экстрагированием их дитизонатов четыреххлористым углеродом из аммиачного цитратного раствора совместно с медью и цинком. В экстракте после удаления растворителя и разрушения дитизонатов определяют кобальт в присутствии меди и цинка по каталитическому ускорению реакции окисления производных ализарина перборатом натрия в слабощелочной среде. Метод позволяет определить 0,04—0,6 мкг кобальта в 1 г анализируемого материала.

Определение кобальта в различных материалах. Описаны методики определения кобальта в стекле посредством нитрозо-R-соли [301, 1533], в цинковых электролитах [230], в золе топлива [1212], в продуктах оксосинтеза [1097], в нафтенате кобальта [1323], в комплексных солях кобальта и др. [479], в красках, глазури и сиккативах [606, 936], в мылах [1031].

ЛИТЕРАТУРА

1. Аблов А. В. Изв. Сектора платины АН СССР, вып. 30, 67 (1955).
2. Аблов А. В. Ж. неорганической химии, 6, 309 (1961).
3. Аблов А. В., Назарова Л. В. Ж. неорганической химии, 2, 2575 (1957).
4. Аблов А. В., Самусь М. М. Изв. Сектора платины АН СССР, вып. 30, 85 (1955).
5. Аблов А. В., Самусь М. М., Болога О. А. Ж. неорганической химии, 8, 860 (1963).
6. Аблов А. В., Сырцова Г. П. Изв. Сектора платины АН СССР, вып. 30, 76 (1955).
7. Аблов А. В., Сырцова Г. П. Ж. неорганической химии, 1, 687 (1956).
8. Аблов А. В., Сырцова Г. П. Ж. неорганической химии, 1, 2457 (1956).
9. Аблов А. В., Сырцова Г. П. Ж. неорганической химии, 7, 2066 (1962).
10. Аблов А. В., Сырцова Г. П. Ж. общей химии, 25, 1304 (1955).
11. Аблов А. В., Сырцова Г. П. Ж. общей химии, 25, 2053 (1955).
12. Агасян П. К., Хакимова В. К. Зав. лаб., 28, 1184 (1962).
13. Адамович Л. П. Труды Ин-та химии Харьковского гос. ун-та, 5, 273 (1940).
14. Адилев Т. А., Цыганов Г. А. Докл. АН УзССР, № 1, 17 (1956).
15. Александров Г. П., Шутер Я. Н., Шевченко Ю. В. Укр. хим. журн., 28, 871 (1962).
16. Алесковский В. Б., Калинина Т. И. Труды Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 35, 178 (1956).
17. Алесковский В. Б., Хейфец З. И. Труды Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 35, 120 (1956).
18. Алимарин И. П. Усп. химии, 4, 851 (1935).
19. Алимарин И. П., Гибало И. М. Ж. аналитической химии, 11, 389 (1956).
20. Алимарин И. П., Гибало И. М. Вестн. Моск. ун-та, № 5, 55 (1956).
21. Алимарин И. П., Брагина А. А. Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 12, 377 (1960).
22. Алимарин И. П., Коренева В. В. Зав. лаб., 21, 907 (1955).
23. Андреасов Л. М., Зеленская Н. С., Петров С. М. Уч. зап. Харьковск. ун-та, 76, 91 (1956).
24. Андреев С. Н., Халдин В. Г. Докл. АН СССР, 134, 345 (1960).
25. Антипова-Каратаева И. И., Вайнштейн Э. Е. Ж. неорганической химии, 6, 816 (1961).
26. Антипова-Каратаева И. И., Вайнштейн Э. Е. Ж. неорганической химии, 6, 1115 (1961).
27. Арефьева Т. В., Гинзбург Л. Б., Троицкая М. И., Файнберг С. Ю. Новые методы анализа руд и продуктов цветной металлургии.— В сб.: Современные методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, стр. 96—123.
28. Астахов К. В., Веренкин В. Б. Сборник статей по общей химии, т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1149.
29. Ахмедли М. К., Баширов Э. М. Уч. зап. Азерб. ун-та, № 1, 25 (1957).

30. Ахмедли М. К., Баширов Э. М. Уч. зап. Азерб. ун-та, № 2, 27, 65 (1958).
31. Ахмедли М. К., Гашилова Т. Э., Жирова Л. Ф. Уч. зап. Азерб. ун-та, № 3, 17 (1956).
32. Ахмедли М. К., Садыкова А. М. Ж. неорган. химии, 7, 510 (1962).
33. Ахмедли М. К., Садыкова А. М. Уч. зап. Азерб. гос. ун-та, серия хим. наук, № 1, 23 (1963).
34. Ахмедли М. К., Садыкова А. М. Уч. зап. Азерб. гос. ун-та, № 3, 81 (1960).
35. Ахмедли М. К., Садыкова А. М. Уч. зап. Азерб. гос. ун-та, серия хим. наук, № 2, 35 (1963).
36. Бабенко А. С., Толмачев В. Н. Укр. хим. журн., 28, 26 (1962).
37. Бабенко А. С., Толмачев В. Н. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 14, 160 (1963).
38. Бабкин М. П. Сообщ. о научн. работах членов Всес. хим. о-ва, № 2, 46 (1954).
39. Бабкин Г. Н. Зав. лаб., 24, 808 (1958).
40. Бабко А. К. Зав. лаб., 13, 9 (1947).
41. Бабко А. К. Сборник работ по химии растворов и комплексных соединений. Киев, Изд-во АН УССР, 1954, стр. 50.
42. Бабко А. К., Драко О. Ф. Ж. общ. химии, 19, 1809 (1949).
43. Бабко А. К., Драко О. Ф. Ж., общ. химии, 20, 228 (1950).
44. Бабко А. К., Драко О. Ф. Зав. лаб., 16, 1162 (1950).
45. Бабко А. К., Коротун М. В. Ж. общ. химии, 24, 597 (1954).
46. Бабко А. К., Коротун М. В. Ж. аналит. химии, 10, 100 (1955).
47. Бабко А. К., Луковская Н. М. Зав. лаб., 29, 404 (1963).
48. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
49. Бабко А. К., Радзиковская С. В. Зав. лаб., 22, 1271 (1956).
50. Бабко А. К., Тананайко М. М. Укр. хим. журн., 24, 298 (1958).
51. Бабко А. К., Тананайко М. М. Укр. хим. журн., 24, 499 (1958).
52. Бабко А. К., Шевченко Л. Л. Доповіди АН УРСР, № 9, 970; № 11, 1212 (1958).
53. Бабко А. К., Шевченко Л. Л. Укр. хим. журн., 25, 120 (1959).
54. Багдасаров К. Н., Коваленко П. Н., Мельникова С. С. Ж. аналит. химии, 12, 564 (1957).
55. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф. Изв. АН ЛатвССР, № 3 (116), 123 (1957).
56. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лиепиня З. Э. Изв. АН ЛатвССР, № 11, 129 (1958).
57. Барвинок М. С. Сборник статей по общей химии, т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 189.
58. Белоусова А. Г. Сборник научн. работ Моск. фармацевт. ин-та, 2, 94 (1958).
59. Беренс Г., Клей П. Д. Микрохимический анализ. ЛНХТИ, 1928.
60. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Гос. изд-во геолог. литер., 1950.
61. Блок Н. И. Качественный химический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
62. Борецкая В. А., Стромберг А. Г., Наранович Л. Д. Зав. лаб., 20, 263 (1954).
63. Бриттон Х. С. Водородные ионы. М., ОНТИ, 1936.
64. Булатов В. В., Текстер Е. Н. Труды Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 55, 170 (1961).
65. Буркат С. Е., Скрыпник Е. Н., Ярославская С. С. Ж. аналит. химии, 6, 325 (1951).
66. Бусев А. И., Иванов В. М. Ж. аналит. химии, 18, 208 (1963).
67. Быков И. Е. Изв. Вост. фил. АН СССР, № 1, 60 (1957).
68. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М., ИЛ, 1961.

69. Васильев А. М., Проухина В. И. Труды Казанск. хим.-технолог. ин-та, № 17, 58 (1953).
70. Вассерберг А. В. Труды Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та, вып. 6, 13 (1959).
71. Вайнштейн Ю. И., Дятлова Н. М. Труды Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, вып. 22, 33 (1958).
72. Витальская Н. М. Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 2, 65 (1957).
73. Вовси А. М., Добровольская Ф. М. Труды Ленингр. металлч. з-да, № 2, 116 (1955).
74. Вознесенский С. А., Позельский И. Труды Ин-та чистых хим. реактивов, 16, 98 (1939).
75. Воронцов Р. В. Ж. прикл. химии, 8, 555 (1935).
76. Воронцов Р. В. Ж. аналит. химии, 8, 228 (1953).
77. Вяхирев Д. А., Кулаев Ф. Н. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 6, 527 (1955).
78. Гапон Т. Б., Гапон Е. Н. Ж. аналит. химии, 4, 131 (1949).
79. Гапченко М. В., Шейнтис О. Г. Зав. лаб., 6, 1220 (1937).
80. Гапченко М. В. Зав. лаб., 10, 245 (1941).
81. Гашиев П. А., Березина И. Н., Глотова А. И. Труды Комиссии по химии и хим. технол., вып. 1, 90 (1959).
82. Герцева Н. С. Труды Научно-техн. о-ва черной металлургии, Укр. респ. правл., 4, 49 (1956).
83. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
84. Гиндин Л. М., Бобиков П. И., Коуба Э. Ф., Бугаева А. В. Ж. неорган. химии, 5, 1868 (1960).
85. Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. П. Сборник научн. трудов. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., № 12, 52 (1956).
86. Гнесин Ю. Д. Уч. зап. Пятигорск. фармацевт. ин-та, 2, 183 (1957).
87. Гогоришвили П. В., Каркарашвили М. В., Цицишвили Л. Д. Ж. неорган. химии, 1, 1731 (1956).
88. Головина Н. В., Тябина Р. А. Зав. лаб., 24, 262 (1958).
89. Головина А. П., Алимарин И. П., Кузнецов Л. И. Вестн. Моск. ун-та, № 5, 187 (1957).
90. Головатый Р. Н., Ощеповский В. В., Худякова Н. Н. Укр. хим. журн., 24, 491 (1958).
91. Гольдберг Г. С. Ж. аналит. химии, 9, 56 (1954).
92. Голубцова Р. Б. Ж. аналит. химии, 11, 694 (1956).
93. Гороховский В. М., Максютова Г. Г., Ж. неорган. химии, 2, 606 (1957).
94. Гржегоржевский А. С., Козлова Г. П. Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., № 4, 690 (1958).
95. Григорьева В. В. Ж. неорган. химии, 2, 1505 (1957).
96. Грицюта С. Д. Сборник трудов Одесск. гидротехн. ин-та, № 4, 171 (1953).
97. Гудима Н. В., Крутов Г. А. Кобальт, Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 55. М.—Л., Гос. изд-во геолог. литер. 1948.
98. Гурвич А. М. Ж. аналит. химии, 11, 437 (1956).
99. Дейчман Е. Н. Ж. прикл. химии, 8, 1096 (1935).
100. Дешмукх Г. С., Ананд В. Д., Мехротра К. Н. Ж. аналит. химии, 16, 313 (1961).
101. Дзюмко В. М. Сборник статей Всес. заочн. политехн. ин-та, № 4, 44 (1953).
102. Дзюмко В. М., Черепахин А. И. Сборник статей Всес. заочн. политехн. ин-та, вып. 11, 37 (1955).
103. Длугач Р. Е. Научн. зап. Днепропетровск. ун-та, 43, 67 (1953).
104. Длугач Р. Е., Резник Б. Е. Зав. лаб., 20, 149 (1954).

105. Добролюбский О. К. Ж. прикл. химии, **26**, 1233 (1953).
106. Домбровский А. В., Золотухина К. Г., Ганущак Н. И. Укр. хим. журн., **28**, 459 (1962).
107. Дулова В. И., Муфтихов А. Г. Узб. хим. журн., № 2, 27 (1960).
108. Дымов А. М., Володина С. А. Зав. лаб., **13**, 137 (1947).
109. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. М., Metallurgizdat, 1949.
110. Егоров А. М., Одинец З. К. Ж. неорганической химии, **7**, 706 (1962).
111. Елисеева Г. Д. Изв. вузов. Химия и хим. технол., № 5, 35 (1958).
112. Елович С. Ю., Моторина Н. Н. Ж. физ. химии, **30**, 383 (1956).
113. Елович С. Ю., Моторина Н. Н. В сб.: Применение меченых атомов в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 83.
114. Е-Сия Ч., Долежал Я., Зыка Я. Ж. аналит. химии, **16**, 308 (1961).
115. Жданов А. К., Якубов А. М. Труды Среднеаз. ун-та, **55**, Хим. науки, кн. 7, 71 (1954).
116. Жданов А. К., Цейтлин Р. И., Якубов А. М. Зав. лаб., **21**, 7 (1955).
117. Жданов А. К., Хадеев В. А., Моисеева Г. П. Зав. лаб., **24**, 137 (1958).
118. Жданов А. К., Хадеев В. А., Яковенко Г. Д. Ж. аналит. химии, **14**, 367 (1959).
119. Звенигородская В. М. Зав. лаб., **7**, 1350 (1938).
120. Звенигородская В. М. Зав. лаб., **11**, 1022 (1945).
121. Звенигородская В. М., Готсдинер Р. Г. Зав. лаб., **12**, 142 (1946).
122. Земель В. К. Зав. лаб., **4**, 10 (1935).
123. Зосимович Д. П., Еременко О. М. Укр. хим. журн., **23**, 103 (1957).
124. Иванов В. И., Леншина Н. Я. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **11**, 418 (1960).
125. Иванова М. С. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **7** (10), 77, (1956).
126. Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961, стр. 108.
127. Икрамов Л. Т. Труды Ташкентск. фармацевт. ин-та, **2**, 345 (1960).
128. Икрамов Л. Т. Аптечное дело, **8**, 34 (1959).
129. Икрамов Л. Т. Труды Ташкентск. фармацевт. ин-та, **2**, 341 (1960).
130. Икрамов Л. Т. Ж. аналит. химии, **16**, 368 (1961).
131. Ильинский М. А. Ber., **17**, 2581 (1884).
132. Ильинский М. А. Chem. Ztg., **19**, 1421 (1895).
133. Ильинский М. А., Кнорре Г. В. Ber., **18**, 699 (1885).
134. Ильинский М. А., Кнорре Г. В. Z. analyt. Chem., **24**, 595 (1885).
135. Ильинский М. А., Кнорре Г. В. Z. angew. Chem., **6**, 264 (1893).
136. Исаков П. М. Вестн. Ленингр. ун-та, № 10, 163, (1953).
137. Каковский И. А. Труды Ин-та горного дела АН СССР, вып. 3, 255 (1956); Цветные металлы, **30**, № 7, 42 (1957).
138. Капустинский А. Ф. Ж. прикл. химии, **16**, 50 (1943).
139. Капустинский А. Ф., Солохин В. А. Изв. вузов, Химия и хим. технол., № 4, 3 (1958).
140. Классен А. Электроанализ. М.—Л., Госхимтехиздат, 1934, стр. 186.
141. Клячко Ю. А., Шапиро С. А. Курс химического качественного анализа. М., Госхимиздат, 1960.
142. Коберелова Ст., Трифионов А. Годишник Хим.-технол. ин-т, № 1, 261 (1957); РЖХим., **1958**, 77282.
143. Коблянский А. Г. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **7** (10), 89 (1956).
144. Коваленко П. Н. Ж. прикл. химии, **24**, 951 (1951).
145. Коваленко П. Н. Укр. хим. журн., **20**, 549 (1954).
146. Коваленко П. Н. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **5** (8), 120 (1954).
147. Коваленко П. Н. Ж. физ. химии, **33**, 241 (1959).

148. Коваленко П. Н., Надеждина Л. С. Зав. лаб., **17**, 1286 (1951).
149. Коваленко П. Н., Надеждина Л. С. Ж. общ. химии, **22**, 740 (1952).
150. Коваленко П. Н., Надеждина Л. С. Уч. зап. Ростовск.-н/Д ун-та, **25**, 45 (1955).
151. Колпакова И. Д., Ластовский Р. П., Дятлова Н. М. Ж. аналит. химии, **15**, 419 (1960).
152. Кольтгоф И. М., Стенгер В. А. Объемный анализ, т. 2. М.—Л., Госхимиздат, 1952, стр. 352.
153. Комаровский А. С., Овечкин Б. Хим. фармацевт. вестн., № 5, 6 (1926).
154. См. [271a].
155. Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа. Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1955.
156. Комарь Н. П., Толмачев В. Н. Уч. зап. Харьковск. ун-та, т. 37. Труды Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун-та, **8**, 95 (1951).
157. Комарь Н. П., Толмачев В. Н., Коробка З. А. Уч. зап. Харьковск. ун-та, т. 37. Труды Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун-та, **8**, 87 (1951).
158. Комарь Н. П., Толмачев В. А., Елисаветинская С. Б. Уч. зап. Харьковск. ун-та, т. 54. Труды хим. фак. и Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун-та, **12**, 137 (1954).
159. Комарь Н. П., Толмачев В. П., Рудякова И. А. Уч. зап. Харьковск. ун-та, т. 54. Труды хим. фак. и Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун-та, **12**, 147 (1954).
160. Комарь Н. П., Толмачев В. П., Сизоненко Н. Т. Уч. зап. Харьковск. ун-та, т. 54. Труды хим. фак. и Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун-та, **12**, 155 (1954).
161. Коренман И. М. Уч. зап. Горьковск. ун-та, № 10, 70 (1941).
162. Коренман И. М. Зав. лаб., **3**, 713 (1934).
163. Коренман И. М. Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 1, 96 (1960).
164. Коренман И. М. Mikrochemie, **9**, 223 (1931).
165. Коренман И. М. Pharm. Zentralhalle, **74**, 54 (1933).
166. Коренман И. М. Pharm. Zentralhalle, **71**, 769 (1930).
167. Коренман И. М. Pharm. Zentralhalle, **72**, 225 (1931).
168. Коренман И. М., Микрористаллоскопия. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
169. Коренман И. М., Крайнова З. В. Труды по химии и хим. технол. Н.-и. ин-та химии Горьковск. ун-та, вып. 2, 303 (1962).
170. Коренман И. М., Крайнова З. В., Милушкова Л. А. Изв. вузов, Химия и хим. технол., **2**, 161 (1959).
171. Коренман И. М., Туманов А. А. Труды Комиссии по аналитич. химии АН СССР, **11**, 198 (1960).
172. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Барышникова М. Н. Ж. общ. химии, **26**, 365 (1956).
173. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Глазунова З. И., В сб.: Применение меченых атомов в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 29.
174. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р. Ж. неорган. химии, **1**, 852 (1956).
175. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Шапкин Г. А. Труды по химии и хим. технол., вып. 2, 393 (1959).
176. Коринфский А. А. Зав. лаб., **8**, 688 (1939).
177. Коршунов И. А., Щенникова М. К. Ж. аналит. химии, **4**, 5 (1949).
178. Кост А. Н., Бусев А. И., Грандберг И. И., Бырько В. М. Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., № 2, 349 (1958).
179. Кочева Л. Л. Годишник Софийск. ун-та, Физ.-матем. фак., **52**, 147 (1959); РЖХим., **1962**, 4Д114.
180. Кошкин Н. В., Шрейпер Н. М. Ж. аналит. химии, **18**, 757 (1963).
181. Креймер С. Е., Тужилина Н. В., Гаева Л. М., Лемехов А. С. Ж. аналит. химии, **16**, 303 (1961).

182. Крейнгауз Б. П., Чижиков Д. М. Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 141 (1955).
183. Крешков А. П., Саюшкина Е. Н. В сб.: Хроматография, ее теория и применение. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 367.
184. Кривцова Л. И. Уч. зап. Пятигорск. фармацевт. ин-та, 4, 141 (1959).
185. Крутов Р. А. Месторождения кобальта. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 18.
186. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
187. Кузнецов В. И., Серякова И. В. Зав. лаб., 23, 1176 (1957).
188. Кулак А. И. Ж. аналит. химии, 12, 727 (1957).
189. Кулевакина В. В., Савельева В. И. Научн. работы студ. Моск. фармацевт. ин-та, вып. 1, 143 (1957).
190. Кульберг Л. М. Ж. прикл. химии, 7, 406 (1934).
191. Кульберг Л. М. Укр. хим. журн., 8, 133 (1933).
192. Кульберг Л. М. Органические реактивы в аналитической химии. М.—Л., Госхимиздат, 1950.
193. Кульберг Л. М., Альтерзон Г. С. Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, 30, 194 (1952).
194. Кульберг Л. М., Альтерзон Г. С., Вельтман Р. П. Капельный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
195. Кульберг Л. М., Ковалева А. Г. Ж. неорганической химии, 1, 958 (1956).
196. Кухтевич И. Л. В сб.: Некоторые вопросы фармации. Киев, Госмедиздат УССР, 1956, стр. 128.
197. Ластовский Р. П., Вайнштейн Ю. И., Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Ж. аналит. химии, 10, 128 (1955); 13, 31 (1958).
198. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., ИЛ, 1954.
199. Левашева Л. Б., Дариенко Е. П., Дегтярев В. Ф. Ж. общ. химии, 25, 1066 (1955).
200. Лендель Г. Э., Гофман Д. И., Брайт Г. А. Анализ черных металлов. М.—Л., Госхимтехиздат, 1934.
201. Лисовский Д. И. Сборник научн. трудов Моск. ин-та цвет. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, № 26, 74 (1957).
202. Лодочникова Н. В. Информ. сборник Всес. н.-и. геол. ин-та, № 3, 116, (1956).
203. Лошкарева Г. В. Труды Уральск. политехн. ин-та, сб. 57, 61 (1956).
204. Лошкарева Г. В. Зав. лаб., 24, 813 (1958).
205. Лошкарева Г. В. Труды Уральск. политехн. ин-та, сб. 96, 146 (1960).
206. Лошкарева Г. В., Никитина Б. Н., Лошкарева Т. А. Изв. вузов, Химия и хим. технол., 3, 960 (1960).
207. Лурье Ю. Ю., Троицкая М. И. Mikrochemie, 22, 101 (1937).
208. Лурье Ю. Ю., Гинзбург Л. Б. Зав. лаб., 5, 535 (1938).
209. Лурье Ю. Ю., Таль Э. М. Зав. лаб., 8, 383 (1939).
210. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Госхимиздат, 1962.
211. Ляликов Ю. С., Курилко К. И., Орендлихер Ф. Г. Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-та, 14, 133 (1954).
212. Магакьян И. Г. Рудные месторождения. Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1961, стр. 187.
213. Малов С. И., Елисеев А. А. Зав. лаб., 7, 145 (1938).
214. Малюга Д. П. Труды Всес. конф. по аналит. химии, 2, 493 (1943); Ж. общ. химии, 13, 391 (1943).
215. Малюга Д. П. Ж. аналит. химии, 1, 176 (1946); 2, 323 (1947).
216. Малюга Д. П. Ж. аналит. химии, 10, 107 (1955).
217. Мальцев В. Ф. В сб.: Производство труб, вып. 3. Харьков, 1960, стр. 154. РЖХим., 1961, 8Д118.
218. Марченко З., Минчевски Е. Ж. аналит. химии, 17, 23 (1962).

219. Мигаль П. К., Сычова А. Я. Ж. неорган. химии, **3**, 314 (1958).
220. Мищенко К. П., Поминов И. С. Ж. физ. химии, **31**, 2026 (1957).
221. Модряну Ф., Иорга Н. Ж. аналит. химии, **13**, 617 (1958).
222. Морачевский Ю. В., Башун З. С. Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1185 (1956).
223. Морачевский Ю. В., Башун З. С. Зав. лаб., **24**, 20 (1958).
224. Морачевский Ю. В., Зайцев В. П., Таранов А. П. Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, № 297, 85 (1960).
225. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960.
226. Мухина З. С. Зав. лаб., **4**, 150 (1935).
227. Мухина З. С., Никитина Е. И., Буданова Л. М., Володарская Р. С., Поляк Л. Я., Тихонова А. А. Методы анализа металлов и сплавов. М., Гос. изд-во оборон. пром-сти, 1959.
228. Надежина Л. С., Коваленко П. Н. Докл. АН СССР, **101**, № 6, 1073 (1955).
229. Надежина Л. С., Коваленко П. Н. Ж. общ. химии, **26**, 1579 (1956).
230. Надежина Л. С., Коваленко П. Н. Уч. зап. Ростовск.-н/Д. ун-та, **40**, 69 (1958).
231. Надежина Л. С., Коваленко П. Н. Труды Ленингр. политехн. ин-та, № 201, 127 (1959).
232. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Полумикрохимический анализ минералов и руд. М.—Л., Госхимиздат, 1950.
233. Назаренко В. А., Шитарева Г. Г. Зав. лаб., **24**, 832 (1958).
234. Назаревич Е. С. Укр. хим. журн., **19**, 544 (1953).
235. Назарова Л. В. Уч. зап. Кишиневск. ун-та, **56**, 35 (1960).
236. Ненадкевич К. А., Салтыкова В. С. Ж. аналит. химии, **1**, 123 (1946).
237. Нессонова Г. Д., Погосянц Е. К. Ж. аналит. химии, **11**, 754 (1956).
238. Овчинникова Т. М., Иоффе Э. Ш., Ротинян А. Л. Докл. АН СССР, **100**, № 3, 469 (1955).
239. Ольшанова К. М. Труды Моск. технол. ин-та мясн. и молоч. пром-сти, вып. 6, 163 (1956).
240. Ольшанова К. М., Колоскова З. А. Труды Моск. технол. ин-та мясн. и молочн. пром-сти, вып. 8, 109 (1958).
241. Ольшанова К. М., Чмутов К. В. Ж. аналит. химии, **13**, 162 (1958).
242. Орлова Л. М. Зав. лаб., **25**, 417 (1959).
243. Остроумов Э. А. Зав. лаб., **7**, 20 (1938).
244. Остроумов Э. А. Новые методы химического анализа с применением органических оснований. М., Госгеолгиздат, 1952.
245. Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. аналит. химии, **15**, 719 (1960).
246. Остроумов Э. А., Волков И. И. Труды Ин-та океанол. АН СССР, **47**, 150 (1961).
247. Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. аналит. химии, **17**, 461 (1962).
248. Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. аналит. химии, **18**, 52 (1963).
249. Ощеповский В. В. Ж. аналит. химии, **11**, 606 (1956).
250. Павлюченко М. М., Жуховицкая А. Л. Уч. зап. Белорусск. гос. ун-та, серия хим., вып. 29, 102 (1956).
251. Паладе Д. М. Автореф. дисс. Кишинев, 1963.
252. Пархоменко Н. В., Прик Г. А., Яцимирский К. Б. Ж. аналит. химии, **16**, 599 (1961).
253. Певцов Г. А. Зав. лаб., **8**, 10, 1176 (1939).
254. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Гудима Н. В. Кобальт. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
255. Перельман Е. Ю. Вестн. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, Чкаловск. отд., № 5, 31 (1954).
256. Пешкова В. М., Бочкова В. М. Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технол., № 1, 62 (1958).

257. Пешкова В. М., Бочкова В. М. Труды Комиссии по аналит. химии, **8** (11), 125 (1958).
258. Пешкова В. М., Долманова И. Ф., Семенова Н. М. Ж. аналит. химии, **18**, 1228 (1963).
259. Пешкова В. М., Загоревский В. А., Бочкова В. М., Кузнецов Д. И. Вестн. Моск. ун-та, серия матем., механ., астрон., физ., химии, № 1, 117 (1957).
260. Пилипенко А. Т. Ж. аналит. химии, **8**, 286 (1953).
261. Пилипенко А. Т., Боголюбский В. А. Укр. хим. журн., **22**, 97 (1956).
262. Пилипенко А. Т., Улько Н. В. Ж. аналит. химии, **10**, 299 (1955).
263. Плетнев С. А., Арефьева Т. В., Таль Э. М., Дубовицкая Э. И. Зав. лаб., **12**, 38 (1946).
264. Подчайнова В. Н. Труды Уральск. политехн. ин-та, сб. 57, 26 (1956).
265. Поляк Л. Я. Зав. лаб., **17**, 141 (1951).
266. Полякин Ю. Л. Труды Грозненск. нефт. ин-та, сб. 20, 24 (1958).
267. Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.
268. Попов М. А. Ж. аналит. химии, **11**, 357 (1956).
269. Потылицын М. А. Bull. soc. chim. de Paris, **6**, 264 (1891).
270. Пятницкий И. В., Малоштан О. Р. Наук. зап. Київск. ун-та, **16**, № 15, 125 (1957).
271. Пятницкий И. В. Усп. химии, **32**, 93 (1963).
- 271а. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений. Под редакцией А. С. Комаровского. М.—Л., Госхимиздат, 1950.
272. Резник Б. Е., Длугач Р. Е. Научн. зап. Днепропетровск. ун-та, **43**, 73 (1953).
273. Ротинян А. Л., Хейфец В. Л., Николаева С. А. Ж. неорган. химии, **6**, 21 (1961).
274. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В. Ж. аналит. химии, **13**, 340 (1958).
275. Рязанов И. П. Труды Саратовск. гос. ун-та, **1**, 113 (1936).
276. Рязанов И. П., Чистота В. Д. Сборник научн. трудов Магнитогорск. горно-металлург. ин-та, вып. 16, 146 (1958).
277. Саксин В. Ф. Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, **5**, 67 (1960).
278. Самсолюк А. Ф. Зап. научн. студ. о-ва Львовск. торгово-экон. ин-та, вып. 1, 52 (1957).
279. Самусь Н. М. Ж. неорган. химии, **8**, 72 (1963).
280. Сейфер Г. Б., Макарова З. А., Сейфер М. А. Ж. неорган. химии, **8**, 1794 (1963).
281. Сергеева В. Уч. зап. Казахск. ун-та, **16**, 13 (1954).
282. Сердюк Л. С. В сб.: Современные методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, стр. 37.
283. Сиборг Г., Перлман И., Холлендер Дж. Таблицы изотопов. М., ИЛ, 1956, стр. 52; Справочник химика, т. 1, изд. 2-е. М.—Л., Госхимиздат, 1962 стр. 194.
284. Смейлс А. А. В кн.: Анализ следов элементов. М., ИЛ, 1961, стр. 499.
285. Соболев С. И. Ж. общ. химии, **23**, 906 (1953).
286. Соболев С. И. Ж. общ. химии, **23**, 901 (1953).
287. Соколова Е. В., Песис А. С., Панова И. И. Ж. аналит. химии, **12**, 489 (1957).
288. Сонгина О. П. Амперометрическое титрование в анализе минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1957.
289. Справочник химика, т. 1, 2-е изд. М.—Л., Госхимиздат, 1962.
290. Степин В. В., Поносов В. П., Силаева Е. В. Зав. лаб., **24**, 934 (1958).
291. Столяров К. П. Научн. бюлл. Ленингр. ун-та, № 33, 20 (1955).
292. Столяров К. П. Ж. аналит. химии, **16**, 452 (1961).
293. Стрекалова О. С. Автореф. дисс., Казань, 1956.

294. Стромберг А. Г., Зелянская А. И. Ж. общ. химии, **15**, 303 (1945).
295. Суйт А. Х. В сб.: Хроматография, ее теория и применение. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 445.
296. Тананаев И. В., Сильченко В. Г. Зав. лаб., **12**, 140 (1946).
297. Тананаев И. В., Шапиро Л. М. Ж. неорган. химии, **2**, 1424 (1957).
298. Тананаев И. В., Шапиро Л. М. Сборник научн. работ Белорусск. политехн. ин-та, вып. **63**, 159 (1958).
299. Тананаев Н. А. Укр. хим. журн., **2**, 2742 (1926).
300. Тананаев Н. А. Z. anorg. allg. Chem., **140**, 320 (1924).
301. Тананаев Н. А., Ганаго Л. И. Труды Уральск. политехн. ин-та, сб. **57**, 5 (1956).
302. Тананаев Н. А., Дарбинян М. В., Канканян А. Г. Зав. лаб., **2**, 37 (1933).
303. Тананаев Н. А., Карякин Ю. В., Мурашова В. И. Зав. лаб., **9**, 1084 (1940).
304. Танаанайко М. М., Винокурова Г. Н. Укр. хим. журн., **28**, 651 (1962).
305. Танатар С., Петров С. ЖРФХО, **42**, 95 (1910).
306. Толмачев В. Н. Уч. зап. Харьковск. ун-та, т. **95**. Труды хим. фак. и Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун-та, **18**, 153 (1957).
307. Толмачев В. Н., Бабенко А. С. Укр. хим. журн., **28**, 550 (1962).
308. Толмачев В. Н., Серпухова Л. Н., Самойлов В. П. Уч. зап. Харьковск. ун-та, **76**, 73 (1956).
309. Толмачев В. Н., Серпухова Л. Н., Самойлов В. П. Ж. неорган. химии, **2**, 2078 (1957).
310. Толмачев В. Н., Серпухова Л. Н. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **8** (11), 115 (1958).
311. Торопова В. Ф. Ж. неорган. химии, **1**, 243 (1956).
312. Торопова В. Ф., Бердникова Н. П. Уч. зап. Казанск. ун-та, **112**, № 4, 155 (1952—1953).
313. Торопова В. Ф., Стрекалова О. С. Зав. лаб., **24**, 140 (1958).
314. Тредвелл Ф. Курс аналитической химии, т. II, кн. I. Весовой анализ. М.—Л., ГНТИ, 1931, стр. 108.
315. Тредвелл Ф., Голл В. Качественный анализ, М.—Л., ОНТИ, 1933.
316. Троицкая М. И., Заглодина Т. В. Зав. лаб., **13**, 145 (1947).
317. Троицкий К. В. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **7** (10), 96 (1956).
318. Турьян Я. И., Серова Г. Ф. Ж. физ. химии, **31**, 1976 (1957).
319. Турьян Я. И., Тенер Г. Э., Редченко Л. Ф. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **7** (10), 162 (1956).
320. Усатенко Ю. И., Виткина М. А. Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технол., № 3, 502 (1958).
321. Файгель Ф. Капельный анализ. М., ОНТИ, 1937.
322. Файнберг С. Ю. Технический анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1953.
323. Фалеев П. В. Зав. лаб., **8**, 381 (1939).
324. Фиалков Я. А., Аксельруд Н. В. Укр. хим. журн., **16**, 75, 283, 296 (1950).
- 324а. Фиалков Я. А., Шека З. А., Крисс Е. Е. Ж. неорган. химии, **4**, 472 (1959).
325. Финкельштейн Д. Н. Зав. лаб., **22**, 648 (1956).
326. Фомин В. В., Синьковский В. В. Ж. неорган. химии, **1**, 2316 (1956).
327. Фортунатов Н. С., Назаренко Ю. П., Михайловская В. И. Ж. общ. химии, **25**, 656 (1955).
328. Фортунатов Н. С., Михайловская В. И., Назаренко Ю. П. Укр. хим. журн., **22**, 536 (1956).
329. Хадеев В. А., Глазунова Л. А. Узб. хим. журн., № 3, 24 (1959).

330. Хадеев В. А., Мирбадалева А. И. Ж. аналит. химии, **11**, 710 (1956).
331. Харитонов В. В. Труды Ивановск. хим. технол. ин-та, вып. 7, 22 (1958).
332. Хейфец З. И., Алесковский В. Б. Труды Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 48, 179 (1958).
333. Хохлова О. И. Аптечное дело, **3**, 17 (1954).
334. Цимблер М. Е. Укр. хим. журн., **17**, 587 (1951).
335. Цимблер М. Е. Ж. общ. химии, **24**, 1175 (1954).
336. Цинберг С. Л. Зав. лаб., **6**, 1009 (1937).
337. Цитович И. К. Ж. аналит. химии, **17**, 621 (1962).
338. Цитович И. К., Никитина Н. Г. Изв. вузов. Химия и хим. технол., **6**, 567 (1963).
339. Цыб П. П. Зав. лаб., **16**, 1419 (1950).
340. Чепик М. Н. Зав. лаб., **15**, 1470 (1949).
341. Черкесов А. И. Ж. аналит. химии, **17**, 16 (1962).
342. Черкесов А. И., Жигалкина Т. М. Укр. хим. журн., **23**, 381 (1957).
343. Чернихов Ю. А., Добкина Б. Н. Зав. лаб., **22**, 1019 (1956).
344. Чернобров С. М., Колонина Н. П. Ж. прикл. химии, **29**, 704, (1956).
345. Черный А. Т. Укр. хим. журн., **11**, 13 (1936).
346. Чугаев Л. А. Z. anorg. Chem., **46**, 144 (1905).
347. Чухланцев В. Г. Ж. неорганической химии, **2**, 1190 (1957).
348. Шафран И. Г., Гордеева Р. И. Труды Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, вып. 21, 26 (1956).
349. Шах Ц. И. Укр. хим. журн., **22**, 336 (1956).
350. Шахтактинский Г. Б., Турчинский М. Л. Труды Азерб. индустр. ин-та, вып. 11, 70 (1955).
351. Шварценбах Г. В кн.: Комплексометрия. М., Госхимиздат, 1958.
352. Шевченко Л. Л. Укр. хим. журн., **26**, 547 (1960).
353. Шека З. А., Крисс Е. Е. Цветные металлы, № 11, 43 (1956).
354. Шеянова Ф. Р., Айрапетян А. Г., Рябова С. А., Рябов В. М. Труды по химии и хим. технол., вып. 2, 410 (1959).
355. Шунько А. Д. Научн. зап. Харьковск. ин-та сов. торговли, № 4, 233 (1954).
356. Шэнь Бан-жу. РЖХим., **1956**, 65300.
357. Шербаков В. Г. Зав. лаб., **8**, 389 (1939).
358. Шербаков В. Г., Холчева Т. С. Зав. лаб., **9**, 827 (1940).
359. Шербов Д. П. Зав. лаб., **15**, 1399 (1949).
360. Шукарев С. А., Лобанева О. А. Докл. АН СССР, **105**, 741 (1955).
361. Шукарев С. А., Толмачева Т. А., Оранская М. А. Ж. общ. химии, **24**, 2093 (1954).
362. Эгель Л. Е. Руды черных, цветных и редких металлов и их промышленное значение. М., Госгортехиздат, 1962.
363. Эристави Д. И., Броучек Ф. И., Цивцивадзе Ц. А. Труды Груз. политехн. ин-та, № 4 (65), 3 (1959).
364. Эристави Д. И., Броучек Ф. И., Цивцивадзе Т. А. Ж. аналит. химии, **14**, 631 (1959).
365. Эфендиев Д. А. Автореф. дисс. Баку, 1960.
366. Яворский. Chem. Ztg., **144**, 1 (1898).
367. Яцимирский К. Б. Ж. общ. химии, **24**, 1498 (1954).
368. Яцимирский К. Б., Берзин Б. Д. Изв. вузов, Химия и хим. технол., № 6, 28 (1958).
369. Яцимирский К. Б., Дучинский Ю. С., Евреев В. Н., Малькова Т. В. Ж. неорганической химии, **7**, 1831 (1962).
370. Яцимирский К. Б., Золотарев Е. К. Ж. физ. химии, **28**, 1292 (1954).

371. Яцимирский К. Б., Кораблева В. Д. Ж. неорган. химии, **3**, 339 (1958).
372. Яцимирский К. Б., Панкова Л. Л. Ж. общ. химии, **19**, 623 (1949).
373. Яцимирский К. Б., Харитонов В. В. Труды Ивановск. хим.-техн. ин-та, вып. 5, 6, (1956).
374. Юрист И. М., Шахова П. Г. Зав. лаб., **28**, 1183 (1962).
375. Abd El Raneem A. A., Dokhana M. M. Z. analyt. Chem., **189**, 389 (1962).
376. Abdine H. Arzneimittel Forsch., **6**, 698 (1956).
377. Ackermann G., Alferi C. Mikrochim. Acta, № 3, 390 (1961).
378. Ackermann H., Schwarzenbach G. Helv. chim. acta, **32**, 1543 (1949).
379. Adamson A. W., Ogata H., Grossman J., Newbori R. J. Inorg. a. Nucl. Chem., **6**, 319 (1958).
380. Adamski L., Jozefowicz K. Nukleonika, **6**, 325 (1961).
381. Adler J., Axelrod J. M. Spektrochim. acta, **7**, 91 (1955).
382. Afsprung H. E. Analyt. Chem., **23**, 1680 (1951).
383. Afsprung H. E., Barnes N. A., Potratz H. A. Analyt. Chem., **23**, 1680 (1951).
384. Agostini P. Ann. chim. appl., **19**, 164 (1929).
385. Agnew W. J. Analyst, **53**, 31 (1928).
386. Agrinier H. Bull. Soc. Franç., mineral. et cristallogr., **80**, 275 (1957).
387. Airan J. W., Barnabos J. J. Sci. a. Culture, **18**, 459 (1953).
388. Albert Ph. Ann. chimie, **1**, 827 (1956).
389. Allen F. G., Middleton A. R. Proc. Indian Acad. Sci., 147 (1922); C. A., **1924**, 952.
390. Almkvist G. Z. anorg. Chem., **103**, 239 (1918).
391. Almond H. Analyt. Chem., **25**, 166 (1953).
392. Almond H. Analyt. Chem., **25**, 1830 (1953).
393. Alschwang N. Bull. Soc. vand sci. natur. (Franç), **61**, 455 (1941).
394. Amin A. A. M., Abd El Raneem A. A., Osman F. A. Z. analyt. Chem., **167**, 8 (1959).
395. Anand V. D. Z. analyt. Chem., **174**, 192 (1960).
396. Anand V. D. Ann. Chimica, **50**, 432 (1960).
397. Anand V. D. Mikrochim. Acta, № 4, 650 (1961).
398. Anand V. D., Deshmukh G. S. J. Sci. Ind. Research, **BC19**, № 3, 103—105 (1960).
399. Anand V. D., Srivastava J. P., Deshmukh G. S. Z. analyt. Chem., **191**, 321 (1962).
400. Anderson J. R. A., Martin E. C. Analyt. chim. acta, **13**, 253 (1955).
401. Angell J. Compt. rend., **242**, 1021 (1956).
402. Armeanu V., Camboli D., Iancu C. Rev. chim., **9**, 218 (1958).
403. Arthur D., Motzok J., Branion H. D. Canad. J. Agric. Sci., **33**, 1 (1953).
404. Askew H. O., Dixon N. Z. New Zealand J. Sci. Technol., **18**, 707 (1937).
405. Atack F. W. J. Soc. Chem. Ind., **34**, 641 (1915).
406. Atack F. W. Z. anorg. Chem., **6**, 264 (1893).
407. Athavale V. T., Gulavane S. V., Tillu M. M. Analyt. chim. acta, **23**, 487 (1960).
408. Atkinson J. V. Chem. Rev., **1**, 10 (1943).
409. Auger V., Odinot L. Compt. rend., **178**, 710 (1924); J. Soc. Chem. Ind., **43**, 318 (1924).
410. Auger V., Lafontaine L., Caspar C. Compt. rend., **186**, 376 (1925).
411. Aures G. H., Annand R. R. Analyt. Chem., **35**, 33 (1963).
412. Aures G. H., Baird S. S. Talanta, **7**, 237 (1961).
413. Aures G. H., Glanville B. V. Analyt. Chem., **21**, 931 (1949).
414. Bag S. P., Fernando Q., Freiser H. Analyt. Chem., **35**, 294 (1963).
415. Bagshaw B., Hobson J. D. Analyst, **76**, 152 (1948).

416. Bailey P. H., Broodbank R. W. O. *Analyst*, **86**, 485 (1961).
417. Baker L. C. W., McCutcheon Th. P. *Analyt. Chem.*, **27**, 1625 (1955).
418. Baker C. W., McCutcheon Th. P. *Analyt. Chem.*, **22**, 944 (1950).
419. Ball T. R., Agruss M. S. J. *Am. Chem. Soc.*, **52**, 120 (1930).
420. Bandyopadhyay D., Ray P. J. *Indian Chem. Soc.*, **33**, 21 (1956).
421. Banerji S. N., Dey A. K. J. *prakt. Chem.*, **6**, 62 (1958).
422. Banks T. E., Tuppon R. L. F., Wormall A. *Biochem. J.*, **47**, 466 (1950).
423. Barbieri R., Belluco U., Bruno M. *Gazz. chim. ital.*, **87**, 1393 (1957); *РЖХИМ.*, **1958**, 60426.
424. Barcelo J. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **31**, 852 (1933); *C. A.*, **28**, 1295 (1934).
425. Barcelo J. *Spectrochim. Acta*, **10**, 245 (1958); *РЖХИМ.*, **1958**, 59899.
426. Barilari E. M., Unade Carletto M. A. *Rev. Asoc. bioquim. Argentina*, **20**, 173 (1955); *РЖХИМ.*, **1956**, 32774.
427. Barnabos J. *Naturwiss.*, **42**, 153 (1955).
428. Baron H. Z. *analyt. Chem.*, **140**, 173 (1953).
429. Baron H. *Landwirtsch. Forsch.*, **7**, 82 (1955); *РЖХИМ.*, **1956**, 4206.
430. Baron H. *Landwirtsch. Forsch.*, **6**, 13 (1954); *РЖХИМ.*, **1954**, 50233.
431. Bartha L., Gorog S. *Magyar kem. folyoirat.*, **64**, 48 (1958); *РЖХИМ.*, **1958**, 70560.
432. Baudisch O., Karrzeff N. *Ber.*, **45**, 1164 (1912).
433. Baudisch O., Rothschild S. *Ber.*, **48**, 1660 (1915).
434. Baudisch O. *Science*, **92**, 336 (1940).
435. Beaumont F. T. *Metallurgie*, **29**, 217 (1944); *C. A.*, **38**, 2582 (1944).
436. Beaver W. D., Trevornow L. E., Estill W. E., Yates P. S., Moore T. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4556 (1953).
437. Beck G. *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **33**, 188 (1947).
438. Beeson K. C. *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **36**, 405 (1953).
439. Bayliss N. S., Pickering R. W. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 446 (1946).
440. Beeson K. C., Gregory R. L. *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **33**, 409 (1950).
441. Belcher R., Spooner C. *Metallurgia*, **30**, 49 (1944).
442. Belluci J., Chiucini A. *Gazz. chim. ital.*, **49**, 11, 187 (1919); *C. A.*, **14**, 908 (1920).
443. Belluci J. *Gazz. chim. ital.*, **49**, 11, 294 (1919); *C.*, **IV**, 216 (1920).
444. Benedetti-Pichler A. A. *Z. analyt. Chem.*, **70**, 254 (1927).
445. Benedetti-Pichler A. A., Spikes W. F. *Mikrochemie*, **15**, 271 (1934).
446. Berg E. W., McIntyre R. T. *Analyt. Chem.*, **26**, 813 (1954).
447. Berg E. W., Strassner J. E. *Analyt. Chem.*, **27**, 127 (1955).
448. Berg E. W., McIntyre R. T. *Analyt. Chem.*, **27**, 195 (1955).
449. Berg E. W., Strassner J. E. *Analyt. Chem.*, **27**, 1131 (1955).
450. Berg R. Z. *analyt. Chem.*, **76**, 191 (1929).
451. Berkhout H. W., Jongen G. H. *Chem. Weekbl.*, **49**, 506 (1953); *РЖХИМ.*, **1955**, 3956.
452. Bersin T. Z. *analyt. Chem.*, **85**, 428 (1931).
453. Bertiaux L. *Bull. Soc. Chim.*, **35**, 64 (1924); *Ann. chim. anal. chim. appl.*, **6**, 4 (1924); *C. A.*, **18**, 953 (1924).
454. Bertorelle E., Paglia E. *Chimica e industria*, **38**, 384 (1956); *РЖХИМ.*, **1956**, 75304.
455. Besson J. *Bull. Soc. chim. France*, **1953**, 725; *РЖХИМ.*, **1955**, 2288.
456. Betteridge D., Fernando Q., Freiser H. *Analyt. Chem.*, **35**, 294 (1963).
457. Betteridge D., Todd P. K., Fernando Q., Freiser H. *Analyt. Chem.*, **35**, 729 (1963).
458. Biedermann W., Schwarzenbach G. *Chimia*, **2**, 1 (1948).
459. Bigli C., Trabaneli G., Pancaldi G. *Ann. Chimica*, **48**, 1128 (1958); *РЖХИМ.*, **1959**, 49209.

460. Bischoff E., Gener G. *Angew. Chem.*, **54**, 238 (1941).
461. Blasius E., Negwer M. *Naturwiss.*, **39**, 257 (1952).
462. Blasius E., Olbrich G. *Z. analyt. Chem.*, **151**, 81 (1956).
463. Blasius E., Götting W. *Z. analyt. Chem.*, **162**, 423 (1958).
464. Blay N. J., Warren L. A. *Analyst*, **76**, 115 (1951).
465. Bobtelsky M., Jungreis E. *Analyt. chim. acta*, **12**, 248 (1955).
466. Bobtelsky M., Jungreis E. *Analyt. chim. acta*, **12**, 263 (1955).
467. Bobtelsky M., Jungreis E. *J. Inorg. a. Nucl. Chem.*, **2**, 38 (1956).
468. Bobtelsky M., Heitner C. *Bull. Soc. chim. France*, **18**, 502 (1951).
469. Bobtelsky M., Spiegler K. *J. Chem. Soc.*, **1949**, 143.
470. Bobtelsky M., Bar-Gadda J. *Bull. Soc. chim. France*, № 7—8, 687 (1953).
471. Bobtelsky M., Bar-Gadda J. *Bull. Soc. chim. France*, № 3, 276 (1953).
472. Bock R., Kusche H., Bock E. *Z. analyt. Chem.*, **138**, 167 (1953).
473. Bock R. *Z. analyt. Chem.*, **133**, 110 (1951).
474. Bock R., Herrman H. *Z. anorg. Chem.*, **284**, 288 (1956).
475. Bocquet G., Paris R. A. *Analyt. chim. acta*, **14**, 201 (1956).
476. Bode H. *Z. analyt. Chem.*, **144**, 165 (1955).
477. Bode H. *Z. analyt. Chem.*, **143**, 182 (1954).
478. Bogatski G. *Arch. Eisehüttenw.*, **17**, 125 (1943).
479. Bogdan El., Motas M., Giurgiu D. *РЖХИМ.*, **1961**, 9Д113.
480. Bognar J. *Magyar kem. folyoirat*, **59**, 24 (1953).
481. Bognar J. *Mikrochim. acta*, № 6, 901 (1961).
482. Bognar J. *Nehezipari müsz. egyet. kozl.*, № 1, 7 (1957).
483. Bognar J., Sarosi S. *Magyar kem. folyoirat*, **65**, 28 (1959); *Acta chim. Acad. sci. hung.*, **19**, 41 (1959).
484. Bognar J., Jellinek O. *Magyar kem. folyoirat.*, **67**, 100, 103 (1961).
485. Bognar J. *Magyar kem. folyoirat.*, **66**, 331 (1960).
486. Bognar J., Jellinek O. *Magyar kem. folyoirat*, **67**, 73, 143 (1961).
487. Bognar J. *Magyar tud. akad. kem. tud. oszt. kozl.*, **9**, 335 (1958); *РЖХИМ.*, **1959**, 4253.
488. Bolatre P., Pinkas M. *Chim. analyt.*, **43**, 433 (1961).
489. Bolton S., Ellin R. J. *J. Pharm. Sci.*, **51**, 533 (1962).
490. Boni E., Hemmeler A. *Chimica*, **34**, 445 (1958); *РЖХИМ.*, **1959**, 45496.
491. Bönig G. *Landwirtsch. Fortschr.*, **6**, 37 (1954).
492. Bönig G. *Landwirtsch. Fortschr.*, **9**, 97 (1956).
493. Bönig G., Heigener H. *Landwirtsch. Fortschr.*, **9**, 89 (1956).
494. Borrel M., Paris R. A. *Analyt. chim. acta*, **4**, 279 (1950); **6**, 387, 393 (1952).
495. Böttger W. *Mikrochemie*, **1930**, 29; *C.*, II, 277 (1931).
496. Bovalini E., Casini A. *Ann. chimica*, **42**, 610 (1952); *C. A.*, **47**, 3172 (1953).
497. Boyland E. *Analyst*, **71**, 230 (1946).
498. Bozsai J. *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **9**, 195 (1956); *РЖХИМ.*, **1957**, 77400.
499. Bradt W. E., Lyons R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2644 (1926).
500. Braley S. A., Hobbart F. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 482 (1921).
501. Branchetiere A., Pirlot J. M. *Compt. rend. Soc. Biol.*, **101**, 858 (1929).
502. Brau E. F. *Rev. facultad cienc. quim. univ. nacl. La Plata*, **6**, 65 (1933); *C. A.*, **28**, 2641 (1934).
503. Braun T. *Rev. chim.*, **6**, 252 (1955); *РЖХИМ.*, **1956**, 68604.
504. Braun T. *Rev. chim.*, **7**, 118 (1956); *РЖХИМ.*, **1956**, 78415.
505. Brdicka R. V. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **2**, 489, 545 (1930); **3** 396 (1931).
506. Brdicka R. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **5**, 112 (1938).
507. Breda E. J., Meites L., Reddy Th. B., West Ph. W. *Analyt. chim. acta*, **14**, 390 (1956).

508. Brenner C. *Helv. chim. acta*, **3**, 97 (1920).
509. Britton H. T. S. *J. Chem. Soc.*, **127**, 2110 (1925).
510. Brooksbank W. A., Ledicotte G. W., Dean J. A. *Analyt. Chem.*, **30**, 1785 (1958).
511. Brophy D. H. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 363 (1931).
512. Brown W. B., Steinbach J. F. *Analyt. Chem.*, **31**, 1805 (1959).
513. Brubaker C. H., Johnson C. E. *J. Inorg. a. Nucl. Chem.*, **9**, 184 (1959).
514. Brummet B. D., Hollweg R. M. *Analyt. Chem.*, **28**, 448 (1956).
515. Brunck O. *Z. angew. Chem.*, **2**, 1847 (1907).
516. Brunck O. *Chem. Ztg.*, **28**, 514 (1908).
517. Bruner L., Zawadsky J. Z. *anorg. Chem.*, **65**, 136 (1910).
518. Bruss D. B., De Vries Th. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 733 (1956).
519. Bucherer H. T., Meier F. W. *Z. analyt. Chem.*, **89**, 161 (1932).
520. Bucklow J. A., Hoar T. P. *Metallurgia*, **48**, 317 (1953); *РЖХИМ.*, **1957**, 43501.
521. Budesinsky B. *Chem. listy*, **52**, 247 (1958).
522. Burgass R. *Z. angew. Chem.*, **9**, 596 (1896).
523. Burke R. W., Yoe J. H. *Analyt. Chem.*, **34**, 1378 (1962).
524. Burriel F., Gallego R. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **B49**, 587 (1953); *РЖХИМ.*, **1955**, 23964.
525. Buscarons F., Artigas J. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **48B**, 140 (1952).
526. Buscarons F., Munne L. *Analyt. chim. acta*, **19**, 432 (1958).
527. Buscarons F., Cassasas E. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **B51**, 331 (1955); *РЖХИМ.*, **1956**, 19473.
528. Butler J. *Abstr. doct. thes. Chem. Iowa State Coll.* (1953—1954); *Iowa State Coll. J. Sci.*, **29**, 388 (1955).
529. Butler L. I., Allen H. O. *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **25**, 567 (1942); *C. A.*, **36**, 6435 (1942).
530. Calder A. B. *Nature*, **189**, 165 (1961).
531. Caldwell J. R., Moyer H. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2375 (1935).
532. Callaghan C. M., Fernelius W. C., Block B. P. *Analyt. chim. acta*, **16**, 101 (1957).
533. Callan T., Henderson J. A. R. *Analyst*, **54**, 650 (1929).
534. Calzolari C., Donda A. *Ann. chimica*, **44**, 280 (1954); *РЖХИМ.*, **1955**, 29173.
535. Calzolari C., Furlani C. *Ann. Triest. cur. Univ. Trieste Sez.*, **2**, 22, (1953).
536. Cameron A. J., Gibson N. A. *Analyt. chim. acta*, **25**, 24 (1961).
537. Campen W. A. C., Geerling H. *Chem. Weekbl.*, **48**, 193 (1952).
538. Campen W. A. C. *Chem. Weekbl.*, **53**, 398 (1957); *РЖХИМ.*, **1958**, 912.
539. Campo A., Ferrer J. *Chem. Ztg.*, **35**, 797, 998, 1365 (1911).
540. Campo A., Ferrer G. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **9**, 201, 272 (1911); *Rev. real. Acad. cien. Madrid*, **9**, 979, 1911; *C. A.*, **6**, 462 (1912).
541. Camunas A., Mingarro E., Bru A. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **A56**, 121 (1960); *РЖХИМ.*, **1961**, 14Д90.
542. Cardini C. E., Jung W., Fuksman M. *Anales Asoc. quim. Argentina*, **31**, 191 (1943); *C. A.*, **38**, 5746 (1944).
543. Carleson G. *Acta chim. Scand.*, **8**, 1673 (1954).
544. Carlos Baro Graf J. *Pub. inst. investigaciones microquim. Univ. nacl. litoral (Rosario, Argentina)*, **4**, 53 (1940); *C. A.*, **36**, 367 (1942).
545. Caron M. H. *Патент США* 2738266, 1956; *РЖХИМ.*, **1958**, 61538.
546. Cartledge G. H., Nikols P. M. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 20 (1941).
547. Cartledge C. H., Djang T. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **8**, 3214 (1933).
548. Cassy F. *Chem. a. Ind.*, № 16, 305 (1956); *РЖХИМ.*, **1956**, 75305.
549. Cattelain E. *J. Pharm. chim.*, (8), **2**, 485, 525 (1925).

550. Centappi F. A., Ross A. M., Sesa M. A. *Analyt. Chem.*, **28**, 1651 (1950).
551. Cetini G., Ricca F. *Gazz. chim. ital.*, **84**, 674 (1954); *РЖХим.*, **1955**, 34645.
552. Cetini G. *Atti Acad. sci. Torino, Cl. sci. fis. mat. e natur.*, **89**, 286 (1954—1955); *РЖХим.*, **1957**, 74646.
553. Chabereck S., Martell A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1477 (1955).
554. Chabereck S., Martell A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6021 (1952).
555. Chabereck S., Courney R. C., Martell A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5057 (1952).
556. Chabereck S., Courney R. C., Martell A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2185 (1953).
557. Chabereck S., Martell A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5052 (1952).
558. Chabereck S., Martell A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2888 (1953).
559. Chapin W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 1029 (1907).
560. Charles R. G., Freiser H. *Analyt. chim. acta*, **11**, 1 (1954).
561. Charles R. G., Langer A. J. *Phys. Chem.*, **63**, 603 (1959); *РЖХим.*, **1959**, 71029.
562. Charlot G. *Bull. Soc. chim. France*, **4**, 1235, 1244 (1937).
563. Cheng K. L., Brau R. H. *Analyt. Chem.*, **27**, 782 (1955).
564. Cheng K. L., Lott P. F. *Analyt. Chem.*, **28**, 462 (1956).
565. Cheng K. L. *Analyt. Chem.*, **30**, 1035 (1958).
566. Chiarrottino A. *Industria chimica*, **8**, 32 (1933); *C. A.*, **27**, 2396 (1933).
567. Chichilo P., Specht A. W., Whittaker C. W. *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **38**, 903 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 4817.
568. Chilton J. *Analyt. Chem.*, **26**, 940 (1954).
569. Chilton J. *Analyt. Chem.*, **25**, 1274 (1953).
570. Chirnside R. C., Cluley H. J., Proffitt P. M. C. *Analyst*, **72**, 351 (1947).
571. Christoffersen R. E., Deskin W. A. *Proc. Iowa Acad. Sci.*, **66**, 189 (1959).
572. Cifka J., Ryba O., Suk V., Malat M. *Chem. listy*, **50**, 888 (1956).
573. Claassen A., Daamen A. *Analyt. chim. acta*, **12**, 547 (1955).
574. Claassen A., Westerveld W. *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **67**, 720 (1948).
575. Clark L. J. *Analyt. Chem.*, **30**, 1153 (1958).
576. Clark R. E. D., Tamale-Ssali Ch. E. *Analyst*, **84**, 16 (1959).
577. Clark R. E. D. *Analyst*, **82**, 177 (1957).
578. Clark R. E. D. *Analyst*, **83**, 396 (1958).
579. Clark R. E. D. *Analyst*, **83**, 431 (1958).
580. Classen A. Z. *analyt. Chem.*, **16**, 471 (1877); **18**, 175, 189 (1879).
581. Coehn A., Gläser M. *Z. anorg. Chem.*, **33**, 9 (1903).
582. Coetzee J. F. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 997.
583. Coffetti G., Foerster F. *Ber.*, **38**, 2936 (1905).
584. Cogan E. *Analyt. Chem.*, **32**, 973 (1960).
585. Compin L. *Ann. chim. analyt. chim. appl.*, **2**, 218 (1920).
586. Compin L. *Bull. sci. pharmacol.*, **27**, 129 (1920); *C. A.*, **14**, 2315 (1920).
587. Congdon L. A., Chen T. H. *Chem. News*, **128**, 132 (1924); *C.*, **1**, 2458 (1924).
588. Corsini A., Mai-Ling Yih I., Fernando Q., Freiser H. *Analyt. Chem.*, **34**, 1090 (1962).
589. Constantinescu M. *Rev. chim.*, **4**, 11 (1958); *РЖХим.*, **1955**, 21375.
590. Cox H. *Analyst*, **69**, 235 (1944).
591. Craig A., Cudorff L. *Chemist-Analyst*, **24**, 10 (1935).
592. Cronheim G., Wink W. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 445 (1942).
593. Csokan P. Z. *analyt. Chem.*, **119**, 418 (1940).
594. Cumbers C. F., Coppock J. B. M. *J. Soc. Chem. Ind.*, **56T**, 405 (1937).
595. Cuta F., Rauscher K. *Chem. listy*, **48**, 1616 (1954).

596. Cuvelier V. *Naturv. Tijdschr.*, **11**, 131, 163 (1929); *C. A.*, **24**, 1313 (1930).
597. Cuvelier V. *Z. analyt. Chem.*, **101**, 108 (1935).
598. Cuvelier V. *Z. analyt. Chem.*, **102**, 16 (1935); *C.*, **1**, 3169 (1935).
599. Cuvelier V. *Z. analyt. Chem.*, **99**, 15 (1934).
600. Dakin H. D. *Z. analyt. Chem.*, **41**, 279 (1902).
601. Daniel S. S., Redfern J. P., Salmon J. E., Wall J. G. *Lab. Practice*, **7**, 15 (1958); *РЖХИМ.*, **1958**, 57139.
602. Danziger J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 578 (1902).
603. Datta S. K., Ghose P. *Z. analyt. Chem.*, **158**, 347 (1957).
604. Datta S. K. *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 238 (1957).
605. Davidson A. M. M., Mitchell R. L. *J. Chem. Soc. Ind.*, **59**, 232 (1940).
606. Dawkins A. E., Martin J. H. C. A., **18**, 642 (1924).
607. Day A. R., Taggart W. T. *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 545 (1928).
608. Dean J. A., Bryan H. A. *Analyt. chim. acta*, **16**, 87 (1957).
609. Debray H. *Ann. chim. Phys.*, **61**, 438 (1860).
610. Dede L., Ziericks H. *Z. analyt. Chem.*, **124**, 25 (1942).
611. De-Gray R. J., Ritterhausen E. P. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 26 (1943).
612. Denaro A. R., Occleshaw V. J. *Analyt. chim. acta*, **13**, 239 (1955).
613. Delepine M. *Bull. Soc. chim.*, **3-4**, 652 (1908); *C. A.*, **2**, 2768 (1908).
614. Deniges G. *Compt. rend.*, **180**, 1748 (1925).
615. Deniges G. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **1901**, 161.
616. Deniges G. *J. pharm. chim.*, **2**, 530 (1901).
617. Deniges G. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **70**, 101 (1932); *C. A.*, **27**, 927 (1933).
618. Deniges G. *Compt. rend.*, **194**, 895 (1932); *C. A.*, **26**, 2935 (1932).
619. Denney T. O., Monk C. B. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 992 (1951).
620. Deshmukh G. S., Anand V. D., Joseph A. *Z. analyt. Chem.*, **182**, 324 (1961).
621. Deshmukh G. S., Anand V. D., Joseph A. *Z. analyt. Chem.*, **180**, 174 (1961).
622. Deshmukh G. S., Anand V. D., Pandey C. M. *Z. analyt. Chem.*, **182**, 170 (1961).
623. Deshmukh G. S., Anand V. D., Vishwanath A. K. *Ann. chimica*, **50**, 439 (1960); *РЖХИМ.*, **1961**, 5Д89.
624. Deshmukh G. S., Rao A. L. J. *Z. analyt. Chem.*, **194**, 101 (1963).
625. Detwiler E. B., Willard M. L. *Mikrochemie*, **12**, 261 (1932); *C. A.*, **27**, 684 (1933).
626. Dick J. *Z. analyt. Chem.*, **82**, 406 (1930).
627. Dickens P., Maassen G. *Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforsch.*, **17**, 191 (1935).
628. Dickens P., Maassen G. *Arch. Eisenhüttenw.*, **9**, 487 (1935); *Z. analyt. Chem.*, **114**, 229 (1938).
629. Diehl H., Butler J. P. *Analyt. Chem.*, **27**, 777 (1955).
630. Ditz H. *Chem. Ztg.*, **25**, 109 (1901).
631. Ditz H., *Chem. Ztg.*, **46**, 122 (1922).
632. Ditz H., Hellebrand R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **219**, 97 (1934).
633. Ditz H., Hellebrand R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **225**, 73 (1935).
634. Dobbins G. T., Sanders J. P. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 459 (1934).
635. Dolezal J., Novak J. *Chem. listy*, **51**, 1798 (1957).
636. Dolezal J. *Chem. listy*, **49**, 1017 (1955).
637. Doll W., Specker H. *Z. analyt. Chem.*, **161**, 354 (1958).
638. Donnan F., Basset H. *J. Chem. Soc.*, **81**, 939 (1902).
639. Dorrington B. J. F., Ward A. M. *Analyst*, **54**, 327 (1929).
640. Dubsky J. V., Trtilek J. *Chem. Obzor*, **9**, 68 (1934).

641. Dubsky J. V., Langer A. Chem. Obzor, 12, 27 (1937); C. A., 32, 5325 (1938).
642. Dubsky J. V., Langer A. Chem. Obzor, 12, 8 (1937); C., 1, 3835 (1937).
643. Dubsky J. V. Chem. listy, 34, 1 (1940).
644. Dubsky J. V., Brychta F., Kuras M. Pub. faculte sci. univ. Masaryk, 129, 1 (1931); C. A., 26, 2943 (1932).
645. Dubsky J. V., Langer A., Strnad M. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 10, 103 (1938).
646. Dubsky J. V. Mikrochemie, 28, 145 (1940).
647. Dubsky J. V., Wintrova N. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 11, 526 (1939).
648. Dubsky J. V., Bancko V. Z. analyt. Chem., 94, 19 (1933).
649. Dubsky J. V. C. A., 31, 4234 (1937).
650. Dubsky J. V., Chodak L. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 11, 523 (1939).
651. Dubsky J. V., Nejezova E. Chem. Obzor, 15, 81 (1940); C. A., 36, 6948 (1942).
652. Duca A., Stănescu D. Studii si cercetari chim. Acad. RPR, Fil. Cluj., 8, 75 (1957); РЖХИМ., 1958, 46434.
653. Duckwall A. L., Deye J. F., Phillips I. P. Trans. Kentucky Acad. Sci., 16, 20 (1955); РЖХИМ., 1955, 55275.
654. Dufty L. J. Iron Steel Inst., 90, 52 (1914).
655. Duncan J. F., Thomas F. G. J. Inorg. a. Nucl. Chem., 4, 376 (1957).
656. Duncan J. F., Thomas F. G. J. Chem. Soc., 1960, 2814.
657. Dutt N. K., Bhattachargya H. Sci. and Culture, 25, 694 (1960); РЖХИМ., 1961, 6Д135.
658. Dutta R. L. J. Indian Chem. Soc., 34, 151 (1957).
659. Duval C. Analyt. chim. acta, 5, 84 (1951).
660. Duval C. Analyt. chim. acta, 1, 201 (1947).
661. Duval C. Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier. Amsterdam, 1953.
662. Dwyer F. P., Sargeson A. M. РЖХИМ., 1958, 28211.
663. Dwyer F. P. Australian Chem. Inst. J. and Proc., 3, 239 (1936).
664. Dwyer F. P., Sargeson A. M. РЖХИМ., 1957, 63290.
665. Dyrssen D. РЖХИМ., 1956, 68588.
666. Eder A. Chem. Ztg., 46, 430 (1922).
667. Eegriwe E. Z. analyt. Chem., 82, 150 (1930).
668. Ellis G. H., Thompson J. F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 254 (1945).
669. Ellis K. W., Gibson H. A. Analyt. chim. acta, 9, 275 (1953).
670. Emich F. Z. analyt. Chem., 54, 500 (1915).
671. Emelianova N. V. Rev. trav. chim., 44, 541 (1925).
672. Emmert B., Brandl F. Ber., 60, 2211 (1927).
673. Emmert B., Diehl K., Goldwitzer F. Ber., 62B, 1733 (1929).
674. Engle W. D., Gustavson R. G. J. Ind. Eng. Chem., 8, 901 (1916).
675. Эндо, Масима J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 74, 564 (1953); РЖХИМ., 1956, 1056.
676. Erdem B., Prijs B. Helv. chim. Acta, 39, 1218 (1956).
677. Erdem B., Seiler H. Helv. chim. acta, 39, 1232 (1956).
678. Erkelens P. C. Analyt. chim. Acta, 24, 526 (1961).
679. Erkelens P. C. Analyt. chim. acta, 25, 42 (1961).
680. Erkelens P. C. Analyt. chim. acta, 25, 129 (1961).
681. Erkelens P. C. Analyt. chim. acta, 25, 226 (1961).
682. Erlenmeyer H., Dahn H. Helv. chim. acta, 22, 1369 (1939).
683. Evans B. S., Higgs D. G. Analyst, 70, 75 (1945).
684. Evans B. S. Analyst, 62, 363 (1937).
685. Evans B. S. Analyst, 50, 389 (1925).
686. Eve A. J., Verdier E. T. Analyt. Chem., 28, 537 (1956).

687. Eve D. J., Strasheim A. J. S. Afr. Chem. Inst., **9**, 5 (1956); РЖХим., **1957**, 15665.
688. Feigl F. Mikrochemie, **1**, 4 (1925); C. A., **18**, 950 (1924).
689. Feigl F., Stern R. Z. analyt. Chem., **60**, 1 (1921).
690. Feigl F., Rubinstein H. Ann., **433**, 183 (1923); C. A., **18**, 64 (1924).
691. Feigl F. Oesterr. Chem. Ztg., **26**, 75, 83 (1923); C., IV, 385 (1923).
692. Feigl F., Gleich H. Monatschr., **49**, 385 (1928).
693. Feigl F., Goldstein D. Analyst, **81**, 709 (1956).
694. Feigl F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 403 (1936).
695. Feigl F., Kopulitzas H. J. Mikrochemie, **8**, 239 (1930).
696. Feigl F. Chem. Ztg., **44**, 124, 689 (1920).
697. Feigl F., Tlustanowska L. Ber., **57**, 762 (1924).
698. Feigl F., Usel R. Mikrochemie, **19**, 132 (1936).
699. Fernando Q., Ludekens W. L. W., Gnanasoorian K. Analyt. chim. acta, **14**, 297 (1956).
700. Fernando Q., Phillips J. P. Analyt. Chem., **25**, 819 (1953).
701. Fine D. A. J. Am. Chem. Soc., **84**, 1139 (1962).
702. Fine M. M. U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., № 3370, 59 (1938).
703. Fischer F. Mikrochemie, **30**, 38 (1942); C. A., **37**, 6582 (1943).
704. Fischer N. W. Pogg. Ann., **72**, 477 (1847).
705. Fischer A., Bruylants P. Bull. Soc. chim. Belg., **23**, 383 (1909).
706. Fischer H. Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern, **4**, 171 (1925); C., II, 470 (1926).
707. Fischer H. Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern, **6** (2), 147 (1928); C. A., **23**, 1364 (1929).
708. Fischer H. Lieb. Ann., **74**, 115 (1847).
709. Fischer H. Mikrochemie, **8**, 319 (1930); C. A., **25**, 893 (1931).
710. Fischer N. W. Pogg. Ann., **9**, 259 (1827); **71**, 545 (1847).
711. Fischer H. Wiss. Veröffentl. Siemens Werken, **14**, 41 (1935).
712. Fischer H. Angew. Chem., **50**, 919 (1937).
713. Fischer H., Leopoldi G. Z. analyt. Chem., **107**, 241 (1936).
714. Fischer H., Weyl W. Wiss. Veröffentl. Siemens Werken, **14**, 53 (1935).
715. Flagg J. F. J. Am. Chem. Soc., **63**, 3150 (1941).
716. Flaschka H. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **39**, 38 (1952).
717. Flaschka H., Abdine H. Chemist-Analyst, **44**, 30 (1955).
718. Flaschka H., Abdine H. Chemist-Analyst, **45**, 2 (1956); РЖХим., **1956**, 75224.
719. Flaschka H., Abdine H. Mikrochim. acta, № 4—6, 770 (1956).
720. Flaschka H., Abdine H. Chemist-Analyst, **45**, 58 (1956); РЖХим., **1957**, 60818.
721. Flaschka H., Abdel Raheem A. A. Chemist-Analyst, **46**, 95 (1957); РЖХим., **1958**, 77280.
722. Fleck H. R., Ward A. M. Analyst, **58**, 388 (1933).
723. Fleck H. R. Analyst, **62**, 378 (1937).
724. Florant-Daltroff L. Bull. Soc. chim. France, № 4, 823 (1961); РЖХим., **1961**, 21Д79.
725. Foglino A. J., Bertoldi S. Ann. chim. appl., **32**, 206 (1942); C. A., **37**, 1096 (1943).
726. Folcini A. J. Rev. centro estud. farm. bioquim., **17**, 305 (1928); C. A., **24**, 2689 (1930).
727. Formanek J. Z. analyt. Chem., **39**, 409, 673 (1900).
728. Foster A. G., Williams W. J. Analyt. chim. acta, **24**, 20 (1961).
729. Foster A. G., Williams W. J. Analyt. chim. acta, **22**, 538 (1960).
730. Friedeberg H. Analyt. Chem., **27**, 305 (1955).
731. Frierson W. J., Rearick D. A., Yoe I. H. Analyt. Chem., **30**, 468 (1958).

732. Frierson W. J., Patterson N., Harril H., Marable N. *Analyt. Chem.*, **33**, 1096 (1961).
733. Fritz J. S., Lane W. J., Bystroff A. S. *Analyt. Chem.*, **29**, 821 (1957).
734. Fritz J. S., Retting Th. A. *Analyt. Chem.*, **34**, 1562 (1962).
735. Fritzsche H. *Brennstoff-Chemie*, **35**, 49 (1954); *РЖХИМ.*, **1956**, 51146.
736. Fujimoto M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 48 (1954).
737. Fujimoto M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 278 (1957).
738. Fujita Y. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **75**, 1235 (1954); *РЖХИМ.*, **1955**, 55290.
739. Funk H., Ditt M. *Z. analyt. Chem.*, **91**, 332 (1933).
740. Funk W. Z. *analyt. Chem.*, **45**, 562 (1906).
741. Funk H., Ditt M. *Chem. Ztg.*, **57**, 334 (1933).
742. Funk H., Ditt M. *Z. analyt. Chem.*, **93**, 241 (1933).
743. Furlani C. *Ann. chimica*, **45**, 264 (1955); *РЖХИМ.*, **1956**, 12501.
744. Gagliardi E., Haas W. *Mikrochim. acta*, № 4, 864 (1955).
745. Gagnon G. *Chemist-Analyst*, **43**, 15 (1954).
746. Gallego R., Deijs W. P., Feldmeijer J. H. *Rev. trav. chim.*, **71**, 987 (1952).
747. Garelli F., Tettamanzi A. *Industria chimica*, **8**, 577 (1933).
748. Garrino G. *Anales Fiz. Quim.*, **43**, 1195 (1947).
749. Garvin L., Nixon A. M. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2303 (1949).
750. Gautsch O. *Kemija u industrija*, **6**, 185 (1957); *РЖХИМ.*, **1958**, 24873.
751. Gayer K. H., Garret A. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3923 (1950).
752. Gayer K. H., Woonter L. J. *Am. Chem. Soc.*, **74**, 1436 (1952).
753. Geiger R. W., Sandell E. B. *Analyt. chim. acta*, **8**, 198 (1953).
754. Gergely A., Szarvas P., Korondan J. *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **26**, 313 (1961).
755. Germuth F. G. *Chemist-Analyst*, **19**, 4 (1930); *C. A.*, **24**, 1819 (1930).
756. Ghosh S. P., Ghose H. M. *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 899 (1956).
757. Gibson N. A. *Revs. Pure a. Appl. Chem.*, **4**, 101 (1954); *РЖХИМ.*, **1955**, 16512.
758. Giesecke P. *Am. Inst. Mining Metall. Engrs. Techn. Public.*, № 1740, (1944).
759. Gilbert J. B., Oter M. C., Hearon J. Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2599 (1955).
760. Gilchrist R. J. *Res. Natl. Bur. Standards*, **30**, 89 (1943).
761. Gillis J., Hoste J., Pijck J. *Mikrochim. acta*, № 3, 244 (1953).
762. Gillis J., Cuvelier V. *Naturw. Tijdschr.*, **11**, 20 (1929).
763. Guiffre L., Capizzi F. M. *Ann. chimica*, **51**, 558, 563 (1961).
764. Glasstone S., Speakman J. C. *Analyst*, **55**, 93 (1930).
765. Glasunov A. *Chimie et Industrie*, **23** (3), 311 (1930); *C.*, II, 1104 (1930).
766. Goedbloed L. A. *Chemist-Analyst*, **42**, 43 (1953); *РЖХИМ.*, **1954**, 16807.
767. Goldstein G., Manning D. L., Menis O. *Analyt. Chem.*, **31**, 192 (1959).
768. Gordon N. E., Jacobs-Jr. R. M., Rickel N. C. *Analyt. Chem.*, **25**, 1031 (1953).
769. Goto H. *Science Repts Tohoku Imp. Univ., First Ser.*, **29**, 287 (1940); *C. A.*, **35**, 1720 (1941).
770. Goto H. *Science Repts Tohoku Imp. Univ., First Ser.*, **26**, 391 (1937); **26**, 418 (1938); *C. A.*, **32**, 2863, 7368 (1938).
771. Goto H. *J. Chem. Soc. Japan*, **54**, 725 (1933); *C. A.*, **27**, 5674 (1933).
772. Goto H., Kakita Y. *J. Chem. Soc. Japan*, **62**, 915 (1941).
773. Goto H. *Science Repts Tohoku Imp. Univ., First Ser.*, **26**, 677 (1938); *C. A.*, **32**, 7368 (1938).
774. Goto H. *J. Chem. Soc. Japan*, **55**, 1156 (1934).
775. Goto H., Kakita Y., Namiki M. *J. Japan Inst. Metals*, **25**, 181 (1961); *РЖХИМ.*, **1962**, 4Д62

776. Goto H., Kobayashi J. J. chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **75**, 964 (1954).
777. Grant G., Meggy F. A. Analyst, **61**, 401 (1936).
778. Gray De R. J., Rittershausen E. P. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 858 (1942).
779. Grosset Th. C., II, 94 (1933).
780. Grossmann H., Heilborn W. Ber., **41**, 1878 (1908); Chem. Ztg., **33**, 841 (1909).
781. Grube G. Z. Elektrochem., **33**, 394 (1927).
782. Gruen D. M. Nature, **178**, № 4543, 1181 (1956).
783. Guerin B. D. Analyst, **81**, 409 (1956).
784. Guha-Sircar S. S., Bhattacharjee S. C. J. Indian Chem. Soc., **18**, 155, 161 (1941).
785. Gunev D. Khimiya i Industriya, **20**, 170 (1941); C. A., **37**, 5331 (1943).
786. Gupta H. K. L., Sogani N. C. Analyst. Chem., **31**, 918 (1959).
787. Gusman J., Rial M. Anales real. soc. espan. fis. y quim., **34**, 636 (1936).
788. Gustin V. K., Sweet Th. Analyst. Chem., **33**, 1942 (1961)
789. Gutierrez de Celio M. Anales real. soc. espan. fis y quim., **29**, 262 (1931); C. A., **25**, 2937 (1931).
790. Gutmann V., Schöber G. Monatschr. Chem., **88**, 206 (1957); РЖХИМ., **1957**, 74066.
791. Gutzeit G. Helv. chim. acta, **12**, 713, 829 (1929).
792. Gutzeit G. Am. Inst. Mining Met. Eng. Tech. Pub., № 1457, 13 (1942); C. A., **36**, 4047 (1942).
793. Hackl O. Chem. Ztg., **46**, 385 (1922); C. A., **16**, 2280 (1922).
794. Haerdi W., Vogel J., Monnier D. Acta chim. Acad. Sci. Hung., **26**, 106 (1961).
795. Haerdi W., Vogel J., Monnier D. Analyst. chim. acta, **24**, 365 (1961).
796. Haerdi W., Vogel J., Monnier D., Wenger P. E. Helv. chim. acta, **42**, 2334 (1959).
797. Haerdi W., Vogel J., Monnier D., Wenger P. E. Helv. chim. acta, **43**, 869 (1960); РЖХИМ., **1960**, 92051.
798. Haerdi W., Vogel J., Monnier D. Helv. chim. acta, **43**, 1585 (1960).
799. Hague J. L., Maczkowske E. E., Bright H. A. J. Res. Natl. Bur. Stand., **53**, 353 (1954).
800. Hajdovsky V., Hampf V. Strojirenstvi, **8**, 548 (1958); РЖХИМ. **1959**, 23065.
801. Hall A. J., Young R. S. Analyst. Chem., **22**, 497 (1950).
802. Hall A. J., Young R. S. Chem. a. Ind., **24**, 394 (1946).
803. Hamaquchi H., Kawashima T. Japan Analyst, **7**, 627 (1958); РЖХИМ., **1959**, 56798.
804. Hantzsch A. Z. anorg. allg. Chem., **159**, 273 (1927).
805. Hara R., West Ph. W. Analyst. chim. acta, **11**, 264 (1954).
806. Hara R., West Ph. W. Analyst. chim. acta, **12**, 72 (1955).
807. Haring M., Leatherman M. J. Am. Chem. Soc., **52**, 5135 (1930).
808. Haring M., Westfall B. Trans. Electroch. Soc., **65**, 235 (1934).
809. Haring M., Westfall B. J. Am. Chem. Soc., **52**, 5141 (1930).
810. Harris H. B. J. Am. Chem. Soc., **20**, 173 (1898).
811. Harris W. F., Sweet Th. R. Analyst. Chem., **26**, 1648 (1954).
812. Harris W. F., Sweet Th. R. Analyst. Chem., **26**, 1650 (1954).
813. Hartkampff H. Z. analyt. Chem., **182**, 259 (1961).
814. Hartkampff H., Specker H. Naturwiss., **42**, 534 (1955).
815. Haslam J., Squirrel D., Heskins M. Analyst, **82**, 117 (1957).
816. Haywood F. W., Wood A. R. J. Soc. Chem. Ind., **62**, 37 (1943); C. A., **37**, 3691 (1943).
817. Hecht F., Korkisch F. Mikrochim. Acta, **3**, 313 (1938).
818. Heinz W. Z. analyt. Chem., **78**, 427 (1929).
819. Heller K., Mikrochemie, **12**, 375 (1933).

820. Heller K., Macher F. *Mikrochemie*, **19**, 147 (1936).
821. Heller K., Kuhla G., Macher F. *Mikrochemie*, **18**, 193 (1935); **23**, 78 (1937).
822. Herfeld H., Gerngross O. *Z. analyt. Chem.*, **94**, 7 (1933).
823. Herrmann-Gurinkel M. *Bull. Soc. chim. Belg.*, **48**, 94 (1939); *C. A.*, **33**, 6746 (1939).
824. Heymann T., Jellinek K. *Z. Phys. Chem.*, **160**, 34 (1932).
825. Heyn A. H., Brauner Ph. A. *Talanta*, **7**, 281 (1961).
826. Heyrovsky J., Ilkovic D. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **7**, 198 (1935).
827. Hibbard P. L. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 615 (1938).
828. Hieber W., Leutert F. *Ber.*, **60B**, 2296, 2310 (1927).
829. Hieber W., Leutert F. *Ber.*, **62B**, 1839 (1929).
830. Hirano S., Mizuike A. *Japan Analyst*, **9**, 623 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 7Д111.
831. Hirano S., Suzuki M. *Japan Analyst*, **2**, 316 (1953).
832. Hoffman J. J. *Res. Natl. Bur. Standards*, **7**, 883 (1931).
833. Hollingshead R. G. W. *Chem. a. Ind.*, № 12, 344 (1954); *РЖХим.*, **1955**, 582.
834. Hollingshead R. G. W. *Analyt. chim. acta*, **12**, 201 (1955).
835. Hollingshead R. G. W. *Analyt. chim. acta*, **19**, 447 (1958).
836. Holmes R. S. *Soil Sci.*, **59**, 77 (1945).
837. Holmes F., Grimmin W. R. C. *Analyt. chim. acta*, **13**, 135 (1955).
838. Holmes F., Crimmin W. R. S. *Analyt. chim. acta*, **15**, 506 (1956).
839. Holmes F., Reed K. G., Crimmin R. C. *Analyt. chim. acta*, **15**, 312 (1956).
840. Holtzclaw H. F., Sheetz - Jr. D. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3053 (1953).
841. Höpfner G. *Lab. Praxis*, **9**, 75, 91, 105 (1957).
842. Horton A. D., Thomason P. F., Kelley M. T. *Analyt. Chem.*, **29**, 388 (1957).
843. Hosking J. S. *Austral. Chem. Inst. J. a. Proc.*, **3**, 172 (1936); *C. A.*, **30**, 6488 (1936).
844. Hovorka V., Sykora V. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **10**, 83 (1938).
845. Hovorka V., Sykora V. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **11**, 70 (1939); *Chem. listy*, **35**, 89 (1941).
846. Howell O. R. *J. Chem. Soc.*, **123**, 65 (1923).
847. Hu Hsi-hua, Leu Yucheng, Soong Hsuehtze, Chu Ping-tsing. *Acta chim. sinica*, **24**, 255 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 23064.
848. Hughes V. L., Martell A. E. *J. Phys. Chem.*, **57**, 694 (1953).
849. Hume D. N., Kolthoff I. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 867 (1949).
850. Huq A. K., Deb S. K., Khundkar M. H. *J. Indian Chem. Soc., Industr. a. News Ed.*, **20**, 127 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 4286.
851. Huttig G. F., Kessler R. *Z. anorg. Chem.*, **187**, 24 (1930).
852. Hüttner G. *Z. anorg. Chem.*, **27**, 81 (1901).
853. Hüttner G. *Z. anorg. Chem.*, **86**, 341 (1914).
854. Ikeda S. *Japan Analyst*, **3**, 218 (1953).
855. Ikeda S. *Sci. Repts Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A.*, **6**, 417 (1954).
856. Imai T., Seto K. *Japan Analyst*, **7**, 4 (1958); *РЖХим.*, **1958**, 57186.
857. Imai X. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **82**, 200 (1961); *РЖХим.*, **1961**, 20Д38.
858. Indal. *Chem. News*, **130**, 34 (1925).
859. Irving H. Hollingshead R. J. W., Harris G. *Analyst*, **80**, 260 (1955).
860. Ishimaru S. *J. Chem. Soc. Japan*, **55**, 288 (1934).
861. Ishibashi M., Tetsunoto A. *J. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1228 (1935); *C. A.*, **30**, 2517 (1936).
862. Isibosi S. *J. Chem. Soc. Japan*, **61**, 125 (1940); *C. A.*, **34**, 4686 (1940).

863. Izatt R. M., Fernelius W. C., Block B. P. J. Phys. Chem., **59**, 80 (1955).
864. Izatt R. M., Fernelius W. C., Haas C. G., Block B. P. J. Phys. Chem., **59**, 235 (1955).
865. Jacobsen E., Selmer-Olsen A. R. *Analyt. chim. acta*, **25**, 476 (1961).
866. Jacobs W. D., Yoe J. H. *Analyt. chim. acta*, **20**, 435 (1959).
867. Jagoda H., Partridge H. M. J. Am. Chem. Soc., **52**, 3579 (1930).
868. Jaffe E. *Ann. chim. appl.*, **22**, 737 (1932); C. A., **27**, 4189 (1933).
869. James J. A., Richards D. H. *Elektron. and Control*, **3**, 500 (1957); РЖХим., **1958**, 77343.
870. Jaselkis B., Diehl H. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4345 (1954).
871. Jean M. *Analyt. chim. acta*, **6**, 278 (1952); **11**, 451 (1954).
872. Jensen F. W., Parrack A. L. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 446 (1946).
873. Jervis R. E. *Chem. in Canada*, **8**, 27 (1956); РЖХим., **1957**, 27127.
874. Jezowska-Trzebetowska B., Przywarska H. *Bull. Acad. polin. sci., Ser. sci. chim., geol. et geogr.*, **6**, 345 (1958); РЖХим., **1959**, 34478.
875. Jirkovsky R. *Chem. listy*, **25**, 254 (1931).
876. Job A. *Ann. chim. phys.*, (7), **20**, 205 (1900).
877. Jacobs W. D., Yoe J. H. *Analyt. chim. acta*, **20**, 332 (1959).
878. Jonassen H. B., Frey F. W. J. Am. Chem. Soc., **75**, 1524 (1953).
879. Jonassen H. B., Hurst G. G., Le Blanc R. B., Meibohm A. W. J. Phys. Chem., **56**, 16 (1952).
880. Jones E. E. *Analyst*, **43**, 317 (1918).
881. Jones G. B. *Analyt. chim. acta*, **7**, 578 (1952).
882. Jones H. O., Tasker H. S. *Chem. Soc.*, **95**, 1904 (1909).
883. Jong De W. F., Williams H. W. V. Z. *anorg. Chem.*, **160**, 185 (1927); **161**, 311 (1927).
884. Joshi M. K. *Naturwiss.*, **43**, 516 (1956).
885. Josland S. W. *New Zealand J. Sci. Technol.*, **18**, 474 (1936); **19**, 31 (1937).
886. Jung W., Cardini C. E., Fuksman M. *Anales asoc. quim. Argentina*, **31**, 122 (1943); C. A., **38**, 1181 (1944).
887. Jungblut F. *Arch. Inst. Cr. Ducal Luxemburg. Sec. sci. natur. phys. et math.*, **22**, 71 (1955); РЖХим., **1958**, 14188.
888. Jungblut F. *Chim. analyt.*, **38**, 49 (1956); РЖХим., **1957**, 12084.
889. Каваи, Хамачуги, Тацумото, *Japan Analyst*, **5**, 165 (1956); РЖХим., **1956**, 71902.
890. Кавахана М., Матидзуки Х., Мисаки М. *Japan Analyst*, **9**, 1023 (1960); РЖХим., **1956**, 17Д63.
891. Kahare E. *Ann. chim. anal.*, **17**, 175 (1935).
892. Kakihana H. *Mikrochim. acta*, № 4—6, 682 (1956).
893. Kaiser D. G., Meinke W. W. *Talanta*, **3**, 255 (1960).
894. Kallmann S. *Analyt. Chem.*, **22**, 1519 (1950).
895. Кацура. *Japan Analyst*, **4**, 574 (1955); РЖХим., **1956**, 68715.
896. Кане Т. РЖХим., **1959**, 31022.
897. Караогланов З. Z. *analyt. Chem.*, **119**, 16 (1940).
898. Karlake W. J. J. *analyt. Chem.*, **6**, 469 (1892).
899. Katzin L. I., Gebert E. J. Am. Chem. Soc., **72**, 5659 (1950).
900. Katzin L. I., Ferraro J. R. J. Am. Chem. Soc., **75**, 3825 (1953).
901. Kawagaki K. J. Chem. Soc. Japan. *Pure Chem. Sec.*, **77**, 1461 (1956).
902. Kelley K. K., Anderson C. T. U. S. *Bur. Mines Bull.*, **1935**, 384.
903. Kemula W., Kublik Z. *Rocz. chem.*, **30**, 1259 (1956); РЖХим., **1958**, 76831.
904. Kennedy J., Davies R. V., Robinson B. K. *Repts Atomic Energy Res. Establ. NC/R 1896*, **5** (1956); РЖХим., **1957**, 63756.

905. Keuning K. J., Dubsky J. V. Chem. Obzor, **15**, 18 (1940); C. A., **34**, 6185 (1940); Rev. trav. chim., **59**, 978 (1940); C. A., **35**, 356 (1941).
906. Khalifa H., Patzak R., Doppler G. Z. analyt. Chem., **161**, 264 (1958).
907. Kharichkov K. V. Chem. Ztg., **34**, 479 (1910).
908. Kharichkov K. V. Petroleum, **5**, 517 (1910); C. A., **4**, 1279 (1910).
909. Khosla B. D., Gaur H. C. J. Indian Chem. Soc., **30**, 622, 637 (1953); РЖХим., **1954**, 35742, 34649.
910. Kiba T., Sato S. J. Chem. Soc. Japan, **61**, 133 (1940); C. A., **34**, 4687 (1940).
911. Kidson E. B., Askew H. O., Dixon N. Z. New Zealand J. Sci. Techn., **18**, 601 (1936); C. A. **31**, 5711 (1937).
912. Kidson E. B., Askew H. O. New Zealand J. Sci. Techn., **21**, 178 (1940).
913. Kielcewsky W. Roczn. chem., **28**, 493 (1954); РЖХим., **1955**, 16523.
914. Kinnunen J., Merikanto B. Chemist-Analyst, **44**, 50 (1955); РЖХим., **1956**, 47241.
915. Kinnunen J., Wennerstrand B. Chemist-Analyst, **46**, 92 (1957); РЖХим., **1958**, 77190.
916. Kinnunen J., Merikanto B., Wennerstrand B. Chemist-Analyst, **43**, 21 (1954).
917. Kinnunen J., Wennerstrand B. Chemist-Analyst, **42**, 30, 33 (1953); РЖХим., **1954**, 20394.
918. Kinnunen J., Wennerstrand B. Chemist-Analyst, **44**, 33 (1955).
919. Kirson B., Bornstein R. Bull. Soc. chim. France, № 6, 1101 (1961); РЖХим., **1962**, 4B84.
920. Kitachara S. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), **24**, 454 (1948).
921. Kitchik H., Swearingen F. H. Analyst, **86**, 188 (1961).
922. Kitson R. E. Analyst, **22**, 664 (1950).
923. Klein J., Strebinger R. Fortsch. Mikrochemie, **1928**, 211, 225, 232.
924. Klooster Van H. S. J. Am. Chem. Soc., **43**, 746 (1921).
925. Klorre G. Z. analyt. Chem., **28**, 234 (1889).
926. Kobayashi M. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc., **78**, 611 (1957); РЖХим., **1958**, 77281.
927. Koch O. G. Mikrochim. acta, **347**, 402 (1958); РЖХим., **1958**, 70609.
928. Кодама К., Симидзу А., Меракодо Х. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **81**, 1545 (1960); РЖХим., **1961**, 10Д41.
929. Kolthoff I. M., Stenger V., Mostovitz B. J. Am. Chem. Soc., **56**, 812 (1934).
930. Kolthoff I. M., Jacobsen E. J. Am. Chem. Soc., **79**, 3677 (1957).
931. Kolthoff I. M. Z. analyt. Chem., **87**, 43 (1932).
932. Kolthoff I. M. Mikrochem. Emich Festschr., **1930**, 180; C. A., **25**, 3267 (1931).
933. Kolthoff I. M. Mikrochemie, **8**, 176 (1930); C., II 2016 (1930).
934. Kolthoff I. M., Hamer H. Pharm. Weekbl., **61**, 1222 (1924); C. A., **19**, 451 (1925).
935. Kolthoff I. M., Waters J. I. Analyst, **22**, 1422 (1950).
936. Kolthoff I. M., Langer A. J. Am. Chem. Soc., **62**, 3172 (1940).
937. Kolthoff I. M. Mikrochemie, **25**, 110 (1901).
938. Kolthoff I. M., Langer A. J. Am. Chem. Soc., **62**, 211 (1940).
939. Kolthoff I. M., Lingane J. J. Polarography, II Ed. N. Y., 1952, p. 485.
940. Komarowsky A. S. Z. analyt. Chem., **72**, 293 (1927).
941. Кораница М., Dolezal J. Chem. listy, **51**, 1052 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **23**, 50 (1958).
942. Кораница М., Dolezal J. Chem. listy, **50**, 1225 (1956).
943. Körbl J., Kraus E., Jancik F., Pribil R. Chem. listy, **51**, 302, 311 (1957).
944. Kögös E., Rempört-Horvath Z. Chemist-Analyst, **46**, 91 (1957); РЖХим., **1958**, 77193.

945. Kozlicka M., Stefanska B. *Body i metale niezeli.*, 2, 177 (1957); *РЖХим.*, 1959, 84328.
946. Kratochvil B., Diehl H. *Talanta*, 3, 346 (1960).
947. Kraus H. Z. *analyt. Chem.*, 128, 241 (1948).
948. Kraus K., Moore G. J. *Am. Chem. Soc.*, 75, 1460 (1953).
949. Krause A., Zielinski S. Z. *anorg. allg. Chem.*, 306, 102 (1960).
950. Krause A., Zielinski S., Fiodorow R. Z. Z. *analyt. Chem.*, 187, 350 (1962).
951. Krausz I., Perlne Molnar I. *Magyar kem. folyoirat.*, 63, 358 (1957); *РЖХим.*, 1958, 46403.
952. Kraut K. Z. *angew. Chem.*, 19, 1793 (1906).
953. Krohnke F. *Gas-Wasserfach*, 70, 510 (1927).
954. Kundert A. *Chemist-Analyst*, 34, 8 (1945); C. A., 39, 2264 (1945).
955. Kuros M. *Chem. Obzor*, 14, 145 (1939); C. A., 33, 9200 (1939); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 11, 367 (1939).
956. Kutzelin A. Z. *anorg. Chem.*, 256, 46 (1948).
957. Kysil B., Kral S. *Hutnicke listy*, 9, 474 (1954); *РЖХим.*, 1955, 55407.
958. Labendzinski S. Z. *Elektrochem.*, 10, 77 (1904).
959. Lacoste R. J., Earing M. H., Wiberly S. E. *Analyt. Chem.*, 23, 871 (1951).
960. Lacourt A., Heyndryckx P. *Mikrochim. Acta*, № 6, 630 (1954); *РЖХим.*, 1955, 43183.
961. Lacourt A., Heyndryckx P. *Compt. rend.*, 241, 54 (1955); *РЖХим.*, 1956, 10107.
962. Lacourt A., Heyndryckx P. *Chem. Age*, 78, № 1988, 251 (1957); *РЖХим.*, 1958, 24719.
963. Lacourt A., Heyndryckx P. *Mikrochim. acta*, № 1, 61 (1955); *РЖХим.*, 1956, 49182.
964. Lacourt A., Heyndryckx P. *Nature*, 176, 880 (1956).
965. Lacourt A., Heyndryckx P. *Mikrochim. acta*, № 9, 1389 (1956); *РЖХим.*, 1956, 75303.
966. Laitinen H., Jennings W., Parks T. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 355 (1946).
967. Laitinen H., Burdett L. *Analyt. Chem.*, 23, 1268 (1951).
968. Laitinen H., Frank A., Kivalo P. J. *Am. Chem. Soc.*, 75, 2865 (1953).
969. Laitinen H., Grieb M. J. *Am. Chem. Soc.*, 77, 5201 (1955).
970. Laitinen H., Kivalo P. J. *Am. Chem. Soc.*, 75, 2198 (1953).
971. Laitinen H., Bailar J., Holtzclaw-Jr. J. *Am. Chem. Soc.*, 70, 2999 (1948).
972. Lamb A. B., Larson A. F. J. *Am. Chem. Soc.*, 42, 2038 (1920).
973. Lamb A. B., Larson A. F. J. *Am. Chem. Soc.*, 42, 2024 (1920).
974. Lamure J. *Bull. Soc. chim. France*, 13, 661 (1946).
975. Lang M. E., Wentworth R. L. *Analyt. Chem.*, 19, 72 (1947).
976. Langer A. *Chem. listy*, 32, 66 (1938); C. A., 32, 5333 (1938).
977. Langer A. *Mikrochemie*, 25, 71 (1938); C. A., 33, 1629 (1939).
978. Laszlovsky J. *Mikrochim. acta*, № 1—2, 72 (1960); *РЖХим.*, 1960, 73095.
979. Lavoye M. J. *Pharm. Belg.*, 3, 889 (1931); C. A., 16, 882 (1922).
980. Le Blanc M., Möbius E. Z. *phys. Chem.*, 142, 151 (1929).
981. Lederer M. *Analyt. chim. acta*, 13, 350 (1955).
982. Lederer M. J. *Chromatogr.*, 1, 172 (1958); *РЖХим.*, 1958, 70535.
983. Ledrut J., Hauss L. *Bull. Soc. chim. Belg.*, 41, 104 (1932).
984. Lehne M. *Bull. Soc. chim. France*, 1951, 76; C. A., 45, 6117 (1951).
985. Leighton A. E. *Austral. Dept. of Defence Munition, Supply Board*, May, 1926, p. 11; C. A., 23, 53 (1929).
986. Leontowitch N., Benard J. *Bull. Soc. chim. France*, 1946, 157.
987. Lermann L., Weisberg E. J. *Am. Chem. Soc.*, 55, 3509 (1933).

988. Leveque P., Martinelli P., May S. *Internat. J. Appl. Radiat. a. Isotopes*, **4**, 41 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 53181.
989. Li N. C., Westfall W. M., Lindenbaum A., White J. M., Schuberth J. J. *Am. Chem. Soc.*, **79**, 5864 (1957).
990. Libus W. *Rocz. Chem.*, **31**, 1075 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 73541.
991. Lieberston A. *Am. Chem. Soc.*, **52**, 464 (1930).
992. Lindley C. *Metallurgia*, **62**, 45 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 11Д122.
993. Lingane J. J., Kerlinger H. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 77 (1941).
994. Lingane J. J., Page J. A. *Analyt. chim. acta*, **13**, 281 (1955).
995. Liska K., Klir L. *Chem. listy*, **51**, 1467, 1547 (1957).
996. Liska K., Klir L. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **23**, 968 (1958).
997. Liteanu C., Marinescu L. *Studia univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem. Cluj*, **1962**, 127.
998. Liteanu C., Miascu M. *Studii si cercetari Stiint.*, **4**, 35 (1953); *РЖХим.*, **1955**, 37457.
999. Loose G. *Ingenieur Chimiste*, **9**, 176 (1925); *C. A.*, **21**, 1943 (1927).
1000. Lugg J. W. H., Josland S. W. *Austral. J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, **14**, 319 (1936); *C. A.*, **31**, 7354 (1937).
1001. Lukaszewski G. M., Redfern J. P., Salmon J. E. *Lab. Practice*, **6**, 389 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 839.
1002. Luke C. L. *Analyt. Chem.*, **32**, 836 (1960).
1003. Luckov C. Z. *analyt. Chem.*, **26**, 9 (1887).
1004. Lum E. A. *Chem. News*, **141**, 140 (1930).
1005. Lum E. A. *Pharm. J.*, **125**, 147 (1930); *C.*, **II**, 1889 (1930).
1006. Lumme P. O. *Suomen kem.*, **30**, B182 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 39179.
1007. Lumme P. O. *Suomen kem.*, **31**, B232 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 735.
1008. Lunde G. Z. *anorg. Chem.*, **163**, 352 (1927).
1009. Lundell C. E. F., Knowles N. B. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 680 (1923).
1010. Lundell C. E. F., Hoffman J. I. *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 540 (1921).
1011. Lundquist R., Markle G. E., Boltz D. F. *Analyt. Chem.*, **27**, 1731 (1955).
1012. Lyons E. *Analyt. Chem.*, **27**, 1813 (1955).
1013. Maassen G. *Angew. Chem.*, **50**, 375 (1937).
1014. Mac Nulty B. J., Woolard L. D. *Analyt. chim. acta*, **13**, 154 (1955).
1015. Macpherson H. T., Steward J. *Biochem. J.*, **32**, 763 (1938); *C.*, **2**, 129 (1938).
1016. Масима. *Japan Analyst*, № 6, 319 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 11965.
1017. Масима. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **74**, 622 (1953); *РЖХим.*, **1955**, 16516.
1018. Mader B. *Chemie*, **55**, 206 (1942); *C. A.*, **37**, 4984 (1943).
1019. Маекава Ш., Юнеуама Y., Fujimori E. *Japan Analyst*, **9**, 475 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 3Д97.
1020. Mahlman H. A., Leddicotte G. W., Moore F. L. *Analyt. Chem.*, **26**, 1939 (1954).
1021. Majumdar K., Mukherjee A. K. *Analyt., chim. acta*, **19**, 480 (1958).
1022. Majumdar K., Singh B. R. *Analyt. chim. acta*, **19**, 520 (1958).
1023. Majumdar A. K., De A. K. *Z. analyt. Chem.*, **177**, 97 (1960).
1024. Majumdar A. K., De A. K. *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 123 (1953).
1025. Majumdar A. K. *J. Indian. Chem. Soc.*, **18**, 415 (1941).
1026. Маку. *Japan Analyst*, **4**, 156, 217, 302 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 1197.
1027. Malaprade L. *Bull. Soc. chim. France*, (4), **47**, 405 (1930).
1028. Malat M., Suk V., Jeniokova A. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **19**, 1156 (1954); *Chem. listy*, **48**, 663 (1954).
1029. Malatesta L. *Gazz. chim. ital.*, **72**, 484 (1942); *C. A.*, **38**, 3210 (1944).
1030. Malev L. E., Mellor D. P. *Nature*, **165**, 453 (1950).
1031. Malik W. U., Hague R. *Z. analyt. Chem.*, **189**, 179 (1962).

1032. Malissa H., Schöffmann E. *Mikrochim. acta*, № 1, 187 (1955); РЖХИМ., 1955, 49094.
1033. Malissa H., Schöffmann E. *Mikrochim. acta*, № 5-6, 1057 (1955); РЖХИМ., 1956, 47243.
1034. Malmstadt H. V., Hadjiioonau T. P. *Analyt. chim. acta*, 23, 288 (1960).
1035. Mamiya M. *Japan Analyst*, 9, 609 (1960); РЖХИМ., 1961, 6Д63.
1036. Mars De R. D. *Analyt. Chem.*, 33, 342 (1961).
1037. Marston H. K., Dewey D. W. *Austral. J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, 18, 343 (1940); C. A., 35, 3557 (1941).
1038. Martell A. E., Kalvin M. *Chemistry of the metal chelate compounds*. N. Y., 1953.
1039. Martens P. N., Nangnick P. *Bull. Inst. Agron. et stat. rech. Genbloux*, 24, 285 (1956); РЖХИМ., 1957, 51564.
1040. Martinek J., Novorka V. *Chem. listy*, 50, 1440, 1450 (1956).
1041. Martinez F. B., Bouzo A. P. *Informac. Quim. anal.*, 9, 86 (1955).
1042. Martini A. *Mikrochim. acta*, 1, 164 (1937); C. A., 31, 7797 (1937).
1043. Martini A. *Mikrochemie*, 2, 143 (1930); C. A., 24, 4232 (1930).
1044. Martini A. *Mikrochemie*, 6, 28 (1928).
1045. Martini A. *Mikrochemie*, 7, 30 (1929).
1046. Martini A. *Mikrochemie*, 16, 233 (1935); *Z. analyt. Chem.*, 104, 284 (1936).
1047. Martini A. *Mikrochemie*, 25, 9 (1938).
1048. Martini A. *Pub. Inst. invest. mikroquim, Univ. nacl. litoral*, 4, 63, 97 (1940); C. A., 36, 1264 (1942).
1049. Martini A. *Z. analyt. Chem.*, 99, 197, 201 (1934).
1050. Martini A. *Anales asoc. quim. Argentina*, 24, 168 (1936); C. A., 31, 5709 (1937).
1051. Matsumoto T. *Japan Analyst*, 3, 307 (1954); РЖХИМ., 1957, 19475.
1052. Matsuo T. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc.*, 54, 707 (1951).
1053. Mattheus A. O. *Chemist-Analyst*, 18, 22 (1929).
1054. Mayr C., Feigl F. *Z. analyt. Chem.*, 90, 15 (1932).
1055. Mayr C. *Z. analyt. Chem.*, 98, 402 (1934).
1056. Mayr C., Prodinge W. *Z. analyt. Chem.*, 117, 334 (1939).
1057. McDonald A., Orr L. *Proc. Montana Acad. Sci.*, 17, 71, 73 (1957); РЖХИМ., 1959, 23001.
1058. McIntyre R. T., Berg E. W., Campbell D. N. *Analyt. Chem.*, 28, 1316 (1956).
1059. Mehlig G. P., Zeagas G. J. *Chemist-Analyst*, 40, 76 (1951).
1060. Meites L. *Analyt. Chem.*, 28, 404 (1956).
1061. Mellor J. W. *Trans. Eng. Ceram. Soc.*, 8, 132 (1910); C. A., 4, 1440 (1910).
1062. Mellor J. W. *Treatise Inorganic and Theoret. Chem.*, London, v. 14, 1935, p. 753, 765.
1063. Mende H. *Chem. Ztg.*, 53, 178 (1929).
1064. Metzl A. *Z. analyt. Chem.*, 53, 537 (1914).
1065. Metzl A. *Z. anorg. Chem.*, 27, 81 (1901).
1066. Michal J., Dolezal J. *Chem. listy*, 50, 911 (1956); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 21, 1413 (1956).
1067. Michaelis L., Barron E. S. G. *J. Biol. Chem.*, 83, 191 (1929).
1068. Michaelis C., Tarlano N. S., Clune J., Yolles R. *Analyt. Chem.*, 34, 1425 (1962).
1069. Michaelis L., Yamaguchi S. *J. Biol. Chem.*, 83, 367 (1929).
1070. Mickwitz A. *Z. anorg. allg. Chem.*, 196, 116 (1931).
1071. Mikula J. J., Codell M. *Analyt. Chem.*, 27, 729 (1955).
1072. Miller R. R., Brandt W. W. *Analyt. Chem.*, 26, 1968 (1954).
1073. Miller I., Pickering W. P., Wärd F. L., *Analyt. chim. acta*, 14, 538 (1956).
1074. Milner G. W. C., Slee L. J. *Analyst*, 82, 139 (1959).

1075. Milone M., Cetini G., Ricca F. *Ann. chimica*, **43**, 652 (1953); РЖХим., **1954**, 38180.
1076. Milone M., Cetini G., Ricca F. *Ann. chimica*, **45**, 1018 (1955); РЖХим., **1956**, 54724.
1077. Minczewski J., Foldzinska A. *Chem. analyt.*, **3**, 659 (1958); РЖХим., **1959**, 86050.
1078. Misra R. N., Sircar S. S. G. *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 127 (1955); РЖХим., **1956**, 22649.
1079. Misra G. N., Sircar S. S. G. *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 435 (1955); РЖХим., **1956**, 43461.
1080. Mittasch A. *Z. analyt. Chem.*, **42**, 492 (1903).
1081. Mizuike A., Hirano Sh. *Japan Analyst*, **7**, 545 (1958); РЖХим., **1959**, 56879.
1082. Mizuike A., Tida V., Hirano Sh. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc.*, **61**, 1459 (1958); РЖХим., **1959**, 67679.
1083. Modreanu F. *Studii si cercetari stiint. Acad. RPR Fil. Jasi*, **6**, 251 (1955); РЖХим., **1957**, 8498.
1084. Modreanu F. *Studii si cercetari stiint. Acad. RPR Fil. Jasi*, **6**, 273 (1955); РЖХим., **1957**, 8499.
1085. Modreanu F. *Studii si cercetari stiint. Acad. RPR Fil. Jasi*, **6**, 261 (1955); РЖХим., **1957**, 4774.
1086. Moeller T. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 271, 346 (1943).
1087. Moeller T., Zogg R. E. *Analyt. Chem.*, **22**, 612 (1950).
1088. Molland J. *Tids. Kjemi Bergvesen*, **19**, 119 (1939); *C. A.* **34**, 1932 (1940).
1089. Money R. W., Davies C. W. *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 609 (1932).
1090. Monk C. B. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 285, 292, 297 (1951).
1091. Monk R. G. *Analyt. chim. acta*, **28**, 217 (1963).
1092. Monnier D., Haerdi W., Vogel J., Wenger P. E. *Helv. chim. acta*, **42**, 1846 (1959).
1093. Monnier D., Haerdi W., Vogel J. *Helv. chim. acta*, **43**, 675 (1960); РЖХим., **1960**, 80806.
1094. Monnier D., Haerdi W., Vogel J. *Analyt. chim. acta*, **23**, 577 (1960).
1095. Monnier D., Haerdi W., Vogel J. *Helv. chim. acta*, **44**, 897, 1565 (1961); РЖХим., **1962**, 9Д74, 6Д115.
1096. Monnier D., Vogel J., Haerdi W., Wenger P. E. *Helv. chim. acta*, **42**, 1672 (1959).
1097. Monastory B. *Magyar kem. Japija*, **16**, 139 (1961); РЖХим., **1961**, 24Д84.
1098. Montequé R., Gallero M. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **32**, 134 (1934); *C. A.* **28**, 3409 (1934).
1099. Moore G., Kraus K. J. *Am. Chem. Soc.*, **74**, 843 (1952).
1100. Morgan G. T., Burstall F. H. J. *Chem. Soc.*, **135**, 20 (1932).
1101. Morgan G. T., Mass H. W. J. *Chem. Soc.*, **105**, 189 (1914).
1102. Mori M., Shibata M. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **75**, 1044 (1954); РЖХим., **1957**, 4777.
1103. Mori M., Shibata M., Kyuno E., Adachi T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 883 (1956).
1104. Morris M. L., Busch D. H. J. *Am. Chem. Soc.*, **78**, 5178 (1956).
1105. Moser L., Behr M. Z. *anorg. Chem.*, **134**, 49 (1924).
1106. Moss M. L., Mellon M. G. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 862 (1942).
1107. Moss M. L., Mellon M. G. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 74 (1943).
1108. Mukherje A. K., Bannerje S. K. *Naturwiss.*, **42**, 416 (1955).
1109. Mukherje A. K., Dey A. K. *Chim. analyt.*, **39**, 148 (1957); РЖХим., **1958**, 7528.
1110. Mukerjee H. G. Z. *analyt. Chem.*, **155**, 267, 406 (1957).
1111. Mukerjee H. G. Z. *analyt. Chem.*, **156**, 184, 189 (1957).
1112. Mukerjee H. G. Z. *analyt. Chem.*, **163**, 408 (1958).

1113. Mukhedkar A. J., Deshpande N. V. *Analyt. Chem.*, **35**, 47 (1963).
1114. Musil A., Pietsch R. *Z. analyt. Chem.*, **142**, 81 (1954).
1115. Mutchler J. M., Bradley H. B. *Analyt. Chem.*, **30**, 1371 (1958).
1116. Nady Z., Polyik E. *Magyar kem. folyoirat*, **63**, 297 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 39407.
1117. Nagai H. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **78**, 840 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 39344.
1118. Nagai H., Kumamoto. *J. Sci.*, **A3**, 81 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 70493.
1119. Nagai H. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **81**, 349 (1961); *РЖХим.*, **1961**, 21Д41.
1120. Nagai H., Muto M. *J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec.*, **82**, 694 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 4Д60.
1121. Naito T., Suzuki M. *J. Pharm. Soc. Japan*, **56**, 807 (1936); *C. A.*, **33**, 71 (1939).
1122. Nakagava T. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **82**, 1042 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 8Д48.
1123. Nakagava T., Nomura T. *Japan Analyst*, **9**, 91 (1960); *РЖХим.*, **1960**, 80805.
1124. Nakahara A. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 560 (1954); *РЖХим.*, **1955**, 42803.
1125. Nakahara A. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 473 (1955).
1126. Nakahara A., Tsuchida R. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3103 (1954).
1127. Nakano, Simada, J. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **75**, 328, 506, 509 (1954); **77**, 673, 679 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 19482.
1128. Naught Mc. *Analyst*, **62**, 467 (1937); **64**, 23 (1939).
1129. Naught Mc. *Analyst*, **67**, 97 (1942); *New Zealand J. Sci. Techn.*, **30A**, 109 (1949).
1130. Näsänen R. *Suomen kem.*, **B26**, 11 (1953); *РЖХим.*, **1954**, 17943.
1131. Näsänen R. *Suomen kem.*, **B32**, 7 (1959).
1132. Näsänen R., Uusitalo E. *Acta chem. Scand.*, **8**, 835 (1954); *РЖХим.*, **1955**, 23510.
1133. Näsänen R., Uusitalo E. *Acta chem. Scand.*, **8**, 112 (1954); *РЖХим.*, **1955**, 16169.
1134. Näsänen R., Uusitalo E. *Suomen kem.*, **28**, 17 (1955); *РЖХим.*, **1955**, 48723.
1135. Näsänen R. *Suomen kem.*, **32**, 137 (1959); *РЖХим.*, **1959**, 78091.
1136. Natta G., Strada M. *Gazz. chim. ital.*, **58**, 419 (1928).
1137. Neumann B. *Z. phys. Chem.*, **14**, 215 (1894).
1138. Nichol W. E. *Canad. J. Chem.*, **31**, 145 (1953); *РЖХим.*, **1953**, 3500.
1139. Nicol A. *Ann. chimica*, **2**, 670 (1947).
1140. Nicolaysen H. F. *Iowa State Coll. J. Sci.*, **16**, 111 (1941); *C. A.*, **36**, 4435 (1942).
1141. Nielsh W., Böltz G. *Z. analyt. Chem.*, **142**, 329 (1954).
1142. Niessner M. *Mikrochemie*, **12**, 1 (1932).
1143. Nilssen B., Paulsen N. *Tijds. Kjem. Bergvesen*, **20**, 52 (1940); *C. A.*, **34**, 6895 (1940).
1144. Nikolow C. N. *Przemysl Chem.*, **17**, 46 (1933).
1145. Nissenson H. *Z. angew. Chem.*, **23**, 969 (1910).
1146. Nixon, McNabb. *Metal Finishing*, **44**, 208 (1946).
1147. Nobuichi O. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **76**, 413 (1955).
1148. Noddack W., Bankmann E. *Z. Elektrochem.*, **58**, 725 (1954).
1149. North V., Wells R. C. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 859 (1942).
1150. Noyes A. A., Deahl T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1337 (1937).
1151. Oesper R. E., Fulmer R. E. *Analyt. Chem.*, **25**, 908 (1953).
1152. Oi N. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **76**, 413 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 4775.
1153. Oka Y., Ausava. *J. Japan Inst. Metals*, **19**, 640 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 8500.
1154. Oka Y., Miyamoto M. *Japan Analyst*, **2**, 322 (1953).

1155. Okac A., Gracova L. Chem. listy, **47**, 367 (1953).
1156. Oliveira-Meditsch J. Rev. quim. industr., **26**, 25 (1957); РЖХим., 1958, 67297.
1157. Oliver R. C. Chemist-Analyst, **16**, 4 (1916); C. A., **10**, 2443 (1916).
1158. Onang S. H., Selmer-Olsen A. R. Analyt. chim. acta, **27**, 335 (1962).
1159. Orndorff W. R., Nichols M. L. J. Am. Chem. Soc., **45**, 1439 (1923).
1160. Ostroff A. G., Sanderson R. T. J. Inorg. a. Nucl. Chem., **9**, 45 (1959).
1161. Ostroumov E. A. Ann. chim. anal. chim. appl., **19**, 145 (1937); C. A., **31**, 5714 (1937)
1162. Overholser L. G., Yoe J. H. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 310 (1943); C. A., **37**, 3691 (1943).
1163. Paglia E., Sironi C. Gazz. chim. ital., **87**, 1125 (1957); РЖХим., 1959, 723.
1164. Papish J., Hoag L. E. Proc. Nation. Acad. Sci., **13**, 726 (1927).
1165. Parks R. Q., Hood S. L., Hurwitz C., Ellis G. H. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 527 (1943).
1166. Pascual J. N., Shipman W. H., Simon W. Analyt. Chem., **25**, 1830 (1953).
1167. Pavolini T. Ind. a. Chem., **5**, 862 (1930); C. A., **24**, 5669 (1930).
1168. Peach S. M. Analyst, **81**, 371 (1956).
1169. Pearson R. G., Meeker R. E., Basolo F. J. Am. Chem. Soc., **78**, 709 (1956).
1170. Pepkowitz L. P., Marley. J. Analyt. Chem., **27**, 1330 (1955).
1171. Perkin F. M., Huges W. E. Chem. News, **101**, 52 (1910).
1172. Perkin F. M., Prebble W. C. Trans. Faraday Soc., **1**, 103 (1905).
1173. Peschanski D., Wormser G. Bull. Soc. chim. France, № 5, 879 (1960); РЖХим., 1961, 11B53.
1174. Pfeiffer P., Richorz J. Ber., **61B**, 103 (1927).
1175. Philippot L. Bull. Soc. chim. Belg., **44**, 140 (1935); C. A., **29**, 7316 (1935).
- 1175a. Perrin D. D. Nature, **182**, 741 (1958).
1176. Pickett E. E., Hankins B. E. Analyt. Chem., **30**, 47 (1958).
1177. Pijck J., Gillis J., Hoste J. Internat. J. Appl. Radiot. a. Isotopes, **10**, 149 (1961); РЖХим., 1962, 7Д144.
1178. Pinkus A., Martin F. J. Chem. Phys., **24**, 83, 137 (1927).
1179. Pinkus A., Martin F. J. Chem. et Ind., **17**, 182 (1927); C., **1927**, 1374.
1180. Pirtea Th., Bucsan P. Ann. Univ. «C. J. Parhon», Ser. stiint. natur., № 16, 71 (1957); РЖХим., 1958, 60622.
1181. Pirtea J., Antonescu El. Rev. chim., **8**, 591 (1957); РЖХим., 1958, 24807.
1182. Pirtea D., Dumitrescu Gh., Melencu N. Studii si cercetari chim., **3**, 237 (1955); РЖХим., 1956, 54779.
1183. Pirtea Th., Dumitru M. Mikrochim. acta, № 4, 647 (1961); РЖХим., 1962, 3Д95.
1184. Podesta J. J. Rev. Fac. Cienc, quim. Univ. Nac. La Plata, **61** (1958); РЖХим., 1959, 81497
1185. Pohl F. A., Demmel H. Analyt. chim. acta, **10**, 554 (1954).
1186. Pohl F. A. Z. analyt. Chem., **139**, 241 (1953).
1187. Pollard F. H., Hanson P., Geary W. J. Analyt. chim. acta, **20**, 26 (1959).
1188. Pontet M. Chim. analyt., **37**, 732 (1955); РЖХим., 1956, 36169.
1189. Portratz H. A., Rosen J. M. Analyt. Chem., **21**, 1276 (1949).
1190. Portratz H. A. U. S. Atomic Energy Com. Report, CC-464.
1191. Powell A. D. J. Soc. Chem. Ind., **36**, 273 (1917); C., II, 324 (1917).
1192. Pozzi W. Giorn. farm. chim., **73**, 177, 207 (1924); C. A., **18**, 3569 (1924).
1193. Pozzi-Escot E. Ann. chim. anal. chim. appl., **10**, 147 (1905).
1194. Pozzi-Escot E. Ann. chim. anal. chim. appl., **14**, 207 (1909); C. A., **3**, 2785 (1909).

1195. Pozzi-Escot E. Bull. Soc., chim. Belg., 23, 299 (1909); C. A., 3, 2785 (1909).
1196. Pozzi-Escot E. Bull. Soc., chim., 9, 22 (1911); C. A., 5, 1380 (1911).
1197. Pozzi-Escot E. Rev. cienc. (Peru), 38, 59 (1936); C. A., 31, 8427 (1937).
1198. Pozzi-Escot E. Anales quim. lab. invest. cient. y ind., 33 (1943); C. A., 38, 1443 (1944).
1199. Prajzler R. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 3, 406 (1931).
1200. Pribil R., Jenik J., Kbrova M. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 19, 612 (1954); Chem. listy, 46, 603 (1952); 47, 842 (1953).
1201. Pribil R. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 14, 320 (1949).
1202. Pribil R., Malicky V. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 14, 413 (1949).
1203. Pribil R., Svetska L. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 15, 31 (1950).
1204. Pribil R., Roubal Z., Svatek E. Chem. listy, 46, 396 (1952).
1205. Pribil R. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 19, 64 (1954).
1206. Pribil R., Roubal Z. Chem. listy, 48, 814 (1954); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 19, 1162 (1954).
1207. Pribil R. Chem. listy, 48, 825 (1954).
1208. Protiva K. Chem. listy, 47, 1095 (1953).
1209. Protiva K. Chem. listy, 48, 778 (1954).
1210. Prue J. E., Schwarzenbach G. Helv. chim. acta, 33, 963, 985 (1950).
1211. Putshe H. M., Molooly W. F. Analyt. Chem., 19, 236 (1947).
1212. Radmacher W., Schmitz W. Brennstoff-Chemie, 38, 308 (1957); РЖХИМ., 1958, 50038.
1213. Ralea R., Iorga N. Ann. stiint. Univ. Iasi, Sec. 1, 2, 211 (1956); РЖХИМ., 1958, 64168.
1214. Ralea R., Modreanu F. Rev. chim. (Romin), 3, 31 (1958); РЖХИМ., 1959, 23010.
1215. Ralea R., Modreanu F. Studii si cercetari stiint. Acad. RPR Iasi Chim., 8, 231 (1957); РЖХИМ., 1959, 23010.
1216. Ralea R., Furnica M. Ann. stiint. Univ. Iasi, Sec., 1, 262 (1955); РЖХИМ., 1957, 2345E.
1217. Rameau J. Landbouwkund. tijdschr., 69, 554 (1957); РЖХИМ., 1958, 17529.
1218. Ray A. K., Ray P. Sci. a. Culture, 21, 547 (1956); РЖХИМ., 1956, 71903.
1219. Ray P., Chattopadhyaya A. K. Z. anorg. allg. Chem., 169, 99 (1928).
1220. Ray P. Z. analyt. Chem., 86, 13 (1931).
1221. Ray P., Sarkat P. B. Mikrochem., Emich Festschr., 1930, 243; C. A., 25, 3263 (1931).
1222. Ray P., Ray R. T. Quarterly J. Ind. Chem. Soc., 3, 118 (1926); C., II, 2158 (1926).
1223. Ray P. Z. analyt. Chem., 79, 94 (1929).
1224. Raymond E. Compt. rend., 200, 1850 (1935); C. A., 29, 5038 (1935).
1225. Reilley Ch. N., Schmid R. W., Lawson D. W. Analyt. Chem., 30, 953 (1958).
1226. Richard C. F., Gustavson R. L., Martell A. E. J. Am. Chem. Soc., 81, 1033 (1959).
1227. Richter O. Z. Wiss. Mikroskopie, 18, 252 (1901); C., 1, 1340 (1901).
1228. Rigamonti R., Cereti M. M. F. Ricerca scient., 30, 855 (1960); РЖХИМ., 1961, 10B403.
1229. Riley H. L. J. Chem. Soc., 1929, 1307.
1230. Ripan R. Bull. soc. stiint. Cluj, 4, 144 (1928); C., 1, 2905 (1929).
1231. Rius A., Molera M. J. An. fis. quim. (Madrid), 44, 53 (1948).
1232. Rogers D. W. Analyt. Chem., 34, 1657 (1962).
1233. Rooney R. C. Metallurgia, 58, 205 (1958); РЖХИМ., 1959, 34615.
1234. Rooney R. C. Metallurgia, 62, 175 (1960); РЖХИМ., 1961, 7Д112.

1235. Roselli M. E. Ann. Direcc. nac. quim., **6**, 7 (1953); РЖХИМ., 1955, 31901.
1236. Roselli M. E. Ann. Direcc. nac. quim., **7**, 35 (1954); РЖХИМ., 1957, 15657.
1237. Rosenheim A., Cohn R. Ber., **33**, 1111 (1900).
1238. Rosenheim A., Cohn R. Z. anorg. allg. Chem., **27**, 280 (1901).
1239. Rosenheim A., Meyer V. J. Z. anorg. allg. Chem., **49**, 28 (1906).
1240. Rossi L., Lanaro C. A., Lusin J. Rev. asoc. bioquim. Argentina, **3**, 5 (1938); C. A., **1939**, 87.
1241. Rossi L., Caronato R. G. Rev. asoc. bioquim. Argentina, **7**, 11 (1941); C. A., **37**, 5673 (1943).
1242. Rydel S., Szewczyk J. Zesz. nauk Politechn. Warsz., № 30, 55 (1957); РЖХИМ., 1958, 14230.
1243. Rupp E., Pfienning F. Chem. Ztg., **34**, 322 (1910).
1244. Ruymen B. H. Chem. Weekbl., **52**, 833 (1956); РЖХИМ., 1958, 28025.
1245. Sa A. An. farm. bioquim (Buenos-Aires), **4**, 77 (1933); C. A., **28**, 3027 (1934).
1246. Sajo I. Magyar kem. folyoirat, **62**, 176 (1956); РЖХИМ., 1956, 71898.
1247. Salgo E., Simon M. G., Sarudi I., Kösepesy G. Z. analyt. Chem., **182**, 107 (1961).
1248. Saltzman B. E. Analyt. Chem., **27**, 284 (1955).
1249. Salyer D., Sweet Th. Analyt. Chem., **28**, 61 (1956).
1250. Salyer D., Sweet Th. Analyt. Chem., **29**, 2 (1957).
1251. Salyer D., Sweet Th. Analyt. Chem., **30**, 1632 (1958).
1252. Salyer D., Sweet Th. Analyt. Chem., **32**, 548 (1960).
1253. Samon L. Repts Atom. Energy Res. Establ., C/R 2377, 1958, p. 15, 111; РЖХИМ., 1959, 49248.
1254. Samuelson O., Lunden L., Schramm K. Z. analyt. Chem., **140**, 330 (1953).
1255. Sandell E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York—London, 3-th Ed., 1959, p. 414.
1256. Sandell E. B., Perlich R. W. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 309 (1939).
1257. Saraswath H. C. J. Sci. a. Ind. Res., **BC17**, B45 (1958); РЖХИМ., 1958, 73725.
1258. Sartori G. Gazz. chim. ital., **66**, 688 (1936).
1259. Sartori G. Gazz. chim. ital., **71**, 263 (1941).
1260. Sarver L. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 275 (1933).
1261. Sarver L. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 378 (1938).
1262. Sarver L. J. Chem. Ed., **13**, 511 (1936); C. A., **31**, 334 (1937).
1263. Savari M. S. Rev. Col. Farm. nac. Rosario, **6**, 159 (1939); An. farm. bioquim (Buenos-Aires); C. A., **34**, 7776 (1940).
1264. Sacciati G. Chim. a. Industr. (Italy), **17**, 592 (1935); C. A., **30**, 3354 (1936).
1265. Schaeffer H. F. Chemist-Analyst, **41**, 57 (1952).
1266. Scharf E. L., Scharf R. Chemist-Analyst, **49**, 44 (1960).
1267. Scharrer K., Taube N. Landwirtsch. Forsch., **7**, 105 (1955).
1268. Schenck R., Raub E. Z. anorg. Chem., **178**, 228 (1929).
1269. Scherzer J., Rona V. Rev. chim. (RPR), **11**, 712 (1961); РЖХИМ., 1961, 19Д76.
1270. Schiffer E. Stahl u. Eisen, **47**, 1569 (1927).
1271. Schildbach R. Z. Elektrochem., **16**, 967 (1920).
1272. Schlea C. S. Dissert. abstr., **15**, 971 (1955).
1273. Schleicher A. Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw., **2**, 971, 210 (1949).
1274. Schmelz M. J., Miyazawa T., Mizushimo S., Lane T. J., Quagliano J. V. Spectrochim. acta, **9**, 51 (1957); РЖХИМ., 1958, 76328.
1275. Schmidt F. J. Analyt. Chem., **29**, 1060 (1957).
1276. Schoeller W. R., Powell A. R. Analyst, **41**, 124 (1916).

1277. Schoeller W. R., Powell A. R. *Analyst*, **42**, 189, 388 (1917); **43**, 301 (1918); **44**, 275, (1919).
1278. Schoeller W. R. *Analyst*, **69**, 8 (1944).
1279. Schoorl N. Z. *analyt. Chem.*, **48**, 209 (1909).
1280. Schubert M. P. J. *Am. Chem. Soc.*, **53**, 3851 (1931).
1281. Schubert J., Lind E. L., Westfall W. M., Pflieger R., Li N. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4799 (1958).
1282. Schulek E., Laszlocszky J. *Mikrochim. acta*, № 1, 45 (1961); *РЖХИМ.*, **1961**, 16Д9Е.
1283. Schüller H. *Mikrochim. acta*, № 1, 107 (1959); *РЖХИМ.*, **1959**, 64125.
1284. Schwab G., Ghosh A. *Angew. Chem.*, **53**, 39 (1940).
1285. Schwarzenbach G., Biedermann W. *Helv. chim. acta*, **31**, 331, 456, 459 (1948).
1286. Schwarzenbach G. *Helv. chim. acta*, **30**, 1798 (1947).
1287. Schwarzenbach G. *Helv. chim. acta*, **33**, 974, 995 (1950).
1288. Schwarzenbach G., Freitag E. *Helv. chim. acta*, **34**, 1492, 1503 (1951).
1289. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G. *Helv. chim. acta*, **37**, 937 (1954).
1290. Schwarzenbach G., Seen H., Anderegg G. *Helv. chim. acta*, **40**, 1886 (1957).
1291. Schwartz-Bergkampff E. *Z. analyt. Chem.*, **69**, 321 (1926).
1292. Schweitzer G. K., McDowell B. L. *Analyt. chim. acta*, **14**, 115 (1956).
1293. Scott A. W., Adams E. G. J. *Am. Chem. Soc.*, **57**, 2541 (1935).
1294. Scott R. O., Mitchell R. L. *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, 4 (1943); *C. A.*, **37**, 2679 (1943).
1295. Scott A. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3647 (1933).
1296. Sediee V., Flek J. *Chem. listy*, **52**, 545 (1958).
1297. Seely B. K. *Analyt. Chem.*, **27**, 93 (1955).
1298. Sen D. C. *J. Indian Chem. Soc.*, **12**, 751 (1955); **15**, 473 (1938); *C. A.*, **33**, 1622 (1939).
1299. Sen Sarma R. N. *Sci. a. Culture*, **20**, 448 (1955); *РЖХИМ.*, **1956**, 13125.
1300. Sen Sarma R. N. *Analyt. Chem.*, **32**, 717 (1960).
1301. Sen Sarma R. N. *Sci. a. Culture*, **23**, 434 (1958); *РЖХИМ.*, **1958**, 67263.
1302. Senise P., Perrier M. J. *Am. Chem. Soc.*, **80**, 4194 (1958).
1303. Sensi G., Testari R., *Ann. chim. appl.*, **19**, 383 (1929); *C.*, **1**, 1334 (1930).
1304. Serrano L. *Berges Anales real soc. espan. fis. y quim.*, **B49**, 417 (1953); *РЖХИМ.*, **1954**, 18565.
1305. Sesa De M. A., Hume D. N., Glamm H. C., Ford De Jr. *Analyt. Chem.*, **25**, 983 (1953).
1306. Setty T. H. V. *Current Sci.*, **25**, 218 (1956); *РЖХИМ.*, **1957**, 15680.
1307. Sharp R. A., Wilkinson G. J. *Am. Chem. Soc.*, **77**, 6519 (1955).
1308. Shennan B. J., Smith J. H. F., Ward A. M. *Analyst*, **61**, 395 (1936).
1309. Shennan B. J. *J. Soc. Chem. Ind.*, **61**, 164 (1942); *C. A.*, **37**, 1095 (1943).
1310. Sherwood A. E. *Metallurgia*, **64**, 47 (1961); *РЖХИМ.*, **1962**, 4Д113.
1311. Shinagawa M., Matsuo H., Kohara R. *Japan Analyst*, **5**, 29 (1956).
1312. Shinagawa M., Matsuo H. *Japan Analyst*, **4**, 213 (1955); *РЖХИМ.*, **1956**, 65182.
1313. Shipman W. H., Foti S. C., Simon W. *Analyt. Chem.*, **27**, 1240 (1955).
1314. Shipman W. H., Lai J. R. *Analyt. Chem.*, **28**, 1151 (1956).
1315. Siddhanta S. K., Banerjee S. N. *Sci. a. Culture*, **19**, 573 (1954).
1316. Siddhanta S. K., Banerjee S. N. *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 323, 339, 343 (1958); *РЖХИМ.*, **1959**, 34469.

1317. Siddhanta S. K., Banerjee S. N. J. Indian Chem. Soc., **35**, 547 (1958); РЖХим., 1959, 42095.
1318. Sideris C. P. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 145 (1937).
1319. Sierra F., Carceles F. Anales Fis. Quim., **47B**, 281, 341, 811 (1951).
1320. Silva F. Tecnica, **31**, 471 (1957); РЖХим., 1958, 17567.
1321. Silverman L., Seitz R. L. Analyt. chim. acta, **20**, 340 (1959).
1322. Silverstone N. M., Bach B. V. Metallurgia, **63**, 205 (1951); РЖХим., 1962, 1Д100.
1323. Симода, Могути, Ямада. Japan Analyst, **6**, 435 (1957); РЖХим., 1958, 24809.
1324. Singh E. J., Dey A. K. Z. analyt. Chem., **159**, 290 (1958).
1325. Singh B., Soni S. K. Res. Bull. Panjab Univ., № 115, 341 (1957); РЖХим., 1958, 35879.
1326. Singh R., Kumar S. Z. analyt. Chem., **185**, 211 (1962).
1327. Singh E. J., Dey A. K. J. Sci. a. Ind. Res., **B20**, 388 (1961); РЖХим., 1962, 8Д56.
1328. Singh E. J., Dey A. K. Z. analyt. Chem., **165**, 81, 179 (1959).
1329. Singh E., Dey A. K. J. Ind. Chem. Soc., **38**, 323 (1961); РЖХим., 1962, 5Д29.
1330. Singh E., Dey A. K. J. Chromatogr., **2**, 95 (1959); РЖХим., 1959, 67604.
1331. Singh E. J., Dey A. K. Analyt. chim. acta, **25**, 57 (1961).
1332. Sircar S. S. G., Satpathy S. J. Indian Chem. Soc., **31**, 450 (1954); РЖХим., 1955, 11811.
1333. Skey W. Chem. News, **16**, 201, 324 (1867).
1334. Slawik P. Chem. Ztg., **38**, 514 (1914).
1335. Smales A. A., Wiseman J. D. H. Nature, **175**, 464 (1955).
1336. Smales A. A., Mapper D., Wood A. J. Analyst, **82**, 75 (1957).
1337. Smith E. F., Heyl P. R. Z. anorg. Chem., **7**, 82 (1894).
1338. Smith T. B. J. Chem. Soc., **1933**, 253.
1339. Smythe L. E., Gaterhouse B. M. Analyt. Chem., **27**, 901 (1955).
1340. Sommer G. Z. analyt. Chem., **147**, 241 (1955).
1341. Serensen S. P. L. Z. anorg. Chem., **11**, 1 (1896).
1342. Souchay P., Faucherre J. Analyt. chim. acta, **3**, 252 (1949).
1343. Sousa A. Mikrochemie ver. Mikrochim. acta, **40**, 2352 (1953); РЖХим., 1953, 9132.
1344. Spracemela-Marchetti E. Atti Acad. sci. Torino Cl. sci. fis. mat. natur., **88**, 326 (1953-1954); РЖХим., 1956, 47306.
1345. Spracemela H. E., Cereti M. M. T. Chim. ind., **43**, 133 (1961); РЖХим., 1961, 21Д30.
1346. Spracu G. Bull. Soc. stiinte Cluj, **3**, 285 (1927); C. A., **22**, 1349 (1928).
1347. Spracu P. Compt. rend., **200**, 1595 (1935).
1348. Spracu G., Dick J. Z. analyt. Chem., **71**, 97 (1927).
1349. Spracu G., Macarovici C. Ch. Bull. Soc. stiinte Cluj, **8**, 245 (1935); C. A., **30**, 1684 (1936).
1350. Spracu G., Macarovici C. Ch. Bull. Soc. stiinte Cluj., **8**, 444 (1936).
1351. Spracu P. Z. analyt. Chem., **97**, 192 (1934).
1352. Spracu G., Kuras M. Bull., Soc. stiinte Cluj, **7**, 377 (1934).
1353. Spracu G., Schiai M. Studii si cercetari chim., **3**, 167 (1955); РЖХим., 1956, 54778.
1354. Spracu G., Gheorghiu K. Commun. Acad. R. P. R., **5**, 385 (1955); РЖХим., 1957, 13224.
1355. Spracu G., Gheorghiu K. An. Univ. «C. Parhon», Ser. stiint. natur., № 10, 51 (1956); РЖХим., 1957, 19595.
1356. Spracu G., Vasilescu C. An. Univ. «C. Parhon», Ser. stiint. natur., № 10, 61 (1956); РЖХим., 1957, 19590.
1357. Sporek K. F. Analyt. Chem., **33**, 754 (1961).
1358. Stackelberg M., Klinger P., Koch W., Krath E. Arch. Eisenhüttenw., **13**, 249 (1939); Angew. Chem., **53**, 357 (1940).

1359. Stare F. J., Elvenhjem C. A. *J. Biol. Chem.*, **99**, 473 (1933); *C. A.*, **27**, 1033 (1933).
1360. Stary Z. *Mikrochemie*, **15**, 141 (1934); *C.*, **II**, 2653 (1934).
1361. Steigmann A. *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, 42 (1943); *C. A.* **37**, 3689 (1943).
1362. Steinback J. F., Freiser H. *Analyt. Chem.*, **25**, 881 (1953).
1363. Stengel E. *Die Chemie*, **56**, 47 (1943); *C. A.*, **37**, 4028 (1943).
1364. Sterescu M., Keim N. *Rev. chim.*, **9**, 329 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 11509.
1365. Stetter A., Exler H. *Naturwiss.*, **42**, 45 (1955).
1366. Stevens H. M. *Analyt. chim. acta*, **15**, 51 (1956).
1367. Stock D. I., Davies C. W. *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1371.
1368. Stoufer R. C., Busch D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6016 (1956).
1369. Stoun P. R., Levy J., Williams L. C. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **10**, 129 (1938).
1370. Strauss F., Ekkard W. *Ann.*, **444**, 154 (1924).
1371. Strebinger R., Holzer H. *Mikrochemie*, **8**, 264 (1930); *C.*, **II**, 2288 (1930).
1372. Subrahmanya R. S. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A45**, 195 (1957).
1373. Subrahmanya R. S. *J. Ind. Inst., Sci.*, (**A—B**) **38**, A245 (1956).
1374. Subrahmanya R. S. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A43**, 133 (1956); *РЖХим.*, **1956**, 74540.
1375. Subrahmanya J., Sastri M. N. *Z. analyt. Chem.*, **189**, 175 (1962).
1376. Sudo E. *Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ.*, **6**, 324 (1954).
1377. Sudo E. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **74**, 658 (1953); *РЖХим.*, **1955**, 16519.
1378. Suit A. H., Sööde L. *Уч. зап. Тартуск. ун-та, вып. 74*, 128 (1959); *РЖХим.*, **1960**, 88305.
1379. Suk V., Malat M., Jenickova A. *Chem. listy*, **49**, 1798 (1955).
1380. Suk V., Malat M., Jenickova A. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, 418 (1956).
1381. Sumjaci Z. *Hutnik*, **9**, 98 (1959); *РЖХим.*, **1959**, 71242.
1382. Surak J. G., Martinovich R. J. *J. Chem. Educ.*, **32**, 95 (1955); *РЖХим.*, **1955**, 49109.
1383. Susic M. V., Jelic N. *Bull. Inst. Nucl. Sci.*, **7**, 29 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 10785.
1384. Susic S. K., Njegovan V. N., Solaja B. *Z. analyt. Chem.*, **183**, 416 (1961).
1385. Susic S. K. 35. радова Польаприврядног фак Ун-т Београду, **4**, 93 (1956); *РЖХим.*, **1959**, 4283.
1386. Suzuki Sh. *Sci Repts Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A5**, 318 (1954).
1387. Suzuki M., Makeuchi T. *Japan Analyst*, **9**, 179 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 4Д111.
1388. Svatek E., Roubal Z., Pribil R. *Chem. listy*, **47**, 1472 (1953).
1389. Sylvester N. D., Lampitt L. H. *J. Soc. Chem. Ind.*, **59**, 57 (1940).
1390. Szmidt K., Weber J. *Prace Inst. mech.*, **6**, 71 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 911.
1391. Tachibana K. *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, **C3**, 185 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 18Д81.
1392. Taggart W. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 1039 (1903).
1393. Takagi S., Nagase Y. *J. Pharm. Soc. Japan*, **56**, 574 (1936); *C. A.*, **33**, 73 (1939).
1394. Takamoto S. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **76**, 1339 (1955).
1395. Takamoto S. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **81**, 457 (1960); *РЖХим.*, **1960**, 84471.
1396. Tamchina J. *Chem. listy*, **24**, 31 (1930).
1397. Tamchina J. *Mikrochemie*, **8**, 211 (1930).
1398. Tanabe, Hata, *Ann. Rept. Fac. Pharm. Kanazawa Univ.*, **6**, 7 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 48248.
1399. Tanaka N. *Japan Analyst*, **5**, 677 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 48244.

1400. Tanaka N., Kamada M., Osawa H., Soto G. Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1412 (1960); РЖХим., **1961**, 13В65.
1401. Tanaka R. Light Metals, **11**, 52 (1961); РЖХим., **1961**, 22Д82.
1402. Tanii K., Hasimiya H., Ikeda T. J. Chem. Soc. Japan, **61**, 269 (1940).
1403. Tartarini G. Atti X° Congr. Intern. Chim., **3**, 469 (1939); C. A., **33**, 9181 (1939).
1404. Taurins A. Z. analyt. Chem., **101**, 357 (1935).
1405. Telep G., Boltz D. F. Analyt. Chem., **24**, 945 (1952).
1406. Thanheiser G., Maassen G. Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, **19**, 27 (1937); Arch. Eisenhüttenw., **10**, 441 (1937).
1407. Thiers R. E., Williams J. F., Yoe J. H. Analyt. Chem., **27**, 1725 (1955).
1408. Thompson T. A., Thomson E. M. J. New Zealand Inst. Chem., **2**, 39 (1937).
1409. Thompson T. A., Strause B. M., Leboeuf M. B. Analyt. Chem., **30**, 1023 (1958).
1410. Thompson T. A. Mikrochemie, **21**, 209 (1937).
1411. Tomicek O., Freiburger F. J. Am. Chem. Soc., **57**, 801 (1935); Z. analyt. Chem., **105**, 453 (1936).
1412. Tomicek O., Komarek K. Z. analyt. Chem., **91**, 90 (1932); Chem. listy, **26**, 515 (1932).
1413. Tomula E. S., Juntinen O., Tanksanen P. Z. analyt. Chem., **135**, 265 (1952).
1414. Tomula E. S. Z. analyt. Chem., **83**, 6 (1931).
1415. Tomula E. S. Suomen kem., **2**, 172 (1929); C., II, 2036 (1931).
1416. Torii T. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **76**, 328 (1955); РЖХим., **1956**, 78467.
1417. Torii T. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **76**, 680 (1955); РЖХим., **1957**, 12085.
1418. Torrance S. Analyst, **64**, 109 (1939).
1419. Tongarinoff B. Ann. Soc. Sci. Bruxelles, **50**, Ser. B., 145 (1930); C. A., **25**, 1456 (1931).
1420. Tour S., Suss H. Light Metal Age, **14**, 16 (1956); РЖХим., **1957**, 15861.
1421. Tower O. J. Am. Chem. Soc., **22**, 501 (1900).
1422. Travers A. Chim. et Ind., **1**, 708 (1918); C. A., **13**, 547 (1919).
1423. Treadwell F. P. Z. anorg. Chem., **26**, 108 (1901).
1424. Treibs A., Kuhn A. Ber., **90**, 1691 (1957).
1425. Tutundzic P. S., Stojkovic D. Analyt. chim. acta, **12**, 580 (1955).
1426. Uhlenhut R. Chem. Ztg., **34**, 887 (1910); C. A., **4**, 3178 (1910); Analyst, **35**, 453 (1910).
1427. Urbain G., Debierne A. Compt. rend., **129**, 302 (1899).
1428. Uri N. Analyst, **72**, 478 (1947).
1429. Unsitalo E. Suomalais tiedekat. toimituks, **A11**, № 87, 62 (1957).
1430. Vaeck S. V. Analyt. chim. acta, **12**, 443 (1955).
1431. Vaid J., Ramachar T. L. Bull. India Sec. Electrochem. Soc., **7**, 5 (1958); РЖХим., **1958**, 53202.
1432. Vaid J., Ramachar T. L. Current Sci., **23**, 396 (1954).
1433. Van den Bossche W., Hoste J. Analyt. chim. acta, **18**, 564 (1958).
1434. Vanossi R. Anales soc. cient. Argentina, **131**, 137 (1941); C. A., **35**, 5412 (1941).
1435. Vanossi R. Anales soc. cient. Argentina, **133**, 193 (1942); C. A., **36**, 4436 (1942).
1436. Vassiliev A. A. Z. analyt. Chem., **78**, 439 (1929).
1437. Venturello G., Ghe A. M. Ann. chimica, **43**, 267 (1953); РЖХим., **1954**, 45101.
1438. Venturello G., Ghe A. M. Analyst, **82**, 343 (1957).

1439. Venturello G., Ghe A. M. *Ann. chimica*, **44**, 960 (1954); *РЖХим.*, **1955**, 46199.
1440. Verma M. R., Gupta P. K. *Current Sci.*, **30**, 10 (1961); *РЖХим.*, **1961**, 21Д33.
1441. Villare R. *Rev. Nickel*, **7**, 144 (1936); *C. A.*, **31**, 2122 (1937).
1442. Vlcek A. A. *Nature*, **180**, № 4589, 753 (1957).
1443. Vogel H. W. *Ber.*, **12**, 2313 (1879).
1444. Vogel J., Monnier D., Haerdi W. *Helv. chim. acta*, **43**, 1254 (1960).
1445. Vogel J., Monnier D., Haerdi W. *Analyt. chim. acta*, **24**, 55 (1961).
1446. Volhard J. *Ann.*, **198**, 331 (1879).
1447. Vollmann H. *Farben Ztg.*, **27**, 1943 (1922); *C.*, **IV**, 50 (1922).
1448. Voriskova M. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **11**, 580 (1939).
1449. Vortmann G. *Z. Elektrochem.*, **1**, 6 (1894).
1450. Vranek J. *Z. Elektrochem.*, **23**, 336 (1917).
1451. Vydra F., Pribil R. *Talanta*, **3**, 103 (1959).
1452. Vydra F., Pribil R. *Hutnicke listy*, **15**, 476 (1960); *РЖХим.*, **1960**, 96135.
1453. Vydra F., Pribil R. *Chem. listy*, **55**, 908 (1961).
1454. Vydra F., Pribil R. *Talanta*, **5**, 44 (1960).
1455. Vydra F., Pribil R. *Talanta*, **5**, 92 (1960).
1456. Vydra F., Pribil R. *Talanta*, **8**, 824 (1961).
1457. Vydra F., Pribil R. *Acta chim. Acad. sci. Hung.*, **28**, 297 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 2Д81.
1458. Vydra F., Pribil R. *Z. analyt. Chem.*, **188**, 273 (1962).
1459. Wagemann K. *Metall und Erz*, **18**, 447 (1921).
1460. Wakamatzu Sh. *Japan Analyst*, **6**, 426 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 24808.
1461. Wakamatzu Sh. *Japan Analyst*, **8**, 830 (1959); *РЖХим.*, **1960**, 73096.
1462. Waldbauer L., Ward N. M. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 727 (1942).
1463. Waller A. *Z. Elektrochem.*, **4**, 243 (1897).
1464. Wark W. J. *Analyt. Chem.*, **26**, 203 (1954).
1465. Watters J. I., Kolthoff I. M. *Analyt. Chem.*, **21**, 1466 (1949).
1466. Watts O. P. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **23**, 99 (1913).
1467. Weber H. *Z. analyt. Chem.*, **36**, 699 (1897).
1468. Weigel O. *Z. phys. Chem.*, **58**, 293 (1907).
1469. Weil H. *Bull. Soc. chim. France*, (4), **9**, 20 (1911); *C.*, **I**, 1911, 750.
1470. Weingarten G. *Marshall Coll. Rev.*, **2**, 27 (1938); *C. A.*, **33**, 1623 (1939).
1471. Weinland R. F., Döttinger A. *Z. anorg. Chem.*, **102**, 223 (1918); *J. Chem. Soc.*, **114**, 298 (1918).
1472. Weiss H. V., Read J. A. *J. Marine Res.*, **18**, 185 (1960); *РЖХим.*, **1962**, 10Д100.
1473. Weiss H. V. *Mikrochim. acta*, **1954**, 376.
1474. Welcher F. J. *Organic Analytical Reagents*, vol. IV. Princeton, N. Y., 1948.
1475. Wendlandt W. W., Harton G. R. *Analyt. Chem.*, **34**, 1098 (1962).
1476. Wenger P., Duckert R. *Helv. chim. acta*, **24**, 657 (1941); *C. A.*, **35**, 6536 (1941).
1477. Wenger P., Zimmerman Ch., Corbaz A. *Mikrochemie*, **27**, 85 (1939); *C. A.*, **33**, 5771 (1939); *Mikrochim. acta*, **2**, 314 (1938); *C. A.*, **32**, 1610 (1938).
1478. West P. W., Dean J. F., Breda E. J. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **13**, 1 (1948).
1479. West P. W., Langacre L. A. *Analyt. chim. acta*, **6**, 485 (1952).
1480. Whealy R. D., Colgate S. O. *Analyt. Chem.*, **28**, 1897 (1956).
1481. Whitby A., Beardwood J. P. *J. Chem. Met. Soc. S. Africa*, **21**, 199 (1921); *C. A.*, **15**, 3050 (1921).
1482. White C. E. *Analyt. Chem.*, **25**, 351 (1953).

1483. Whitmore W. F., Schneider F. *Mikrochemie*, **8**, 293 (1930); C. II, 2161 (1930).
1484. Wickers E. *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1826 (1924).
1485. Wilkins D. H., Smith G. F. *Analyt. chim. acta*, **9**, 338 (1953).
1486. Wilkins D. H. *Analyt. chim. acta*, **20**, 271 (1959).
1487. Wilkins D. H. *Analyt. chim. acta*, **20**, 324 (1959).
1488. Wilkins D. H., Hibbs L. E. *Analyt. chim. acta*, **16**, 449 (1957).
1489. Wilkins D. H., Hibbs L. E. *Analyt. chim. acta*, **18**, 372 (1958).
1490. Willard H. H., Hall D. J. *Am. Chem. Soc.*, **44**, 2219 2237 (1922).
1491. Willard H. H., Fowler R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 509 (1932).
1492. Willard H. H., Kaufman S. *Analyt. Chem.*, **19**, 504 (1947).
1493. Williams W. J. *Talanta*, **1**, 88 (1958).
1494. Willis J. B., Friend J. A., Mellor D. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1680 (1945).
1495. Wilson A. M., McFarland O. K. *Analyt. Chem.*, **35**, 302 (1963).
1496. Wilson C. L., Wilson D. W. *Comprehensive Analytical Chemistry*, v. I, *Classical Analysis*, Amsterdam—London—New York—Princeton, p. 656.
1497. Wise W. M., Brandt W. W. *Analyt. Chem.*, **26**, 693 (1954).
1498. Wolff C. H. *Z. analyt. Chem.*, **18**, 38 (1879).
1499. Wood D. F., Clarke R. T. *Talanta*, **2**, 1 (1959).
1500. Woonoff K. *Chem. Ztg.*, **55**, 914 (1931); C. A., **26**, 1216 (1932).
1501. Wyndaele R., Verbeek F. *Bull. Soc. chim. Belge*, **65**, 753 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 12086.
1502. Хань Вэй-пань. *Хуасюэ тунбао*, № 1, 20 (1957); *РЖХим.*, **1957**, 54655.
1503. Xavier J., Ray P. *Sci. a. Culture*, **21**, 170 (1955); *РЖХим.*, **1956**, 43462.
1504. Xavier J., Ray P. *Sci. a. Culture*, **21**, 694 (1956).
1505. Xavier J., Ray P. *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 432 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 34585.
1506. Xavier J., Ray P. *Sci. a. Culture*, **20**, 455 (1955); *РЖХим.*, **1956**, 13225.
1507. Xavier J., Ray P. *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 589 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 42055.
1508. Xavier J., Ray P. *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 633 (1958).
1509. Xavier J., Ray P. *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 725 (1958).
1510. Хоседа, Хигасиде, Хидзо. *J. Iron a. Steel Inst., Japan*, **45**, 295 (1959); *РЖХим.*, **1959**, 71241.
1511. Yagoda H. *Mikrochemie*, **24**, 117 (1938); C. A., **32**, 6171 (1938).
1512. Yalman R. G. *Analyt. Chem.*, **28**, 91 (1956).
1513. Yamada M., Kume M., Fujisama Y. *J. Nera Med. Assoc.*, **8**, 185 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 23063.
1514. Yamamoto Y., Tabushi M., Kitagawa T., Shigematsu T. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **38**, 313 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 5Д88.
1515. Yardley J. T. *Analyst* **75**, 156 (1950).
1516. Yasuda S. K., Lambert J. L. *J. Chem. Educ.*, **31**, 572 (1954).
1517. Yoe J. H., Barton C. J. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 405 (1940).
1518. Yokosuka Sh. *Japan Analyst*, **6**, 690 (1958); *РЖХим.*, **1958**, 43047.
1519. Yokosuka Sh., Morikawa H. *Japan Analyst*, **9**, 340 (1960); *РЖХим.*, **1960**, 84473.
1520. Yorks K. P., Willard M. L. *Mikrochemie*, **19**, 227 (1936); C. A., **30**, 4424 (1936).
1521. Young R. S., Pinkney E. T., Dick R. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 474 (1946).
1522. Young R. S., Hall A. J. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 264 (1946).
1523. Young R. S. *Geochim. et cosmochim. acta*, **13**, 28 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 70375.
1524. Young A., Sweet Th. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 800 (1958).

1525. Zawidzki J. Chemik Polski, **10**, 49 (1910); C., **1**, 1426 (1910).
1526. Zettermayer A. C., Walker W. C. Amer. Ink Maker, **28**, 69 (1950).
1527. Ziegler M., Glemser O. Z. analyt. Chem., **152**, 241 (1956).
1528. Ziegler M., Glemser O., Preisler E. Angew. Chem., **68**, 436 (1956).
1529. Ziegler M., Glemser O. Z. analyt. Chem., **152**, 245 (1956).
1530. Ziegler M., Glemser O., Preisler E. Z. analyt. Chem., **158**, 358 (1957).
1531. Ziegler M., Glemser O., Preisler E. Mikrochim. acta, № 10, 1526 (1950).
1532. Ziegler M., Glemser O. Angew. Chem., **68**, 411 (1956).
1533. Цубаки, Мория. Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **8**, 31 (1957); РЖХим., 1958, 4308.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Атомный вес 7
- Взвешивание в виде
антранилата 98
бензимидазолат 99
5,6-бензохинальдината 100
вольфрамата 95
гексанитрита 95
диэтилдитиокарбамината 104
изонитрозокамфората 104
комплексов с органическими реагентами 105
металла 89, 90
нафтальдоксимата 104
нитрозоаминатов 100
нитрозоафтолатов 101
окиси-закиси 92
оксалата 98
8-оксихинолината 100
пиридинроданида 96
пиридинбихромата 97
селенита 95
соединения аммиаката кобальта с
иодидом ртути 97
фенилтиогидантоината 104
фосфата 94
- Вода, содержание кобальта 7
- Гидратация ионов 10
- Гидроокиси кобальта
двухвалентного 11
трехвалентного 13
- Гравиметрические методы 88
- Изотопы 7
- Каталитические методы определения 170
- Качественные реакции 43—47
- Комплексные соединения
с альдегидами и кетонами 33
с аминокислотами 27
аммиакаты 24
с антралиловой кислотой 28
гексанитрокобальтиаты 23
с дитизоном и его производными 37
с дитиокарбаматами 38
с комплексонами 27, 29
с оксимами 34
с оксинитрозосоединениями 30—32
с 8-оксихинолином и его производными 35
с органическими аминами 24
с органическими кислотами и спиртами 25
с рубановодородной кислотой 39
с серусодержащими реагентами 37—41
тетрароданомеркурнат 23
тройные с роданидом и аминами 22
с этилксантогенатами 40
- Металлохромные индикаторы
глицинафтоловый фиолетовый 121
кальцеин 123
ксиленоловый оранжевый 123
мурексид 119
нафтилазоксин 121
1-(2-пиридилазо) нафтол 121
пирогаллоловый красный 123
пирокатехиновый фиолетовый 120
циркон 123
эриохромчерный Т 122
- Методы разделения неорганическими осадителями регулированием рН 64
ацетатом натрия 66
бензоатом аммония 66
в форме гексанитрокобальтиата 68
гидроокисью аммония 64
гидроокисями различных элементов 67
другими реагентами 70
карбонатом бария 66
мочевинной 65
окисью ртути 67
окисью цинка 66
α-пиколином 65
пиридином 64

- сукцинатом натрия 66
 уротропином 65
 сероводородом и сульфидом аммония 62
 фосфатом натрия 69
- Методы разделения органическими реагентами 70**
 без экстрагирования 70
 коричной кислотой 71
 с использованием пиридинродных комплексов 72
 тартратом 72
 триэтаноламином 71
 фенилтиогидантоиновой кислотой 70
 щавелевой кислотой 72
 этилендиамином 71
- с экстрагированием 72**
 ацетилацетонатов 78
 галогенидов 72
 дитизонатов 76
 диэтилдитиокарбаминатов 75
 жирными кислотами 78
 купферонатов 74
 ксентогенатов 75
 нитрозоафтолатов 74
 8-оксихинолинов 77
 салицилаламината 78
 тройных соединений 74
- хроматография 78**
 адсорбционная 78
 бумажная 82
 ионообменная 81
 осадочная 82
 электрохроматография на бумаге 84
 электрохимические 87
- Минералы 9**
Мировые запасы 9
- Обнаружение**
 азосоединениями 58
 аминами 58
 нитритом калия 56
 нитрозо- и нитросоединениями 54
 2,7-динитрозо-1,8-динафтол-3,6-ди-
 сульфокислотой 55
 1-нитрозо-2-нафтолом 54
 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокис-
 лотой 55
 2-нитрозо-1-нафтолом 55
 нитрозо-R-солью 55
 нитрозосоединениями других типов 56
 оксимами 56
 ацетоксимом 56
 диацетилмоноксимом *n*-нитрофе-
 нилгидразона 56
 β-фууроинноксимом 56
- роданидами 42, 47, 48
 серусодержащими реагентами 50
 дитизоном 51
 дитиокарбаматом 53
 ксантогенатами 53
 рубеановодородной кислотой и ее
 производными 51
 тиокислотами 52
 тиомочевой 53
 тиосемикарбазидами 53
 тиосемикарбазонами 53
 тиоспиртами 52
 другими реагентами 54
 тетрароданомеркуриатом 49
 тройными соединениями 50
 цианатом натрия 49
- Окислительные потенциалы 9**
Окислы кобальта
 двухвалентного 11
 трехвалентного 13
 четырехвалентного 14
- Определение в**
 алюминии 204
 биологических материалах 215
 висмуте 207
 воде 216
 карбидах 207
 кормовых культурах 214
 крови 216
 магнии 204
 меди 203
 медных концентратах 181
 натрия 203
 никеле 128
 почвах 210
 реактивах 216
 различных материалах 217
 рудах и шлаках 176—180, 182
 свинце 207
 силикатных породах 183, 184
 сталях и железных сплавах 185—
 196
 титане 206
 титановых сплавах 206
 удобрениях 210—212
 уране 207
 ферритах 195
 цветных металлах 198, 207
 цементе 184
 цирконии 205
 циркониевых сплавах 205
- Полярграфические методы определе-
 ния 164**
 восстановление
 Co(II) до металла 164
 Co(III) до Co(II) 166
- Порядковый номер 7**
Потенциалы полуволн 167

Радиоактивационные методы определения 173

Радиусы ионов 7

Соли кобальта
арсенаты 16
галогениды 16
карбонаты 16
пирофосфаты 16
роданиды 19
сульфаты 15
сульфиды 14
тиосульфаты 16

Сплавы 8

Титриметрические методы определения 106 и сл.

Фотометрические методы определения 133

аминосалицилатом натрия 145

α -бензоилмонооксимом 149

в виде аммиаката 143, 161

гексанитрокобальтиатом 162

диацетилмонооксимом 149

диметилглиоксимом 148

диэтилдитиокарбаминатом 152

диэтилентриамином 144

изонитрозодимедоном 143

карбокси-2-изонитрозоацетанилидом 162

комплексом III и перекисью водорода 162

п-(меркаптоацетида)бензосульфоноватом натрия 152

мышьяковофосфорновольфрамовой кислотой 161

нитрилтриуксусной кислотой 145

о-нитрозокрезолом 142

нитрознафталами 135

нитрозо-*R*-солью 138—140

2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой 140

4-нитрозорезорцином 142

п-нитрофенилгидразоном диацетилмонооксида 150

α -нитрозофенолом 142

оксалатом 161

пиридилазонафтолом 147

пиридилазорезорцином 147

пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой 145

пиридином 145

роданидом 155

в виде двойных комплексов 155

в виде тройных комплексов 157

рубеановодородной кислотой 151

соляной кислотой 160

сульфатами 160

сульфосалицилатом 161

триоксимом 1,2,3-циклогексантриона 150

трипиридилом 144

α -фурилмонооксимом 149

2,3-хиноксалиндитиолом 154

цианатом 160

цистеином 154

эриохромчерным А 146

этилендиамином 144

этилендиаминтетрауксусной кислотой 146

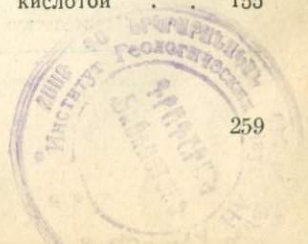
этилксантогенатом 154

Электродлитические методы определения 90—92



ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии	3
Предисловие	5
<i>Глава I.</i> Химико-аналитическая характеристика кобальта. Соединения кобальта, имеющие значение для аналитической химии	7
<i>Глава II.</i> Обнаружение ионов кобальта	42
1. Обнаружение кобальта в виде соединений с роданидом и цианатом	42
2. Обнаружение кобальта серусодержащими органическими реагентами	50
3. Обнаружение кобальта нитрозо- и нитрооксисоединениями	54
4. Обнаружение кобальта в форме гексанитрокобальтата	56
5. Обнаружение кобальта оксимами	56
6. Обнаружение кобальта аминами	58
7. Обнаружение кобальта азосоединениями	58
8. Обнаружение кобальта спиртами и органическими кислотами	59
9. Обнаружение кобальта другими реагентами	59
10. Обнаружение кобальта в различных материалах	59
<i>Глава III.</i> Отделение кобальта от сопутствующих элементов	60
1. Разделение неорганическими осадителями	62
2. Разделение органическими реагентами	70
3. Хроматографические методы разделения	78
4. Электрохимические методы разделения	87
<i>Глава IV.</i> Гравиметрические методы определения кобальта	88
1. Определение кобальта в форме металла или его неорганических соединений	89
2. Определение кобальта в форме органических соединений	98
<i>Глава V.</i> Титриметрические методы определения кобальта	106
1. Методы окисления-восстановления	108
2. Методы комплексообразования	118
3. Методы осаждения	127
4. Другие титриметрические методы определения кобальта	132
<i>Глава VI.</i> Фотометрические методы определения кобальта	133
1. Определение кобальта нитрозо- и нитрооксисоединениями	135
2. Определение кобальта в виде комплексов с реагентами, содержащими аминогруппы	143
3. Определение кобальта азосоединениями	146
4. Определение кобальта с использованием оксимов	148
5. Определение кобальта серусодержащими органическими реагентами	151
6. Определение кобальта роданистоводородной кислотой	155



7. Определение кобальта в виде хлоридных, сульфатных и цианатных комплексов	160
8. Другие фотометрические методы определения кобальта	161
<i>Глава VII. Полярнографические методы определения кобальта</i>	<i>164</i>
1. Восстановление двухвалентного кобальта до металла	164
2. Восстановление трехвалентного кобальта до двухвалентного	166
3. Потенциалы полуволн для кобальта	169
<i>Глава VIII. Другие методы определения кобальта</i>	<i>170</i>
1. Каталитические методы определения кобальта	170
2. Радиоактивационные методы определения кобальта	173
<i>Глава IX. Определение кобальта в природных и промышленных материалах</i>	<i>174</i>
1. Определение кобальта в рудах, шлаках и силикатах	175
2. Определение кобальта в сталях и сплавах на основе железа	185
3. Определение кобальта в цветных металлах и сплавах	198
4. Определение кобальта в почвах, растительных, животных и других биологических материалах	208
Литература	218
Предметный указатель	256

Игорь Владимирович Пятницкий

Аналитическая химия кобальта

Утверждено к печати

*Институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР*

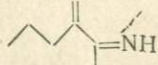
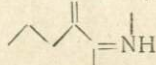
Редактор *А. И. Бусев*. Технический редактор *Л. И. Матюхина*

Сдано в набор 18/XII 1964 г. Подписано к печати 9/III 1965 г. Формат 60 × 90^{1/16}.
Печ. л. 16,25. Уч.-изд. л. 18,1. Тираж 3400 экз. Т-00378. Изд. № 3240/65. Тип. зак. № 5486.

Цена 1 р 47 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
10	16 сн.	1,842; в [972, 1150]	1,842 в [972, 1150];
12	4 сн.	[75]	[751]
14	19 сн.	воды	водные
15	8 сн.	доступной	допустимой
19	28 сн.	метилэтилкетонов	метилэтилкетоне
24	Табл. 10. Примеч.	$H_2N \cdot CH_2NH$	$H_2N \cdot (CH_2)_2NH$
26	12 сн.	,11421]	,1421]
35	20 св.	$\cdot ClH_2O$	$\cdot H_2O$
35	9 сн.	(<i>HDm</i>) ₂	(<i>HDm</i>) ₂
58	12 св.	о-фенилен—	о-фениленби—
59	4 сн.	$CO (NH_3)_3$	$[Co (NH_3)_6]$
100	6 сн.	$ON-Co/3$	$NO-Co/3$
			
119	Подпись к рис.	комплексона VIII	комплексона III
123	8 сн.	Циркон	Цинкон
128	18 сн.	и неводных	в неводных
129	1 св.	5 мл	50 мл
130	20 сн.	в радиометрическое	радиометрическое
135	21 св.	резко	редко
153	Табл., графа 1 справа	25210	35210
158	20 сн.	—1,4	1—4

10252