

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

БЕРИЛЛИЙ

Be

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

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

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

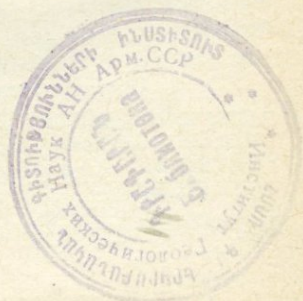
# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ

А. В. Новоселова, Л. Р. Бацанова

18589  
84248



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Москва 1966



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 бериллия»  
А. Н. Ермаков

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 и гафнию, кобальту, бериллию, плутонию, готовятся к печати монографии по аналитической химии никеля, ниобия и тантала; технеция, прометия, аstatина и франция.

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

## Глава I

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЕРИЛЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева бериллий находится в начале II группы; его порядковый номер 4, атомный вес 9,0122. Известны изотопы бериллия с массами 7, 8, 9, 10 и 11, из которых стабилен только  $\text{Be}^9$  (табл. 1).

Таблица 1  
Радиоактивные изотопы бериллия [1—5]

Изотоп	Характер излучения	Энергия излучения, Мэв	Период полураспада	Реакция получения
$\text{Be}^7$	$\gamma$	0,485	52,9 дня	$\text{Li}^7 (p, n)$ $\text{B}^{10} (p, \alpha)$ $\text{Li}^6 (p, \gamma)$ $\text{B}^{10} (d, \alpha n)$
$\text{Be}^8$	$\alpha$	0,047	$\sim 10^{-16}$ сек.	$\text{Be}^9 (\gamma, n)$ $\text{C}^{12} (\gamma, \alpha)$
$\text{Be}^{10}$	$\beta$	0,555	$2,7 \cdot 10^6$ лет	$\text{Be}^9 (\alpha, p)$ $\text{Be}^9 (n, \gamma)$ $\text{C}^{13} (n, \alpha)$ $\text{B}^{10} (n, p)$
$\text{Be}^{11}$	$\beta$	$>5$	14,1 сек.	$\text{B}^{11} (n, p)$

Под действием  $\gamma$ -лучей,  $\alpha$ -частиц и дейтронов бериллий сравнительно легко испускает нейтроны:  $\text{Be}^9 (\alpha, n) \text{C}^{12}$ ,  $\text{Be}^9 (\gamma, n) \text{Be}^8$ ;  $\text{Be}^9 (\alpha, n) \text{B}^{10}$ .

Бериллий имеет малое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов (0,009 *барн/атом*) и обладает сравнительно большой рассеивающей способностью (6,9 *барн/атом*).

Из радионуклидов важен  $\text{Be}^7$ , который используется в качестве радиоактивного индикатора. Радионуклиды  $\text{Be}^7$  и  $\text{Be}^{10}$  обнаружены в дождевой и снеговой воде, поэтому предполагают, что они образуются в атмосфере под действием космических лучей на атомы азота и кислорода по возможным реакциям  $\text{N}^{14}(n, x)\text{Be}^7$ ,  $\text{N}^{14}(p, 2\alpha)\text{Be}^7$  и др. [6—8]. Количество естественного радионуклида  $\text{Be}^7$  в атмосфере на высоте 9—10 км оценивается в 245 *атом/л* [9]. Естественный долгоживущий изотоп  $\text{Be}^{10}$ , по-видимому, представляет интерес для исследования по датированию [10].

Бериллий открыт Л. Вокеленом в 1798 г. Металлический бериллий получен Ф. Велером и независимо от него А. Бюсси в 1828 г.

Бериллий является литофильным элементом; содержание его в земной коре составляет  $6 \cdot 10^{-4}\%$  [11]. Бериллий входит в состав более двадцати минералов, из которых промышленное значение имеет берилл. Остальные минералы встречаются сравнительно

Таблица 2  
Главнейшие минералы бериллия

Минерал	Состав	Содержание $\text{BeO}$ , %
Берилл . . . . .	$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2)$	14,0
Фенакит . . . . .	$\text{Be}_2\text{SiO}_4$	45,5
Хризоберилл . .	$\text{Al}_2\text{BeO}_4$	19,8
Гельвин . . . . .	$\text{Mn}_3[\text{BeSiO}_4]_6 \cdot \text{S}_2$	11—14,2
Гадолинит . . . .	$\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	10,0
Эвклаз . . . . .	$\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$	17,3
Берtrandит . . .	$\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$	39,6—42,6
Даналит . . . . .	$\text{Fe}_3[\text{BeSiO}_4]_6 \cdot \text{S}_2$	12,7—14,7
Броммелит . . . .	$\text{BeO}$	98,02

редко (фенакит, хризоберилл, гельвин и др.) (табл. 2). Наиболее распространены силикаты, а также бораты и фосфаты. Берилл связан преимущественно с пегматитовыми жилами и в промышленных концентратах ассоциируется с кварцем, полевым шпатом, слюдами и другими минералами. Обогащение до последнего времени производилось путем ручной разборки крупнокристаллических берилловых руд. Однако крупные залежи берилла встречаются редко. Поэтому в последние годы получили разви-

тие механические методы обогащения (флотация), в связи с чем новое значение приобретают мелковкрапленные берилловые руды, а также второстепенные минералы [12—14].

Бериллий — один из самых легких жаропрочных и твердых металлов. К тому же он обладает малым сечением захвата нейтронов и большой рассеивающей способностью. Совокупность этих свойств делает бериллий незаменимым в практическом отношении металлом и еще более перспективным для техники будущего.

Основные области применения бериллия — металлургия и атомная техника. Бериллий преимущественно используют для получения сплавов. Из них наибольшее значение имеют меднобериллиевые, характеризующиеся высокими механическими свойствами — твердостью, прочностью, коррозионной устойчивостью. Бериллиевые бронзы применяют для изготовления важных деталей современных механизмов (пружин, контактов, частей моторов, обойм подшипников, электродов и т. д.) [15]. Введение бериллия в алюминий-магниево-медные сплавы придает им большую прочность и жаростойкость и уменьшает способность их к окислению. Благодаря легкости они могут представлять интерес как материал для самолето- и ракетостроения.

Одной из важных областей применения является также бериллизация изделий (поверхностная цементация), которая производится с целью придания им поверхностной твердости.

В атомной технике бериллий используют как составную часть источников нейтронов, так как ядро бериллия сравнительно легко разрушается под действием  $\alpha$ -лучей.

Для изготовления нейтронных источников обычно применяют смеси бериллия и радия с выходом 460 нейтронов на  $10^6$  распадов. Недавно удалось получить более стабильные источники нейтронов, применив для этой цели соединение долгоживущего изотопа плутония  $Pu^{239}$  с бериллием  $PuBe_{13}$  (выход  $7 \cdot 10^4$  нейтрон/сек/г [16, 17]). В конструкциях атомных реакторов бериллий, а также его окись и карбид используют в качестве замедлителя и отражателя нейтронов.

Бериллий применяют для изготовления окон рентгеновских трубок и радиоактивных счетчиков благодаря высокой проникаемости его для  $\gamma$ -лучей.

Из соединений бериллия применяют его окись — жаростойкий материал, обладающий высокой теплопроводностью и низкой электропроводностью. Наряду с использованием в ядерной технике окись бериллия идет для изготовления химически устойчивых огнеупоров и электро- и радиоизоляторов.

Имеется несколько монографий, опубликованных в течение последних лет, которые включают обширные сведения, касающиеся технологии бериллия и его окиси, а также их применения [14, 18, 19].

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Бериллий — легкий светло-серый тугоплавкий хрупкий металл. Структура низкотемпературной модификации бериллия характеризуется гексагональной решеткой:  $a = 2,285 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,583 \text{ \AA}$  [20]. До  $1200^\circ \text{C}$  не наблюдается полиморфных превращений бериллия. Фазовый переход  $\alpha$ -Be в кубическую форму  $\beta$ -Be ( $a = 2,546 \text{ \AA}$ ) происходит при  $1254^\circ \text{C}$  [21]. Физические константы бериллия приведены ниже [14]:

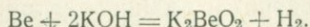
Плотность . . . . .	1,847 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления . . . .	1283° С
Температура кипения . . . . .	2970° С
Удельная теплоемкость (30— 100° С) . . . . .	0,425—0,516 кал/г·°С
Теплота плавления . . . . .	2,8±0,5 ккал/г-атом
Электропроводность . . . . .	38,0—43,1
Твердость по Бринеллю . . . .	97—114 Кг/мм <sup>2</sup>
Модуль упругости . . . . .	29 280—30 000 Кг/мм <sup>2</sup>

В химических соединениях бериллий двухвалентен. Потенциал ионизации бериллия равен 27,4 эв ( $\text{Be}^0 \rightarrow \text{Be}^{2+}$ ), причем первый потенциал  $\text{Be}^0 \rightarrow \text{Be}^+$  составляет 9,32 эв, а второй ( $\text{Be}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$ ) — 18,21 эв.

Соединения одновалентного бериллия неустойчивы; вероятно,  $\text{BeCl}$  образуется при анодном растворении бериллия в расплаве его хлорида [22—24].

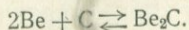
По химическим свойствам бериллий ближе к алюминию и цинку и значительно отличается от магния. Это связано с малым ионным радиусом  $\text{Be}^{2+}$  (0,32 Å) и, следовательно, большой напряженностью поля катиона ( $e/r^2 = 17$ ). Отсюда — склонность бериллия к образованию ковалентных связей.

В холодной и горячей воде бериллий практически не изменяется; коррозионное действие воды на бериллий сильно зависит от чистоты металла и воды. Растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах. Холодной концентрированной азотной кислотой бериллий пассивируется, при нагревании реагирует как с разбавленной, так и концентрированной кислотой. Растворяется в щелочах при нагревании с образованием бериллатов:



При высокой температуре бериллий образует соединения с кислородом ( $\text{BeO}$ ), серой ( $\text{BeS}$ ), азотом ( $\text{Be}_3\text{N}_2$ ), углеродом ( $\text{Be}_2\text{C}$ ), галогенами ( $\text{BeGal}_2$ ) и другими элементами. В ком-

пактном состоянии бериллий устойчив к действию кислорода воздуха до 600°С. С фтором реагирует при комнатной температуре. Окисляется двуокисью углерода (600°С) по реакции  $2\text{Be} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{BeO} + \text{C}$  с образованием карбида бериллия [14, 25]:



Бериллий реагирует с газообразным аммиаком, образуя нитрид бериллия. Растворяется в растворе бифторида аммония [26]. С водородом непосредственно не взаимодействует. Гидрид бериллия  $\text{BeH}_2$  получается при разложении некоторых бериллийорганических соединений и представляет собой твердое вещество, разлагающееся на элементы выше 200°С [27, 28].

Ниже приводится химическая характеристика некоторых наиболее важных для аналитической химии соединений бериллия. Сначала будут рассмотрены неорганические соединения.

### НЕКОТОРЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

#### Гидроокись бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$

Гидроокись является одним из наименее растворимых неорганических соединений бериллия. Она может быть получена при действии щелочей, аммиака и органических оснований на растворы солей бериллия. Обладает амфотерным характером. При действии аммиака на разбавленные растворы солей бериллия на холоду выпадает аморфная гидроокись бериллия  $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , которая переходит при хранении в метастабильную кристаллическую форму  $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ ; последняя при встряхивании с раствором щелочи переходит в устойчивую  $\beta$ -модификацию [29].

Осаждение гидроокиси начинается при pH 5,7 [30] (см. ниже); растворимость аморфной гидроокиси возрастает с увеличением концентрации аммиака. По данным Мозера и Зингера [31], растворимость ее в воде и растворе хлорида аммония при комнатной температуре составляет  $2 \cdot 10^{-3}$  г или  $0,8 \cdot 10^{-4}$  молей  $\text{BeO}/\text{л}$  раствора. В 1%-ном растворе аммиака растворимость аморфной гидроокиси составляет уже  $4 \cdot 10^{-3}$  г или  $1,8 \cdot 10^{-4}$  молей  $\text{BeO}/\text{л}$ . Свежеосажденная гидроокись бериллия легко растворяется в разбавленных кислотах, а также в растворах щелочей с образованием бериллатов. При кипячении разбавленных растворов бериллатов осаждается кристаллическая гидроокись бериллия ( $\beta$ -форма) [32].

Свежеосажденная гидроокись бериллия растворяется в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов и аммония с образованием растворимых комплексных карбонатов.

Аморфная гидроокись бериллия поглощает из воздуха углекислоту, образуя основную углекислую соль. Вследствие аморфного характера гидроокись имеет склонность к образованию коллоидных растворов и обладает значительной адсорбционной способностью. Переход аморфной формы гидроокиси бериллия в кристаллическую происходит при старении; этот переход можно ускорить кипячением аморфной гидроокиси в растворе аммиака или едкой щелочи [29, 33, 34].

Устойчивая кристаллическая модификация  $\beta$ -Be(OH)<sub>2</sub> получается при кипячении  $\alpha$ -формы в течение 24 час. в автоклаве при 160° С [35], а также путем насыщения горячего 40%-ного раствора NaOH свежесажженной гидроокисью бериллия и последующего охлаждения раствора. При 105—110° С из этого раствора кристаллизуется  $\beta$ -Be(OH)<sub>2</sub> [36].

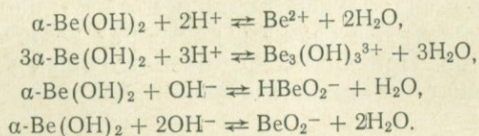
Можно получить  $\beta$ -форму также непосредственно взаимодействием растворов сульфата бериллия и едкого натра [37].  $\beta$ -Форма получается и при действии газообразного аммиака на растворы сульфата бериллия, нагретого до 95—98° С при pH 7,5 [14, стр. 22].  $\beta$ -Форма кристаллизуется в ромбической сингонии ( $a = 4,61$ ;  $b = 7,02$ ;  $c = 4,52$  Å с четырьмя формульными единицами в ячейке) [36].

Кристаллические модификации гидроокиси бериллия обладают значительно меньшей адсорбционной способностью и значительно менее растворимы в кислотах и щелочах, чем аморфная форма [29, 38]. Растворимость кристаллической гидроокиси бериллия ( $\alpha$ -формы) в воде  $< 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л воды [34].

Произведение растворимости гидроокиси бериллия определялось многими авторами [34, 38, 40—42], но результаты этих определений весьма различаются между собой ( $7,3 \cdot 10^{-22}$ ,  $2 \cdot 10^{-20}$ ,  $2 \cdot 10^{-18}$ ,  $2 \cdot 10^{-26}$ ).

Приводимые в литературе данные о константах диссоциации гидроокиси бериллия очень многочисленны (табл. 3). Это связано с тем, что в растворе происходит агрегация продуктов диссоциации с образованием многоядерных гидроксо- или оксо-комплексов, о составе которых еще не существует единого мнения [43—50].

Растворение  $\alpha$ -формы в разбавленных растворах едкого натра и кислот [34] протекает, очевидно, главным образом по реакциям Be(OH)<sub>2</sub> — твердая фаза:



Константы равновесия этих реакций (25° С,  $\mu = 0$ ) равны соответственно  $7,3 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,1 \cdot 10^{-12}$ ,  $3,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-3}$  [34, 39].

Ниже приведены значения растворимости кристаллической гидроокиси бериллия в растворах NaOH [29]:

Твердая фаза — $\beta$ -Be(OH) <sub>2</sub>		Твердая фаза — BeO·NaOH·H <sub>2</sub> O	
Концентрация, %		Концентрация, %	
NaOH	BeO	NaOH	BeO
14,10	0,159	36,92	3,22
16,20	0,197	39,00	3,04
19,52	0,352	40,04	3,06
24,16	0,780	43,38	3,35
28,27	1,66	46,47	3,78
31,00	2,95		
34,10	4,66		

Таблица 3

Константы основной и кислотной диссоциации Be(OH)<sub>2</sub>

Реакция	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> ·K <sub>2</sub>	pH	Литература
---------	----------------	----------------	--------------------------------	----	------------

Константы основной диссоциации

Be(OH) <sub>2</sub> ⇌ BeOH <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	5,2·10 <sup>-11</sup> (1,5 ± 0,2)· ·10 <sup>-11</sup>			6,2—5,4	[51] [46]
Be <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub> ⇌ Be <sub>2</sub> O <sup>2+</sup> + + 2OH <sup>-</sup>	4·10 <sup>-19</sup>				[43]
или 2Be(OH) <sub>2</sub> ⇌ Be <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + + 2OH <sup>-</sup>					
BeOH <sup>+</sup> ⇌ Be <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup>		3,3·10 <sup>-8</sup>			[45]
Be <sub>2</sub> O <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ 2Be <sup>2+</sup> + + 2OH <sup>-</sup>		(1—6)·10 <sup>-22</sup>			[43, 44]
или Be <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ⇌ 2Be <sup>2+</sup> + + 2OH <sup>-</sup>		(4,9 ± 0,3)· ·10 <sup>-22</sup>		5,1—3,8	[46]
Be <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> ⇌ 3Be <sup>2+</sup> + + 3OH <sup>-</sup>		5·10 <sup>-32</sup> (9,4 ± 0,7)· ·10 <sup>-31</sup>		5,1—3,8	[47] [46]
Be(OH) <sub>2</sub> ⇌ Be <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>			9,1·10 <sup>-15</sup> 7,3·10 <sup>-22</sup>		[41] [34]

Константы кислотной диссоциации

Be(OH) <sub>2</sub> ⇌ HBeO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	3,2·10 <sup>-17</sup>				[34]
Be(OH) <sub>2</sub> ⇌ BeO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup>			2,0·10 <sup>-31</sup> 2·10 <sup>-30</sup>		[34] [52]

При осаждении гидроокиси бериллия образуются основные соли как промежуточные продукты. Полное выделение осадка заканчивается при  $\text{pH} \approx 8$  [53]. В этом отношении бериллий ведет себя как и гидроокись алюминия. Однако гидроокись алюминия растворяется в щелочи при  $\text{pH} 9,75$  [54, 55] и растворение начинается сразу после появления в растворе ее избытка. Растворение же гидроокиси бериллия ( $\text{pH} > 10$ ) происходит после накопления определенного избытка  $\text{NaOH}$  [53, 56] и, как было показано Тананаевым и Щегловой [57], при избытке  $0,025$  моль  $\text{NaOH}/\text{л}$ . Это различие может быть использовано лишь для неполного отделения алюминия от бериллия [54, 57].

При нагревании гидроокись бериллия теряет воду и переходит в окись — весовую форму для определения бериллия. Нагревание до  $150\text{—}180^\circ\text{C}$  приводит к безводной гидроокиси; при  $240\text{—}300^\circ\text{C}$  начинается ее разложение. Потеря воды при этой температуре составляет  $90\%$  [58]. Оставшаяся часть воды может быть удалена при более высокой температуре, по крайней мере при  $500^\circ\text{C}$ . Следы воды удаляются труднее [59—62].

Минимальная температура, при которой удаляется связанная вода из гидроокиси, зависит от условий ее осаждения [59]. Гидроокись бериллия, осажденную на холоду аммиаком, прокаливают при  $850^\circ\text{C}$ , при нагревании — при  $595^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ -пиколином — при  $817^\circ\text{C}$  и т. д. (см. также гл. III). Для получения негигроскопической окиси бериллия соединение прокаливают при  $1000\text{—}1200^\circ\text{C}$  [62, 63].

### Окись бериллия

Окись бериллия получают при прокаливании гидроокиси, а также солей бериллия (нитрата, основного карбоната, сульфата, оксиацетата и др.) в виде белого аморфного порошка с плотностью  $2,86\text{—}3,02$  (в зависимости от температуры прокаливания).

В кристаллическом состоянии окись бериллия получают при очень высоких температурах путем возгонки или из расплавленной среды. Кристаллизуется по типу вюрцита ( $\text{ZnS}$ ) (гексагональная ячейка,  $a = 2,698$ ;  $c = 4,377 \text{ \AA}$ , плотность  $3,025 \text{ г/см}^3$ ) [64]. Параметры элементарной ячейки несколько изменяются при нагревании окиси. Температура плавления окиси бериллия  $2500^\circ\text{C}$ , температура кипения около  $4000^\circ\text{C}$ . Окись бериллия обладает высокой теплопроводностью, которая при повышении температуры уменьшается (от  $0,6$  до  $0,05 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$  в интервале  $100\text{—}1000^\circ\text{C}$ ), но остается выше, чем у окислов алюминия и магния.

Окись бериллия практически нерастворима в воде. По данным Реми и Кульмана [40, 65], при насыщении окисью бериллия ( $25^\circ\text{C}$ ) получается раствор, содержащий  $5 \cdot 10^{-4}\text{—}2 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Растворимость окиси бериллия в кислотах и щелочах зависит от температуры получения и связана с размерами ее зе-

рен [66—68]. Прокаливание при высокой температуре приводит к укрупнению частиц окиси; это укрупнение особенно резко наблюдается после нагревания до 1100° С. Средний размер частиц окиси при нагревании от 800 до 1400° С увеличивается в 40 раз [68].

Окись бериллия, прокаленная при низких температурах (400—500° С), обладает значительной химической активностью — легко растворяется в кислотах, труднее — в растворах щелочей. Окись бериллия, подвергнутая нагреванию при температурах выше 1000° С, растворяется лишь во фтористоводородной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте, а также при сплавлении с карбонатами, щелочами и пиросульфатами щелочных металлов, причем растворение ее происходит значительно медленнее, чем окиси, прокаленной при невысоких температурах.

Фтор реагирует с окисью бериллия при 400° С, другие галогены — при более высокой температуре. Углерод реагирует с BeO при температуре > 2000° С с образованием карбида бериллия Be<sub>2</sub>C. При высоких температурах BeO обнаруживает большую летучесть в присутствии паров воды [14, 69].

Окись бериллия гигроскопична, и гигроскопичность ее в значительной мере зависит от температуры прокаливания [70]:

Температура прокаливания, °С	Адсорбция воды, %
Непрокаленная окись	34,27
900	3,27
1100	2,13
1300	0,21
1500	0,18

### Основные карбонаты бериллия

При действии на растворы солей бериллия водных растворов карбонатов щелочных металлов и аммония образуются соединения переменного состава  $\text{BeCO}_3 \cdot n\text{Be}(\text{OH})_2$  ( $n = 2-5$ ), содержащие различное количество воды. Основной карбонат бериллия растворяется в кислотах, а также в избытке осадителя с образованием комплексных соединений. При кипячении растворов последних осаждаются основной карбонат. Значительно менее растворим основной карбонат бериллия в карбонатах гидразина и гуанидина [71, 72]. В аналитической химии (и технологии) растворимость комплексных карбонатов бериллия используется для отделения бериллия от алюминия и железа. Основной карбонат получается также при взаимодействии свежесажженной гидроокиси бериллия с углекислым газом. Основные карбонаты термически весьма неустойчивы и легко теряют при нагревании воду и углекислый газ. Изучалось термическое разложение основного карбоната состава  $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [73]. На термограм-

мах было отмечено два эндотермических эффекта: при 100—120° и 240—255° С. Первый эффект отнесен к удалению воды (при этом происходит частичное разложение  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ), второй — к разложению карбоната и оставшейся гидроокиси.

При взаимодействии основного карбоната с кристаллическим карбонатом аммония или его насыщенным раствором образуется комплексное соединение переменного состава  $x(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Соединение выделяется спиртом из раствора в виде кристаллического осадка. Состав комплексного аниона в 0,1 М растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , определенный ионообменным методом, соответствует формуле  $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  [74].

Растворимый комплексный карбонат бериллия реагирует с гексаминкобальтихлоридом с образованием нерастворимого соединения состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Be}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [75], по другим данным [76] состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot [\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Исследования Виноградова, Апириной и Черственковой [77] показали, что состав его правильнее выражать последней формулой. Соединение можно использовать для весового определения бериллия [75, 77а, 77б].

При растворении гидроокиси бериллия в избытке бикарбоната натрия или калия образуется ион  $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ , а из раствора могут быть выделены соли с этим анионом  $\text{Me}_6[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6]$  [76].

Нормальный карбонат бериллия  $\text{BeCO}_3$ , по-видимому, можно получить при продолжительном насыщении основного карбоната бериллия в воде углекислым газом и упаривании раствора в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

### Фосфаты бериллия

Средний фосфат бериллия  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получают взаимодействием растворов солей бериллия с двузамещенным фосфатом натрия [78] или аммония в уксуснокислой среде (рН 5—5,5) [79] при соотношении компонентов 2 : 1. Произведение растворимости соединения равно  $1,9 \cdot 10^{-38}$ . Растворимость среднего фосфата бериллия значительно возрастает с повышением температуры [80]. Ниже представлено изменение его растворимости в зависимости от рН раствора при 19—20° С [81]:

рН	$[\text{Be}^{2+}]$ , г-ион/л	рН	$[\text{Be}^{2+}]$ , г-ион/л
4,15	$7,7 \cdot 10^{-4}$	2,90	$6,5 \cdot 10^{-3}$
3,20	$4,7 \cdot 10^{-3}$	2,70	$1,2 \cdot 10^{-2}$

При добавлении ортофосфата щелочного металла к раствору сульфата бериллия образуются основные фосфаты бериллия [78]. Наиболее важен для аналитической химии двойной фосфат бериллия и аммония  $\text{NH}_4\text{BePO}_4$ , который также мало растворим ( $\text{IP} = 2,2 \cdot 10^{-20}$ ) [81]. Аммоний-бериллий-фосфат образуется

при действии избытка двузамещенного фосфата аммония на растворы солей бериллия [82].

Осадок  $\text{NH}_4\text{BePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вначале получается аморфным, и состав его часто не соответствует стехиометрическому, вследствие осаждения  $\text{BeHPO}_4$ . Условия осаждения двойного фосфата уточнялись рядом авторов [83—85]. Кристаллический осадок определенного состава получается лишь при pH 5,2—5,5 и строго определенном количестве осадителя [83, 84].

Растворимость  $\text{NH}_4\text{BePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  увеличивается с повышением температуры и увеличением кислотности раствора [80]:

Температура, °C	Растворимость, г/1000 г раствора	pH	Растворимость, г/1000 г раствора (20° C)
19,8	$9,5 \cdot 10^{-2}$	4,0	$5,7 \cdot 10^{-2}$
36,8	$1,14 \cdot 10^{-3}$	5,1	$2,6 \cdot 10^{-2}$
66,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$	6,1	$4,4 \cdot 10^{-3}$
100	$2,5 \cdot 10^{-3}$	7,1	$0,82 \cdot 10^{-3}$

Разложение двойного фосфата  $\text{NH}_4\text{BePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  начинается с удаления воды [86]. По данным работ [87, 88], термическое разложение гидрата бериллий-аммоний-фосфата при 200° C приводит к безводному фосфату  $\text{NH}_4\text{BePO}_4$  (тетрагональная ячейка,  $a = 12,80$ ,  $c = 9,65 \text{ \AA}$ ,  $z = 16$ ). Выше 500° C происходит удаление конституционной воды и образование пиррофосфата  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Полное удаление летучих продуктов и образование  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$  наблюдается при 700° C [86]. Пиррофосфат бериллия существует в двух модификациях, полиморфное превращение происходит при температуре выше 900° C [89].

При удалении аммиака из аммоний-бериллий-фосфата нельзя получить в качестве промежуточного продукта фосфат  $\text{BeHPO}_4$ . Это соединение получается при действии органических растворителей на концентрированные растворы  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  [89]. Двузамещенный фосфат при нагревании выше 600° C образует  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Произведено рентгенографическое изучение фосфатов  $\text{BeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [89a].

В растворе бериллий, вероятно, образует комплексные фосфат-ионы.

### Арсенаты бериллия

Эти соединения мало изучены. Поведение их весьма сходно с поведением фосфатов. Так же как фосфаты, арсенаты мало растворимы в воде. Наиболее исследован двойной арсенат бериллия и аммония  $\text{NH}_4\text{BeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , который при pH 4,5—6 может быть получен в виде осадка стехиометрического состава при действии двузамещенного арсената аммония на растворы его солей. При нагревании до 400° C отдает аммиак и воду и образует смесь пирроарсената  $\text{Be}_2\text{As}_2\text{O}_7$  и среднего арсената  $\text{Be}_3\text{AsO}_4$ . При более высокой температуре разложение происходит до  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

При действии средних арсенатов  $M_3AsO_4$  на растворы солей бериллия получают основные арсенаты бериллия  $xBeO \cdot As_2O_3 \cdot yH_2O$  [90].

Кроме солей мышьяковой кислоты бериллий осаждается также производными арсоновых кислот некоторых углеводов ароматического и алифатического ряда. Возможность осаждения бериллия некоторыми арсоновыми кислотами сопоставлена ниже [91]:

Кислота	pH и характер осаждения
Мышьяковая	4—5
Метиларсоновая	5—6; осаждение незначительное
Этиларсоновая	Не осаждает
Пропиларсоновая	7; осаждение незначительное
н.-Бутиларсоновая	4; осаждение значительное

С бериллием реагируют многие производные фенол- и дифениларсоновой кислот с образованием труднорастворимых соединений.

Характер и положение заместителей в ядре феноларсоновой кислоты оказывают влияние на растворимость соединений с бериллием. Например, *m*- и *n*-хлорфеноларсоновые кислоты осаждают бериллий в кислой среде (pH 3 и 2 соответственно), а *o*-хлорфеноларсоновая кислота лишь частично осаждает бериллий при pH 6 [92]. С увеличением константы диссоциации кислоты возрастает растворимость ее соединений с металлами [93].

Дифеноларсоновая кислота осаждает бериллий в более кислой среде (pH 3), чем феноларсоновая кислота (pH 6) [94].

Введение в бензольное ядро атомов хлора приводит к понижению pH осаждения бериллия. В качестве осадителей изучены 2, 4, 5- и 2, 4, 6-трихлорфеноларсоновые кислоты [94а].

4-Окси-5-нитрофеноларсоновая кислота использована в качестве реагента при косвенном объемном определении бериллия [95].

### Сульфат бериллия

Безводный сульфат бериллия — гигроскопичное вещество, которое получают обезвоживанием гидратированной соли при температуре около  $400^\circ C$ . В аналитической химии сульфат бериллия как весовая форма не используется, так как он гигроскопичен и дегидратация его (при  $400^\circ C$ ) протекает с трудом [62], а при более высокой температуре (около  $600^\circ C$ ) он разлагается с выделением  $SO_3$  [96—98].

Безводный сульфат медленно растворяется в холодной воде, быстрее — в горячей.

Термическое разложение безводного сульфата начинается при  $600^\circ C$ , заканчивается выше  $1000^\circ C$ . Различие в давлении пара при диссоциации сульфатов может служить основанием для раз-

работки метода отделения бериллия от алюминия и железа [99—101]. Разработан метод отделения бериллия от алюминия, основанный на термическом разложении сульфатов в атмосфере серного ангидрида [101].

На воздухе сульфат бериллия довольно быстро гидратируется, конечным продуктом гидратации является тетрагидрат [102]. Из водных растворов сульфат бериллия кристаллизуется в виде двух устойчивых гидратов  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , температура перехода одного в другой  $89^\circ\text{C}$  [103]. Измерением давления пара воды при обезвоживании тетрагидрата сульфата бериллия Новоселова и Левина подтвердили устойчивость тетра- и дигидрата [104].

Имеются сведения о существовании моногидрата сульфата бериллия [104a], который может быть получен при термическом разложении тетрагидрата при  $240\text{—}245^\circ\text{C}$ .

Тетрагидрат сульфата бериллия хорошо растворим в воде [104, 105]:

Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость, г/100 г раствора
25	29,32
50	32,93
75	37,98
85	41,33
95	43,45

84201  
88581

Присутствие серной кислоты сильно понижает растворимость сульфата бериллия (табл. 4).

Таблица 4

Растворимость сульфата бериллия в серной кислоте при  $25^\circ\text{C}$  [104]

Концентрация в растворе, %		Состав твердой фазы
$\text{BeSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
29,32	0,00	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
12,64	23,88	
4,39	43,23	
3,10	54,42	
3,05	54,29	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \mp \text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3,08	54,27	
1,43	60,15	$\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,28	62,08	
0,90	60,65	
0,64	74,65	
1,55	80,60	



В отличие от сульфатов алюминия и магния, трудно растворимых в растворах сульфата аммония, сульфат бериллия почти не меняет растворимости в его присутствии.

Растворы сульфата бериллия имеют кислую реакцию. Константа гидролиза равна  $1,4 \cdot 10^{-7}$  [43].

Степень гидролиза растворов сульфата бериллия при  $25^\circ\text{C}$  [106]:

Концентрация $\text{BeSO}_4$ , моль/л	Степень гидролиза, $\alpha$
0,8636	0,736
0,5757	0,639
0,2879	0,619
0,1079	0,712

Значения рН растворов сульфата бериллия ( $20^\circ\text{C}$ ):

Концентрация $\text{BeSO}_4$ , моль/л	рН	Концентрация $\text{BeSO}_4$ , моль/л	рН
1	1,88	0,05	3,08
0,5	2,24	0,02	3,78
0,2	2,62	0,01	3,61
0,1	2,80		

При добавлении щелочи к раствору сульфата бериллия образование осадка основной соли происходит при отношении  $\text{NaOH} : \text{BeSO}_4 = 1,8$  [43, 50, 57]. Сульфат-ионы удерживаются осадком и при последующем добавлении щелочи. При отношении  $\text{NaOH} : \text{BeSO}_4 = 1,8-2,8$  происходит замещение ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в осадке на ионы  $\text{OH}^-$ . При дальнейшем добавлении избытка щелочи начинается растворение осадка [57].

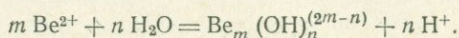
Бриттон [30] изучал гидролиз сульфата бериллия методом потенциометрического титрования; по его данным, появление осадка основной соли происходит при рН 5,7 и заканчивается при рН 6,5. Для образования основного сульфата  $9,55 \text{ BeO} \cdot 0,45 \text{ BeSO}_4$  расходуется 1,9 экв. щелочи. Кривая термометрического титрования также подтверждает его образование [107].

В растворе основного сульфата бериллия растворяется значительное количество окиси и гидроокиси бериллия [108, 109]. Растворимость окиси бериллия в растворах сульфата бериллия с повышением температуры возрастает до  $180^\circ\text{C}$  и до  $230^\circ\text{C}$  остается неизменной, что подтверждает устойчивость соединения  $2 \text{ BeSO}_4 \cdot \text{BeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [109]. Растворимость окиси алюминия в растворах сульфата бериллия в 10 раз меньше растворимости окиси бериллия.

Ниже приведены данные о влиянии концентрации бериллия на гидролиз его сульфата при рН 4,6 ( $\mu = 0,11$ ;  $31^\circ\text{C}$ ) [110]

Концентрация $\text{BeSO}_4$ , моль/л	Количество гидролизованного бериллия, %
0,0562	83
0,0112 (в 0,08 М $\text{NaClO}_4$ )	68
0,00337 (в 0,10 М $\text{NaClO}_4$ )	42
0,000337 (в 0,10 М $\text{NaClO}_4$ )	< 7 (рН 4,73)

При гидролизе сульфата бериллия и других его солей образуются сначала ионы  $\text{BeOH}^+$ , полимеризующиеся с образованием многоядерных катионов:



Наиболее вероятно существование полимеризованных частиц  $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$  [43, 47].

Последняя является главным продуктом полимеризации в разбавленных растворах  $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2$  ( $25^\circ\text{C}$ ) [47].

Предполагают [45], что в интервале концентраций бериллия  $10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л ( $25^\circ\text{C}$ ) существуют  $\text{BeOH}^+$ ,  $\text{Be}_2\text{OH}^{3+}$  и  $\text{Be}_3(\text{OH})_2^{4+}$ . Не исключено, что в растворах бериллия существуют гидроксо-комплексы с более высоким содержанием ионов гидроксила, например  $\text{Be}[(\text{OH})_2\text{Be}]_2^{2+}$ . Это, в частности, подтверждается характером сорбции бериллия на катионитах и вымывания его со смолы (см. гл. IV).

Белявской и Колосовой методом ионного обмена и электрофореза на бумаге установлено, что в растворах хлорной кислоты ( $\mu = 0,1$ ) гидролиз иона бериллия начинается при  $\text{pH} \geq 2$ , и полимеризация — при концентрации бериллия  $\geq 10^{-4}$  моль/л [111]. В присутствии серной кислоты обнаружено комплексообразование бериллия с сульфат-ионом; в растворах с ионной силой 0;5 и рН 1 образуется  $\text{BeSO}_4$  ( $K_{\text{уст}} = 5,28$ ). В кислых растворах сульфата бериллия существует, вероятно, комплексный анион  $\text{Be}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  [111a]. В очень разбавленных растворах ( $10^{-9}$  М) при  $\text{pH} > 5$ — $5,5$  бериллий находится в виде радиоколлоида [112, 113].

### Нитрат бериллия

Нитрат бериллия хорошо растворим в воде [114, 115]. Кристаллизация водных растворов нитрата бериллия изучена методом термического анализа при  $60$ — $120^\circ\text{C}$  [116]. В области низких температур обнаружено существование двух инконгруэнтно растворимых фаз —  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Гексагидрат инконгруэнтно переходит в тетрагидрат  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Кристаллогидрат устойчив до  $60^\circ\text{C}$ . Из раствора он может быть выделен испарением этого раствора в вакууме или при добавлении концентрированной азотной кислоты к насыщенному раствору

нитрата бериллия. Тетрагидрат нитрата бериллия расплывается на воздухе. Растворимость в воде при 0° С составляет 49,66%, при 20° С — 51,69; при 61° С — 64,8% [114, 115]. В растворах азотной кислоты растворимость  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  падает. Из насыщенного при 20° С раствора нитрата, содержащего 50,8% азотной кислоты, кристаллизуется тригидрат нитрата бериллия [115]. Новоселовой и Нагорской [115] обнаружены также дигидрат и моногидрат  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  в концентрированных растворах азотной кислоты (до 75%  $\text{HNO}_3$ ) при 0° С.

Водные растворы нитрата бериллия имеют сильно кислую реакцию (20° С):

Концентрация $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ , моль/л	pH	Концентрация $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ , моль/л	pH
1	1,28	0,05	3,04
0,5	1,84	0,02	3,40
0,2	2,40	0,01	3,64
0,1	2,77		

Тетрагидрат нитрата бериллия легко разлагается. При нагревании в вакууме не обезвоживается, так как нитрат бериллия теряет окислы азота и при температуре < 100° С переходит в основной нитрат переменного состава [117]. Изучено термическое разложение основного нитрата  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  [75]. При 32—55° С основной нитрат плавится и теряет часть кристаллизационной воды, а в интервале 130—200° С происходит потеря воды и окислов азота. Основные нитраты образуются также при растворении гидроокиси бериллия в растворах  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ .

Безводный нитрат бериллия получают разложением  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$  в вакууме [118].

Характер сорбции бериллия на катионите КУ-2 в растворах  $\text{HNO}_3$  ( $\mu$  0,5; pH 1;  $[\text{Be}^{2+}] = 10^{-6}$ ; 18° С) указывает на комплексобразование бериллия с нитрат-ионами [119]. Рассчитаны константы устойчивости ионов  $\text{BeNO}_3^+$  и  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ , логарифмы которых соответственно равны 0,25 и 41,6.

Нитрат бериллия растворяет труднорастворимые фториды ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{PbClF}$  и др.) благодаря образованию в растворе малодиссоциированных фторсодержащих ионов бериллия [120, 121].

### Галогениды бериллия

Соединения бериллия с галогенами хорошо растворимы в воде.

Безводный хлорид бериллия может быть получен при действии хлора на смесь окиси бериллия и угля или паров четыреххлористого углерода на окись бериллия при температуре до 800° С [122—124]. Представляет собой легкоплавкое (т. пл. 416° С), легколетучее соединение (т. кип. 520° С).

Хлорид бериллия легко сублимируется. Сублимация в вакууме происходит при температуре 230—300° С. Изучение состава пара над  $\text{BeCl}_2$  в области температур 223—305° С указывает на присутствие в нем, кроме мономерных молекул, двумерных молекул  $\text{Be}_2\text{Cl}_4$ . Доля димера в этих условиях составляет 0,5—1,5% от общего числа молекул [125].

С увеличением температуры относительное количество ассоциированных молекул в паре сначала увеличивается. Вблизи температуры кипения (488° С) половина молекул находится в виде димера [125а].

В расплавленном состоянии хлорид бериллия плохо проводит электрический ток. При нагревании на воздухе частично замещает хлор на кислород. Хлорид бериллия очень гигроскопичен и энергично притягивает влагу из воздуха. Хорошо растворяется также в спиртах, ацетоне, пиридине и т. д.

Растворимость хлорида бериллия в воде увеличивается с повышением температуры (твердая фаза  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [126, 129]:

Температура, °С	Растворимость, г $\text{BeCl}_2/100$ г раствора
0	40,35
20	42,24
30	43,52
40	44,12

Известны кристаллогидраты хлорида бериллия состава  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [126]. Первый устойчив до 70° С.

Растворимость хлорида бериллия в растворах соляной кислоты уменьшается, аналогичным образом действует и увеличение в растворе концентрации хлорида лития [127, 128]. Присутствие хлорида аммония мало влияет на растворимость хлорида бериллия. При концентрации соляной кислоты 13,14% в равновесии с насыщенным раствором  $\text{BeCl}_2$  находится дигидрат  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [126], инконгруэнтно растворимый в воде.

В растворе хлорид бериллия сильно гидролизован. Степень гидролиза 0,1 N раствора равна 4,6% [51]. Ниже приведены значения рН водных растворов хлорида бериллия (20° С):

Концентрация $\text{BeCl}_2$ , моль/л	рН	Концентрация $\text{BeCl}_2$ , моль/л	рН
1	1,27	0,005	3,07
0,5	1,85	0,002	3,40
0,2	2,41	0,001	3,65
0,1	2,76		

При титровании раствора хлорида бериллия раствором щелочи образование осадка (в отличие от сульфата) начинается

после добавления 1 экв. щелочи и заканчивается при отношении  $\text{NaOH} : \text{BeSO}_4 = 2$ ; осадок при этом не содержит ионов хлора.

Основные хлориды бериллия образуются при нагревании тетрагидрата хлорида бериллия на воздухе, а также при растворении гидроокиси бериллия в концентрированной соляной кислоте. Установлено существование основного хлорида состава  $\text{BeO} \cdot \text{BeCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , растворимого в воде [131].

В концентрированных растворах соляной кислоты бериллий образует многоядерные катионные хлоро-комплексы [119, 132—134]. Образование анионного комплекса  $\text{BeCl}_3^-$  установлено на основании сорбции бериллия на анионите АВ-17 в 0,1 N растворе  $\text{HCl}$  [119].

Ниже приведены константы устойчивости хлоридных комплексов бериллия при ионной силе 0,5; рН 1 и 18° С [119].

Ион	Равновесие	log K
$\text{BeCl}^+$	$\frac{[\text{BeCl}^+]}{[\text{Be}^{2+}][\text{Cl}^-]}$	12,9
$\text{BeCl}_2$	$\frac{[\text{BeCl}_2]}{[\text{Be}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}$	2,0
$\text{BeCl}_3^-$	$\frac{[\text{BeCl}_3^-]}{[\text{Be}^{2+}][\text{Cl}^-]^3}$	25,0

Хлорид бериллия имеет ярко выраженную склонность к присоединению аммиака  $\text{BeCl}_2 \cdot x\text{NH}_3$  ( $x = 2, 4, 6, 12$ ) и органических молекул — эфиров, спиртов, альдегидов, аминов и т. д. с образованием координационных соединений главным образом состава  $\text{BeCl}_2 \cdot 2R$ . Комплексы галогенидов бериллия с эфирами  $\text{BeGal}_2 \cdot 2R_2O$  — кристаллические вещества, растворимые в эфирах, ароматических углеводородах, четыреххлористом углероде, сероуглероде и нерастворимые в алифатических углеводородах [135—140].

Область существования диэфирата  $\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  лежит между  $-2$  и  $+15^\circ \text{C}$ ; ниже  $-2^\circ \text{C}$  в равновесии с насыщенным раствором  $\text{BeCl}_2$  в эфире находится триэфират [140]. При переходе от эфиров алифатического ряда к циклическим возрастает термическая устойчивость комплексов  $\text{BeCl}_2$  с моноэфирами.

Системы  $\text{BeCl}_2$  — эфир характеризуются малой удельной электропроводностью; максимальной электропроводностью обладает расплав  $\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Молекулы эфиратов в бензоле и эфире очень сильно ассоциированы [141].

Получены также соединения состава  $\text{HBeCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{HBeCl}_2\text{Br} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  — дымящие на воздухе жидкости — и соединение с пиридином  $\text{HBeCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и  $\text{HBeCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  — кристаллические вещества, при плавлении переходящие в устойчивые до  $200^\circ \text{C}$  жидкости [142].

Хлорид бериллия взаимодействует с ароматическими аминами, аминифенолами, аминобензойными кислотами, амидами [143], с основаниями Шиффа [144].

Известны окрашенные комплексные соединения галогенидов бериллия с дипиридилем  $\text{Be}(\text{Dipy})\text{X}_2$  [145]. Бромид и иодид бериллия близки по свойствам к хлориду бериллия; так же как последний, они характеризуются легкоплавкостью и летучестью, плохо проводят электрический ток в расплавленном состоянии, образуют кристаллогидраты  $\text{BeX}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , склонны к образованию продуктов присоединения, гигроскопичны и сильно гидролизуются в растворе. Модификации бромида и иодида бериллия изоструктурны соответствующим модификациям  $\text{BeCl}_2$  [146, 147].

Ниже приведены константы гидролиза галогенидов бериллия ( $2\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$  или  $2\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_2\text{O}^{2+} + 2\text{H}^+$ ):

Соединение	$K_{\text{гидр}}$
$\text{BeCl}_2$	$1,7 \cdot 10^{-7}$ [43]
	$1,6 \cdot 10^{-7}$ [34]
$\text{BeBr}_2$	$5,4 \cdot 10^{-7}$ [130]
$\text{BeI}_2$	$4,0 \cdot 10^{-7}$ [130]

Фторид бериллия и фторобериллаты. Фторид бериллия и его комплексные соли являются очень важными соединениями в аналитической химии и технологии бериллия. В отличие от фторидов щелочноземельных элементов и магния фторид бериллия прекрасно растворим в воде.

Безводный фторид бериллия — гигроскопичное вещество, которое получают термическим разложением фторобериллата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ , а также взаимодействием окиси или оксифторида бериллия с фтором. Фторид бериллия известен в виде нескольких модификаций, по структуре подобных модификациям двуокиси кремния [148—150]. Плавление фторида бериллия происходит ступенчато. При охлаждении расплава фторид бериллия застывает в виде стекла. Стеклообразное состояние характерно также и для многокомпонентных систем, содержащих, кроме фторида бериллия, фториды щелочных и щелочноземельных металлов.

При высоких температурах фторид бериллия летуч. Расплав  $\text{BeF}_2$  плохо проводит электрический ток, что свидетельствует о значительной ковалентности связи  $\text{Be}—\text{F}$ .

При нагревании на воздухе фторид бериллия постепенно гидролизуется.

Фторид бериллия очень хорошо растворим в воде. Насыщенный водный раствор его содержит 18 моль/л  $\text{BeF}_2$  при  $25^\circ \text{C}$  [151], в таком растворе бериллий существует в виде комплекса  $\text{BeF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Фторид бериллия слабо гидролизуются ( $\sim 1\%$ ).

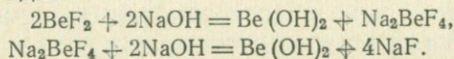
Ниже приводятся величины рН растворов  $\text{BeF}_2$  различной концентрации [152]:

Концентрация $\text{BeF}_2$ , моль/л	рН	Концентрация $\text{BeF}_2$ , моль/л	рН
0,10	4,55	0,60	3,71
0,25	4,25	0,70	3,59
0,45	3,96	1,00	3,35

Степень диссоциации  $\text{BeF}_2$  в 0,002 М растворе равна 6%, в 1 М растворе — 2%.

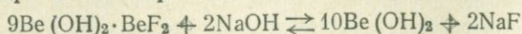
Фторид бериллия растворяет некоторое количество гидроокиси бериллия (предельное отношение  $\text{Be}(\text{OH})_2 : \text{BeF}_2$  в 1 М растворе  $\text{BeF}_2$  равно 0,273), что связано, по-видимому, с образованием растворимой основной соли состава  $4\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeF}_2$  [152].

Осаждение гидроокиси бериллия из растворов фторидов происходит при более высоком значении рН, чем из растворов других его солей (сульфата, хлорида, нитрата). Например, из 0,1 М раствора фторида бериллия при действии едкого натра осаждение начинается при рН  $\sim 6$ ; осадок не является чистой гидроокисью, а содержит переменное количество фтора; осаждение заканчивается при рН 11,8 [56]. Значительное возрастание рН при добавлении щелочи к раствору фторида бериллия объясняется образованием комплексных фторидов бериллия [56, 153]. Как было показано кондуктометрическими и термометрическими измерениями в системе  $\text{BeF}_2 - \text{NaOH}$  [153], гидролиз фторида протекает в две стадии:



Образование фторобериллата натрия подтверждено также данными химического анализа.

Взаимодействие в системе  $\text{BeF}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  исследовано Тананаевым и Щегловой [154]. Полученные данные представлены на рис. 1, для сравнения приведены данные о взаимодействии в системе  $\text{BeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  [57]. Выделение осадка при добавлении щелочи к 0,025 М раствору  $\text{BeF}_2$  начинается при отношении  $\text{NaOH} : \text{BeF}_2 = n = 0,2$  (в отличие от сульфата, осаждение которого из раствора начинается при  $n > 1$ ). В области низких значений концентрации добавленной щелочи (до  $n = 0,2$ ) происходит, очевидно, образование растворимой основной соли. Полное осаждение бериллия из раствора фторида едким натром наблюдается при  $\text{NaOH} : \text{BeF}_2 = 1,8$ . Осадок представляет собой основный фторид состава  $9\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeF}_2$ . Последний взаимодействует со щелочью и при отношении  $\text{NaOH} : \text{BeF}_2 = 2$  переходит полностью в гидроокись бериллия. Так как реакция



обратима, то для полного осаждения  $\text{Be}(\text{OH})_2$  требуется лишь небольшой избыток щелочи (0,02 моль/л). Таким образом, из

разбавленных растворов фторида бериллий количественно осаждается практически стехиометрическим количеством щелочи.

Аммиак не осаждает полностью гидроксид бериллия из растворов фторидов; выделение гидроксида начинается при рН 6,3 [56]. Из раствора  $\text{BeF}_2$  стехиометрическое количество аммиака осаждает только 65% бериллия. Полное осаждение бериллия даже 30%-ным избытком аммиака достигается лишь при отношении  $\text{F}^- : \text{Be}^{2+} = 2$  (в 0,01 М раствор  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  добавляют фторид натрия). При увеличении этого соотношения количество гидроксида уменьшается; если в исходной смеси  $\text{F}^- : \text{Be}^{2+} = 6$ , гидроксид не выпадает совсем. Количество бериллия, переходящее в осадок, зависит не только от соотношения ионов фтора и бериллия в растворе, но и от абсолютной концентрации фтора [155].

Из растворов фторобериллатов можно осадить гидроксид бериллия действием едкого натра (рН начала осаждения 7,5—8,0; осаждение заканчивается полностью при рН 11,6—11,9 и добавлении 1,8 экв. щелочи) [56].

При действии аммиака на раствор  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  осадок образуется при рН  $\sim 8,0$ . На кривой потенциометрического титрования  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  аммиаком отсутствует скачок потенциала, соответствующий концу титрования. Для выделения осадка гидроксида бериллия из раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  той же концентрации, что и  $\text{BeF}_2$ , нужна значительно большая концентрация аммиака [155]. Фторид бериллия гидролизует также карбонатами и бикарбонатами с образованием, по-видимому, основных карбонатов [153].

В водном растворе возможно существование ионов  $\text{BeF}_4^{2-}$ ,  $\text{BeF}_3^-$  и  $\text{BeF}^+$ , очевидно, гидратированных, например  $[\text{BeF}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  [120, 153, 156]. Ниже приведены константы устойчивости комплексных фторидов бериллия:

Комплекс

$K_{уст}$

$\text{BeF}^+$	$K_1 = 2,5 \cdot 10^5$ [120, 156—159]
$\text{BeF}_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^3$ ; $8,7 \cdot 10^4$ [156, 158]
$\text{BeF}_3^-$	$K_3 = 3,7 \cdot 10^3$ [156]
$\text{BeF}_4^{2-}$	$K_4 = 1,0 \cdot 10^3$ [156]

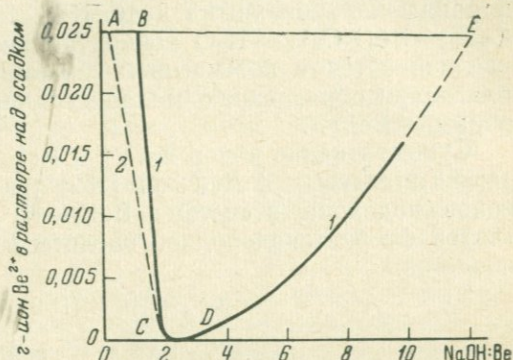


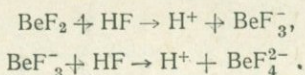
Рис. 1. Взаимодействие в системах  $\text{BeSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{BeF}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  (2)

Отрезок  $AB$  соответствует образованию растворимого основного сульфата;  $BC$  — образованию нерастворимого основного сульфата;  $CD$  — замещению  $\text{SO}_4^{2-}$  на  $\text{OH}^-$ ;  $DE$  — растворению гидроксида бериллия в  $\text{NaOH}$ .

Суммарная константа устойчивости  $\text{BeF}_4^{2-}$  составляет  $2,4 \cdot 10^{16}$  [156].

С образованием прочных фторобериллат-ионов связана способность солей бериллия переводить в раствор малорастворимые фториды кальция, лития и др. [120, 159]. Например, в системе  $\text{CaF}_2 - \text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  концентрация ионов фтора в растворе увеличивается с повышением концентрации нитрата бериллия благодаря образованию малодиссоциированных ионов, главным образом  $\text{BeF}^+$ .

Существование ионов  $\text{BeF}_3^-$  и  $\text{BeF}_4^{2-}$  в растворе было доказано Тананаевым и Дейчман [152] при измерении концентрации ионов водорода в системе  $\text{BeF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ . Кислотность растворов фтористоводородной кислоты в присутствии  $\text{BeF}_2$  увеличивается:



Из фторобериллатов наиболее важны соединения состава  $\text{M}_2\text{BeF}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}\text{BeF}_4$ ) и  $\text{MBeF}_3$ . Фторобериллаты — комплексы, содержащие в кристаллической решетке ион  $\text{BeF}_4^{2-}$  с тетраэдрической конфигурацией ионов фтора.

С фторидами щелочных металлов фторид бериллия образует растворимые в воде соединения  $\text{M}_2\text{BeF}_4$  и  $\text{MBeF}_3$ . Первые растворяются в воде без разложения, соединения типа  $\text{MBeF}_3$  — с разложением (исключение составляют  $\text{NH}_4\text{BeF}_3$  и  $\text{CsBeF}_3$ ). Ниже приведены данные о растворимости фторобериллатов щелочных металлов при  $25^\circ\text{C}$ .

Соединение	Растворимость, %	Соединение	Растворимость, %
$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	32,3 [160]	$\text{K}_2\text{BeF}_4$	1,52 [163]
$\text{NH}_4\text{BeF}_3$	54,2 [161]	$\text{Rb}_2\text{BeF}_4$	10,22 [164]
$\text{Na}_2\text{BeF}_4$	1,45 ( $20^\circ\text{C}$ ) [162]	$\text{Cs}_2\text{BeF}_4$	56,76 [165]

С фторидами щелочноземельных элементов  $\text{BeF}_2$  образует только соединения состава  $\text{MBeF}_4$ . Эти соединения трудно растворимы в воде. Растворимость фторобериллата кальция  $\text{CaBeF}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  составляет 0,0125 г в 100 г раствора [166]. Фторобериллат бария применяется для весового определения бериллия [167, 168].

Фторобериллаты  $\text{M}_2\text{BeF}_4$  и  $\text{MBeF}_4$  изоморфны с сульфатами соответствующих металлов (кроме  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  и  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ ). Изоморфизм сульфатов и фторобериллатов объясняется одинаковым (тетраэдрическим) строением ионов  $\text{BeF}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  и близкими размерами ионов  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{S}^{6+}$ , а также  $\text{F}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ .

Сульфаты и фторобериллаты обнаруживают сходство в физических свойствах и химическом поведении — образуют двойные

соли типа шенитов ( $M_2BeF_4 \cdot MBeF_4 \cdot 6H_2O$ ) и типа квасцов ( $M_2BeF_4 \cdot M_2(BeF_4)_3 \cdot 24H_2O$ ). Фторобериллат-ионы  $BeF_4^{2-}$  замещаются в соединениях сульфат-ионами. В растворе проявляется различие в поведении ионов  $BeF_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ : фторобериллат-ион значительно диссоциирован (связь  $Be-F$  слабее, чем  $S-O$ ).

Фторобериллаты проявляют также структурное сходство с силикатами. Так, модификации фторобериллата натрия изоструктурны модификациям силиката кальция  $Ca_2SiO_4$ , фторобериллат натрия  $NaBeF_3$  имеет структуру волластонита  $CaSiO_3$  и т. д. [169, 170].

При изучении систем, содержащих фторид бериллия, кроме  $M_2BeF_4$  и  $MBeF_3$ , были выделены фторобериллаты состава  $MBe_2F_5$ ,  $M_3Be_2F_7$  и  $M_3BeF_5$ , которые также аналогичны по структуре силикатам.

Сходство  $BeF_2$  с двуокисью кремния, а фторобериллатов с силикатами проявляется в способности образовывать стекла.

Фторобериллаты, в отличие от фторида бериллия, хорошо проводят в расплаве электрический ток. Термическая устойчивость их возрастает с увеличением радиуса  $M^+$  или  $M^{2+}$ . Фторобериллат магния ( $MgBeF_4$ ) вообще не был выделен. Фторобериллат кальция  $CaBeF_4$  плавится с разложением, а фторобериллаты стронция и бария — без разложения и характеризуются высокой термической устойчивостью [170]:

Соединение	Температура плавления, °C	Соединение	Температура плавления, °C
$Li_2BeF_4$	463—475	$Cs_2BeF_4$	793
$Na_2BeF_4$	610	$CaBeF_4$	890 (разлагается)
$K_2BeF_4$	791	$SrBeF_4$	954
$Rb_2BeF_4$	807	$BaBeF_4$	1080

Аналогичная закономерность (повышение термической устойчивости с увеличением ионного радиуса катиона) имеет место в ряду щелочных фторобериллатов состава  $M_2Be_4F$  и  $MBe_2F_5$ .

Фторидные соединения бериллия широко используются в аналитической химии. Тананаевым и Талиповым предложен метод отделения бериллия от  $Ca$ ,  $Mg$  и  $Fe$  фторидом натрия [171]. В объемном анализе образование устойчивых фторобериллат-ионов используется для определения бериллия, а также кислорода во фториде бериллия [172—175].

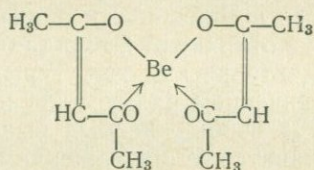
Образование малодиссоциированных фторобериллатов используют для устранения мешающего действия фтора при определении некоторых элементов [176—177], а также растворения труднорастворимых фторидов кальция [159], тория, лантана, свинца, магния и др. Образование фторобериллатов используют и для открытия бериллия [159, 178—180], а также железа, титана, вольфрама и молибдена [159].

## Соединения бериллия с $\beta$ -дикетонами

Бериллий образует многочисленные внутриклеточные соединения с органическими реагентами, из которых особенно важны производные  $\beta$ -дикетонных и окси-соли бериллия. Это типичные ковалентные соединения, довольно устойчивые к нагреванию, хорошо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде. Соединения бериллия с некоторыми  $\beta$ -дикетонами применяют для его весового определения, благодаря малой растворимости в воде и большому молекулярному весу. Некоторые из этих соединений используют для экстракции бериллия.

Лучше всего изучено соединение бериллия с ацетилацетоном.

Ацетилацетонат бериллия. Ацетилацетон (1,3-дикетон) в энольной форме [181, 182] образует с бериллием внутриклеточное соединение



Ацетилацетонат бериллия получен Комбе [183] в виде белого кристаллического осадка при добавлении водного раствора ацетилацетона к раствору ацетата бериллия. Он может быть получен также путем взаимодействия хлорида бериллия с ацетилацетонатом аммония. Ацетилацетонат бериллия имеет низкую температуру плавления ( $108^\circ\text{C}$ ), кипит при  $270^\circ\text{C}$ . Сублимируется при  $90^\circ\text{C}$  (0,2 мм рт. ст.) [184]. В холодной воде плохо растворим, в горячей разлагается с выделением гидроксида бериллия; хорошо растворим в органических растворителях (спирте, эфире, бензоле, хлороформе и т. д.).

Ацетилацетонат бериллия используется в аналитической химии для экстракции бериллия. Коэффициент распределения ацетилацетоната бериллия между водой и ацетилацетоном равен 41 [185].

При изучении распределения бериллия между циклогексаном и водой в присутствии ацетилацетона установлено существование комплексов  $\text{BeA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Be}(\text{A})_2$ . Логарифмы констант устойчивости их соответственно равны 7,96 и 14,67 [185а]. Ацетилацетонат бериллия устойчив в интервале рН 9—10, при рН  $> 10$  он гидролизует с образованием, по-видимому, гидроксо-комплексов  $\text{Be}(\text{A})(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Be}(\text{A})_2(\text{OH})_2$ , нерастворимых в органической фазе [185а]. Устойчивость ацетилацетонатного комплекса бериллия в диоксане увеличивается ( $\log \beta_2 = 23,20$ ) [186]. Максимум поглощения ацетилацетоната бериллия находится в ультрафиолетовой области при 295 мкм [188].

## Оксиацетат бериллия

При действии органических кислот на гидроокись или основной карбонат бериллия образуются оксикарбоксилаты общей формулы  $Be_4O(RCOO)_6$ . Наиболее важным из этих соединений является оксиацетат бериллия  $Be_4O(CH_3COO)_6$ . Оксиацетат бериллия кристаллизуется в кубической сингонии ( $a = 15,7 \text{ \AA}$ ). Структура оксиацетата характеризуется тетраэдром с атомами бериллия в вершинах, окруженных тетраэдрически четырьмя атомами кислорода. Кислородные тетраэдры связываются карбоксильными углеродными мостиками и на четыре тетраэдра приходится один общий атом кислорода в центре молекулы. При возгонке оксиацетата образуется моноклинная модификация [189], устойчивая выше  $148^\circ \text{C}$  [190, 191]; при комнатной температуре постепенно превращается в кубическую. Оксиацетат бериллия обладает свойствами, присущими ковалентным соединениям; не проводит электрический ток в расплаве и растворах. Температура плавления  $284^\circ$ , кипения  $331^\circ$ , возгонки  $200^\circ \text{C}$  [192, 193].

Оксиацетат бериллия нерастворим в воде и лишь постепенно гидролизуетсся с образованием основных солей переменного со-

Таблица 5

**Растворимость оксиацетата бериллия  
в органических растворителях [194]**

Растворитель	Температура, $^\circ\text{C}$	Раствори- мость, %
Хлороформ	0	10,4
	18	33
Бензол	12	2,0
	83	9,0
Четыреххлористый угле- род	24	0,5
	73	3,8
Тетралин	25	0,5
	67	1,8
	100	5,4
	140	11,5
	175	21,8
	206	56,7
Уксусная кислота	18	5
	22	6,2
	90	10,5
	118	13,5

става. Хорошо растворим в органических растворителях (табл. 5) и может быть перекристаллизован из хлороформа, бензола и т. д.

Абсолютные спирты (метилловый и этиловый) полностью разлагают оксиацетат бериллия [197]. Оксиацетат бериллия присо-

единяет пиридин, диоксан, аммиак и амины, сернистый газ и двуокись азота [196—199], хотя является координационно насыщенным соединением.

Оксиацетат бериллия служит ценным исходным материалом для получения окиси бериллия высокой чистоты. Путем сублимации оксиацетат бериллия можно очистить от примесей других металлов, ацетаты которых нелетучи [192].

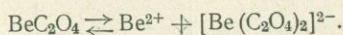
Другим методом очистки оксиацетата бериллия служит экстракция его органическими растворителями — бензолом, хлороформом и др. [195].

Средний ацетат бериллия  $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  получают обработкой основного ацетата ацетилхлоридом в безводной уксусной кислоте. Ацетат бериллия также нерастворим в воде и гидролизуется, но в отличие от оксиацетата, не растворяется и в органических растворителях. При нагревании разлагается с образованием оксиацетата бериллия или окиси и уксусного ангидрида [200].

Обзор методов получения и свойств оксикарбоксилатов см. в работе [201].

### Оксалат бериллия

В отличие от оксалатов щелочноземельных металлов, оксалат бериллия хорошо растворим. В 100 г воды при 25° С растворится 63,2 г  $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Высокую растворимость оксалата бериллия в воде объясняют [202] автокомплексобразованием, происходящим при растворении оксалата:



При концентрировании растворов оксалата кристаллизуется гидрат  $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Водные растворы оксалата получают растворением гидроокиси бериллия в щавелевой кислоте при нагревании. При этом важно, чтобы компоненты были взяты строго по расчету, иначе при избытке  $\text{Be}(\text{OH})_2$  образуются основные оксалаты бериллия, а при избытке щавелевой кислоты — оксалат, загрязненный ею [203].

Растворимость оксалата бериллия в щавелевой кислоте несколько больше, чем в воде, и при 25° С составляет 75,9 г в 100 г 0,1 N раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Оксалат бериллия  $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образует твердые растворы с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [202].

Обезводить тригидрат оксалата бериллия без разложения соли не удастся. При нагревании до 100° С происходит потеря двух молекул воды ( $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); при нагревании выше 220° С начинается разложение оксалата и образование окиси бериллия [203].

Комплексный оксалат-ион  $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  характеризуется малой прочностью. Это подтверждается данными по электропроводности двойных оксалатов.

В табл. 6 сопоставлена устойчивость оксалатных комплексов бериллия, алюминия и железа.

Таблица 6

Прочность комплексных оксалатов бериллия, алюминия и железа

Анион	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log \beta$	Литература
$[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ . . . . .	4,0	—	—	5,91	[204, 204a]
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . . . . .	9,4	6,8	4,0	20,2	[205]
$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . . . . .	—	—	3,8	16,8	[205]

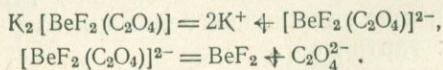
При действии аммиака на растворы оксалата бериллия образуются основные соли переменного состава. Основные оксалаты состава  $\text{BeO} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1,5 : 1$  хорошо растворимы. В водных растворах оксалата бериллия при нагревании растворяется значительное количество гидроокиси бериллия.

Двойной оксалат бериллия с калием сравнительно трудно-растворим в воде (1,4 г  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{BeC}_2\text{O}_4$  в 100 мл насыщенного водного раствора при 22°С). В растворах оксалата калия растворимость соединения уменьшается [206]:

Концентрация $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , N	Растворимость, г $\text{BeO}$ в 100 г раствора
0,2374	0,0396
0,7886	0,0044
1,1829	0,00338
1,5772	1,00262
1,9715	0,00164

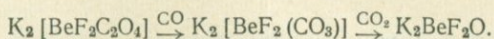
Еще большее понижение растворимости двойного оксалата наблюдается в растворах оксалата калия в присутствии сульфата калия [206].

При действии оксалатов щелочных металлов и аммония на растворы фторида бериллия (или при действии фторидов щелочных металлов на растворы оксалата бериллия) образуются фторобериллато-оксалаты  $\text{M}_2\text{BeF}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [207]. Образование и устойчивость этих соединений изучены при помощи термометрического, кондуктометрического и криоскопического методов. По данным электропроводности, установлен следующий порядок диссоциации двойных фторобериллатов и оксалатов:



При термическом разложении фторобериллато-оксалатов отщепляется сначала окись углерода (380°С) и образуется фто-

робериллато-карбонат, а выше 500° С удаляется CO<sub>2</sub> и образуется фтороксобериллат:



Фтороксобериллат имеет, вероятно, полимерное строение, связь в нем осуществляется через кислородные мостики [207a].

Спектроскопическое изучение комплексных оксалатов бериллия подтверждает значительную ковалентность связи в анионе  $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$  [208].

Образование оксалата бериллия служит эффективным методом очистки соединений бериллия (сульфата, карбоната, нитрата, окиси и гидроокиси) [209].

### Соединения бериллия с другими органическими кислотами

Состав и строение комплексов бериллия даже с простейшими органическими кислотами изучены недостаточно. Исследование карбоксилатов и оксикарбоксилатов ограничивается, в основном, изучением их поведения в растворах; только некоторые из них выделены в твердом состоянии.

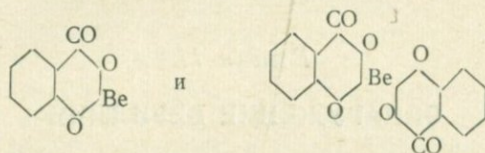
Сравнительная устойчивость комплексов бериллия с малоновой, янтарной, малеиновой, винной, лимонной, салициловой кислотами изучена методами рН-метрии [209a, 209б] и ионного обмена [210]. Ниже приведены константы устойчивости комплексов бериллия с некоторыми кислотами [204a, 210a]:

Кислота	log β <sub>1</sub>	log β <sub>2</sub>
Малоновая . . . .	5,73	5,98
Янтарная . . . .	4,69	6,43
Малеиновая . . . .	4,33	6,46
Гликолевая . . . .	1,60	—
Молочная . . . .	1,66	—
Фталевая . . . .	3,97	5,69
Салициловая . . . .	12,61	22,60

Тартраты бериллия могут быть выделены из растворов при взаимодействии солей бериллия и тартратов щелочных металлов, а также при растворении гидроокиси бериллия в растворах тартратов. В щелочной среде, вероятно, существуют основные тартраты бериллия. Образование устойчивых тартрат-ионов препятствует осаждению гидроокиси бериллия из растворов, содержащих избыток тартратов.

Лимонная кислота образует несколько комплексов с бериллием. В области рН 3—4 существуют цитратные комплексы:  $BeH_2Cit^+$ ,  $BeHCit$  и  $BeCit^-$ .

Салициловая кислота, как было установлено методом ионного обмена и рН-метрического титрования, образует с бериллием нейтральный комплекс  $\text{BeSal}$ , устойчивый в интервале рН 3,6—4,3, и отрицательный комплекс  $\text{BeSal}_2^{2-}$ , существующий при рН 6—9. Комплексные салицилаты являются хелатными соединениями, образующимися в результате замещения водорода в фенольной и гидроксильной группах на бериллий:



Салицилат бериллия выделен из растворов в виде гидратов  $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BeOH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2106].

Сульфосалициловая кислота  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{OHCOOH}$  реагирует с бериллием с образованием комплексов состава 1:1 и 2:1. Комплекс  $[\text{Be}(\text{SSal})]^-$  существует в кислой среде, а комплекс  $[\text{Be}(\text{SSal})_2]^{4-}$  образуется при рН > 8,0. Константа устойчивости ( $\beta_2$ ) последнего равна  $2,2 \cdot 10^{20}$  (см. также стр. 40).

Салициловая и сульфосалициловая кислоты используются для титриметрического и спектрофотометрического определений бериллия. Салицилаты и сульфосалицилаты можно применять для маскировки бериллия при определении других элементов благодаря большой прочности образуемых ими бесцветных комплексов с бериллием.

## Глава II

### ОБНАРУЖЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Наиболее чувствительные методы обнаружения бериллия — флуориметрический и спектральный. Помимо высокой чувствительности преимуществом спектрального метода является отсутствие влияния сопутствующих элементов. Благодаря этому можно исключить операции систематического хода разделения, а также избежать перевода анализируемых объектов в раствор. Не требуется разлагать пробы и при радиоактивационном определении бериллия. Избирательность фотонейтронной реакции ( $\gamma, n$ ) позволяет применить этот метод практически к любым объектам самого сложного состава. Сравнительная быстрота определения делает метод очень удобным при анализе руд, горных пород, а также в полевых условиях при нахождении месторождений бериллия.

В табл. 7 приведено сравнение чувствительности методов обнаружения малых количеств бериллия.

Таблица 7

**Чувствительность различных методов обнаружения малых количеств бериллия**

Метод	Обнаруживаемый минимум, <i>мкг/мл</i>	Условия обнаружения	Литература
Спектральный . . . . .	0,1	В дуговом спектре	[211]
Радиоактивационный . .	60	$\gamma$ -Источник $Sb^{124}$ с активностью 300 <i>мкюри</i>	[212]
Флуориметрический с морином . . . . .	0,0004*	В ультрафиолетовом свете	[213]
Колориметрический с бериллоном 2 . . . . .	0,2**	pH 12,5	[214]

\* В 11 мл. \*\* В 5 мл.

Специфических реагентов для обнаружения бериллия нет. Для открытия бериллия в ходе систематического качественного анализа используют сероводородную схему [215—217], по кото-

рой бериллий после отделения хлоридов и сульфидов выделяют групповым реагентом  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  с элементами III аналитической группы.

Так же как Al, Fe, Zn, Cr, Ti, редкоземельные и некоторые другие элементы, бериллий находится в осадке в виде гидроокси.

При полумикроанализе выделяют I группу кипячением с хлористым гидразином, II группу — осаждением сероводородом в кислой среде, удаляют фосфорную кислоту, а затем осаждают III группу аммиаком [218].

При выделении III группы аммиачным методом в присутствии хлорида аммония (рН 7,0) трехвалентные катионы (Fe, Al, Cr, редкоземельные элементы), а также бериллий, титан и некоторые другие элементы осаждаются в виде гидроокисей, а двухвалентные — Co, Ni, Zn — образуют растворимые комплексные аммиакаты  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ; марганец, осаждающийся при более высоком значении рН, остается в растворе. Далее от элементов III аналитической группы бериллий вместе с Al, Cr и Zn отделяют при растворении их гидроокисей в избытке щелочи. Ниже даны значения рН осаждения и растворения амфотерных гидроокисей [30, 54, 55]:

Соединение	рН	
	осаждения	растворения
Be(OH) <sub>2</sub>	5, 7—7, 2	10, 8
Al(OH) <sub>3</sub>	4, 1—7, 2	9, 8
Zn(OH) <sub>2</sub>	6, 8—8, 3	11, 5

От металлов, образующих амфотерные гидроокиси, бериллий отделяют с 8-оксихинолином или карбонатом аммония (хром должен быть отделен в виде хромата) [219].

Для разделения элементов III аналитической группы используют также различия в рН осаждения [30]:

Элемент	рН начала осаждения	Элемент	рН начала осаждения
Fe <sup>3+</sup>	2	Cr	5, 3
Zr	2	Be	5, 7
Th	3, 5	Ni	6, 7
Al	4, 1	Co	6, 8
Sc	4, 9	Mn	8, 65
Zn	5, 2	Mg	10, 5

Осаждение гидроокисей Be, Al, Cr, Fe и Ti происходит в более кислой области, чем гидроокисей Co, Ni и Mn.

При рН ~ 6,0 (нужную кислотность создают при помощи взвеси карбоната бария или окиси цинка) происходит осаждение бериллия (вместе с Al, Fe, Zn); Co, Ni и Mn остаются в растворе [215].

В аналитической практике иногда применяют бессероводородный анализ катионов [220] в сочетании с использованием комплексона III [220а].

В присутствии комплексона III из растворов смеси катионов аммиак осаждает только гидроокиси бериллия, титана и  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Для открытия бериллия в смеси, содержащей все мешающие катионы (в том числе  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$ , редкоземельные элементы), предложена дробная реакция, основанная на отделении бериллия едким натром и комплексоном III [220, 221].

Для качественного анализа многих элементов, в том числе бериллия, применяют также методы ионообменной [222, 223] и распределительной хроматографии [224—226].

### **ВАЖНЕЙШИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ БЕРИЛЛИЯ**

#### **Реакции, основанные на осаждении труднорастворимых соединений**

При действии едкого натра, аммиака, сульфида аммония, гексаметилентетрамина, метиламина, этиламина,  $\alpha$ -пиколина на растворы солей бериллия осаждается гидроокись бериллия  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Осадок гидроокиси растворим в избытке  $\text{NaOH}$ . При кипячении такого раствора в результате гидролиза снова осаждается  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Карбонаты щелочных металлов и аммония осаждают основной карбонат бериллия переменного состава. Осадок растворяется в избытке реагента с образованием комплексного карбоната бериллия. Из этих растворов гексаминкобальтихлорид  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  выделяет желтый осадок комплексной соли [76]. При действии бикарбонатов на растворы солей бериллия осадок основного карбоната не образуется.

Двузамещенный фосфат аммония выделяет из нейтральных или аммиачных растворов солей бериллия двойной фосфат аммония и бериллия  $\text{NH}_4\text{BePO}_4$ , переходящий при прокаливании в пирофосфат бериллия  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Небольшой растворимостью в водных растворах обладают также двойной оксалат калия и бериллия  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{BeC}_2\text{O}_4$ , молибдат, двойной сульфат  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BeSO}_4$  [227], фторобериллат бария  $\text{BaBeF}_4$ .

Труднорастворимые соединения образуют с бериллием многие органические реагенты ( $\beta$ -дикетоны и их производные; 8-оксихинолин и его производные и др.) (см. стр. 53).

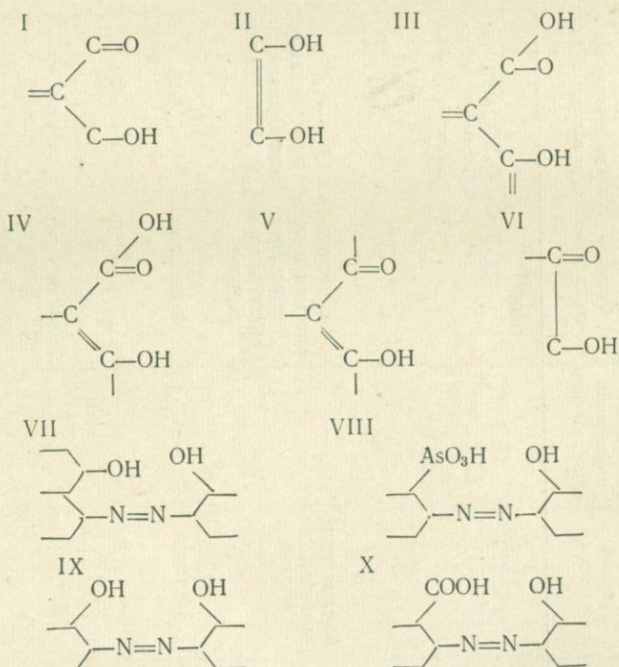
#### **Цветные реакции на бериллий**

Бериллий образует внутрикомплексные соединения со многими органическими соединениями, в частности с теми, которые

содержат гидроксильные и карбоксильные группы. Поскольку ион бериллия хромофорным действием не обладает, реагенты на бериллий должны содержать хромофорные группы, т. е. иметь собственную окраску. Это несколько снижает ценность многих цветных реакций, так как собственная окраска реагентов уменьшает чувствительность реакции с бериллием. Для получения окрашенных соединений с бериллием используют главным образом азосоединения, красители трифенилметанового ряда и производные оксиантрахинона и оксихинона.

Многие окрашенные соединения бериллия флуоресцируют при облучении ультрафиолетовым светом; методы обнаружения, основанные на флуоресцентных реакциях, отличаются очень высокой чувствительностью.

Все известные реагенты на бериллий содержат характерные группы атомов, которые взаимодействуют с ионами бериллия. Особенно характерны сочетания атомов для реагентов, взаимодействующих с бериллием [228]:



Производные полиоксихинонов (табл. 8) характеризуются группировкой I (хинализарин, нафтазарин, алканнин, 1, 4, 5, 8-тетраоксиантрахинон, хинизарин и др.), иногда в сочетании с группировкой II (хинализарин). Избирательностью действия эти реагенты не обладают, большинство элементов также взаимодействует с ними (в том числе Al и Mg). Однако в некоторых

## Цветные реагенты на бериллий — производные оксиантрахинона и оксинафтахинона

Реагент	Условия реакции	Состав соединения (Be : реагент)	Окраска соединения	Чувствительность реакции. <i>мкг/мл</i>	Мешающие элементы	Маскирующие реагенты	Литература
Хинализарин	pH 12,1 (NaOH)	1:1 ( $K_{уст} = 3,5 \cdot 10^3$ )	Синяя	0,2/5; при капельном методе — 0,14 <i>мкг</i>	Fe, Ca, Ba, Mg, PЗЭ, Sc, Zr, Th, $UO_2^{2+}$ , Co, Ni и др. Al > 4-кратного количества	—	[178, 229—238]
Нафтазарин	Ацетон или этилендиамин	—	Фиолетово-красная в этилендиамина; малиновая в ацетоне	1,2—1,3 в присутствии этилендиамина и 0,5 в ацетоне	Al, Fe, Cu, Zr, Mg и др.	—	
Алканнин							[239—242]
1, 4, 5, 8-Тетраоксиантрахинон	Ацетон	—	Малиновая	0,005	Fe, Cu, Mn, $UO_2^{2+}$ , Co, $Sn^{2+}$ ; Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Th, Zr, Ni	Винная кислота	[243, 244]
Хинизарин	То же	—	Розовая с желтой флуоресценцией в ультрафиолетовом свете	0,05	То же	—	[243, 244]

Таблица 8 (окончание)

Реагент	Условия реакции	Состав соединения (Be : реагент)	Окраска соединения	Чувствительность реакции, мкг/мл	Мешающие элементы	Маскирующие реагенты	Литература
Хинизарин-2-сульфо-кислота	Нейтральный раствор	1 : 1	Красная	1	Al, Mg, Zn, Cu, F <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> и др.	—	[245—247]
1-Амино-4-оксиантрахинон	Щелочный раствор	—	Красная флуоресценция в ультрафиолетовом свете	—	Li, Na, Fe, Cr	—	[244, 248]
1,4-Диоксиантрахинон-2,6-дисульфо-кислота	pH 6,5—8	1 : 1	—	0,1	Mg, Ca, Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Al, Zr, Th, Cr, U, Mn	—	[249]
2-Феноксихинизарин-3,4'-дисульфо-кислота (двунариевая соль)	pH 6	1 : 1	Красно-фиолетовая	0,008	В присутствии маскирующего агента — Cu, Fe, F	Комплексо-нат кальция	[250]

случаях имеется различие в чувствительности реакции с бериллием и другими металлами. Мустафин и Кульберг [243] показали, что наибольшей чувствительностью по отношению к бериллию (по сравнению с алюминием) обладают производные многоядерных полиоксидинонов, содержащие гидроксильные группы в  $\alpha$ -положении (нафтазарин, 1,4,5,8-тетраоксидантрахион, хинизарин и др.).

Однако эти реагенты мало избирательны и их соединения с бериллием недостаточно прочны, поэтому их не рекомендуют для определения бериллия [228, 252]. Большинство реакций проводится в щелочной среде, это затрудняет применение маскирующих агентов.

Большая избирательность свойственна соединениям, содержащим значительно различающиеся по свойствам функциональные группы [228], например производные азокрасителей (бериллон, арсеназо I и др., табл. 9). Реагенты с группировками VII—X получены и исследованы Кузнецовым [228, 278, 279].

Эти реагенты обладают рядом преимуществ по сравнению с оксиантрахионовыми красителями: образуют с бериллием довольно прочные комплексные соединения, не взаимодействуют с кальцием, магнием, а также с алюминием; проведение цветных реакций возможно в слабокислой или нейтральной среде в присутствии маскирующих агентов, которые нельзя применять в щелочной среде; обладают достаточной чувствительностью [275, 280, 281].

Для обнаружения бериллия Кузнецовым [228] рекомендован реагент арсеназо I, при помощи которого можно открыть малые количества бериллия в присутствии всех мешающих элементов при использовании маскирующих реагентов [228].

В табл. 10 представлены цветные реагенты — производные фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда. Наиболее часто используются алюминон и хромазуол S (в частности для спектрофотометрического определения бериллия). В большинстве случаев окраска комплексных соединений бериллия с такими реагентами устойчива в кислой среде, что дает возможность расширить круг маскирующих реагентов. По избирательности действия и чувствительности реагенты табл. 10 не имеют преимуществ перед азокрасителями. Водные растворы алюминона и других цветных реагентов этого класса неустойчивы.

Красители, представленные в табл. 10, характеризуются общей группировкой III (IV). Ту же группировку содержит салициловая кислота и ее производные, которые реагируют с бериллием с образованием бесцветных устойчивых комплексных соединений [204а, 210б, 306а, 307] с максимумом поглощения в ультрафиолетовой области. В кислой среде существует комплекс бериллия с сульфосалициловой кислотой  $Be : SSaI = 1 : 1$ , а при  $pH > 8$  — комплекс  $1 : 2$ . Логарифмы константы устойчивости

## Цветные реагенты на бериллий — производные азосоединений

Реагент	Условия реакции	Состав соединения (Ве : реагент)	Окраска соединения	Чувствительность реакции, мкг/мл	Мешающие элементы	Маскирующие реагенты	Литература
<i>n</i> -Нитробензол-азорсин	Щелочный раствор	1 : 1 ( $K_{уст} = 3,4 \cdot 10^2$ )	Оранжево-красная ( $\lambda_{макс} = 515$ мкм)	0,2/0,04	Mg, Zn, Cu, Ni, Fe, Ag, Cd, F	Комплексон III, цитраты, триэтаноламин	[253—262]
Бериллон II	pH 12—13 (NaOH)	—	Синяя ( $\lambda_{макс} = 620$ мкм)	0,2/5	Fe, Al, Mg, Ca, Ni, Mo и др.	Комплексон III, аскорбиновая кислота, триэтаноламин	[214, 228 263—265]
Арсеназо I	Нейтральный или слабокислый раствор	1 : 1	Красно-фиолетовая	0,02	Al, Ga, Ti, Zn, Fe, PЗЭ, Cu, Zr	Тартраты, оксалаты	[228, 252 266—268]
Торон	pH 9—12	2 : 3 (pH 12) ( $K_{уст} = 4,5 \cdot 10^{18}$ )	—	0,5	Mg, Ca, Cu, Zn, Al (при отношении > 1 : 200) и др.	—	[252, 269—273]
Хромотроп 2С	pH 6,0	1 : 1 ( $K_{уст} = 3,5 \cdot 10^5$ )	Красно-фиолетовая	0,1	Ti, Th, Ce, Sn, $UO_2^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , Ni, Co, Bi; $PO_4^{3-}$ , $C_2O_4^{2-}$ , $F^-$ и др.	—	[251]

Таблица 9 (окончание)

Реагент	Условия реакции	Состав соединения (Be : реагент)	Окраска соединения	Чувствительность реакции, мкг/мл	Мешающие элементы	Маскирующие реагенты	Литература
Азофуксин GN	pH 12	—	Розовая	0,02	Mg и др.	—	[274]
Кислотный хромсиний К	pH 9—10	—	Синяя	0,5	Cu, Ni, Al, Co, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd и др.	Комплексон III	[275, 276]
Н-резорцин	Слабокислая среда (уротропин)	—	Розовая	0,01	Al, Fe, Ti, Zn, Co, Ni	—	[228, 277]
5-Аминобензол-(1-азо-7'-1,8-)-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота	Щелочная среда	—	Красно-фиолетовая	0,62/0,5	—	—	[275]
Бериллон III	pH 5,6—8,3	—	Малиновая	—	—	—	[278]
Бериллон IV	pH 6,0—7,9	—	—	—	—	—	[278]
Пиридил- <2-азо-2'>-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота (натриевая соль)	pH 6,5	1 : 3 ( $K_{уст} = 10^{13}$ )	( $\lambda_{макс} = 580 \text{ м.мк}$ )	0,5	Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, Fe	—	[278a]

## Цветные реагенты на бериллий — производные фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда

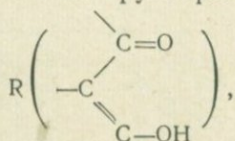
Реагент	Условия реакции	Состав соединения (Be : реагент)	Окраска соединения	Чувствительность реакции	Мешающие элементы	Маскирующие реагенты	Литература
Алюминон *	pH 4—8	1 : 1 ( $K_{уст} = 1,7 \cdot 10^4$ )	Красная ( $\lambda_{макс} = 536 \text{ мкмк}$ )	0,05 <i>мкг/мл</i>	Cr, Ni, Mn, Cu, Al, Fe, Ga, Sb, Bi, Pb, Hg, Sn	Комплексон III	[282—292a]
Хромазурол S *	pH 5—6	1 : 1 ( $K_{уст} = 2,5 \cdot 10^4$ )	Фиолетовая ( $\lambda_{макс} = 540 \text{ мкмк}$ )	0,2 <i>мкг/мл</i> ; в капельном методе 0,1 <i>мкг/0,45 мл</i>	Al, Cu, Bi, Sn, Sb, Zr, Pb, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ni, Ti, $C_2O_4^{2-}$	То же	[293—295б, 296]
Альберон *	pH 5	1 : 1 ( $K_{уст} = 1,7 \cdot 10^5$ )	Сине-фиолетовая (реагент желтый) ( $\lambda_{макс} = 578 \text{ мкмк}$ )	0,025 <i>мкг/мл</i>	Al, Co, Cu, Fe, Ni и др.	» »	[297, 298a]
ЭриохромцианинR*	pH 9—11	—	Розово-красная	0,05 <i>мкг/мл</i>	Al, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ca, Mg, Th, $UO_2^{2+}$ , $ZrO_2^{2+}$ , F <sup>-</sup> , $PO_4^{3-}$	» »	[299—302]
Понтахромазур синий В*	pH 5,6—6,2	—	Зеленая	0,08 <i>мкг/мл</i>	Al, Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni, Cr и др.	—	[303]
Алюмокрезон	Спиртовая среда	—	Малиново-фиолетовая	Капельная реакция на бумаге 0,008 <i>мкг/мл</i>	Fe, Al, $UO_2^{2+}$ и др.	—	[304]
Нафтахромзеленый G	pH 12,3	—	Красная	0,2 <i>мкг/мл</i>	Большинство элементов	—	[305, 306]

\*См. также на стр. 75 и далее

этих комплексов следующие:  $\log K_1 = 11,46$ ;  $\log K_2 = 8,62$ ;  $\log \beta_2 = 20,30$  [308, 309],

Азопроизводные салициловой кислоты (например *n*-нитробензолазосалициловая кислота) образуют окрашенные соединения с бериллием [252]. 3-Окси-2-нафтойная кислота [309a] (табл. 11), реагирующая с бериллием с образованием комплекса голубого цвета, может быть использована как колориметрический и флуориметрический реагент.

К группировке III близка группировка



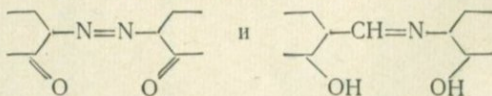
характерная для  $\beta$ -дикетонов. Из них цветной комплекс с бериллием в щелочной среде образует куркумин (чувствительность 0,05 мг/мл) [310]. Ацетилацетон образует с бериллием бесцветное соединение с максимумом поглощения в ультрафиолетовой области [188]. Аналогичным образом реагируют с бериллием и производные ацетилацетона типа  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COR}$  и  $\text{CH}_3\text{COCHR}\text{COCH}_3$  [311].

Изучена также цветная реакция бериллия с госсипином-глюкозидом флаванола госсипетина (2,3,5,7,3'4'-гексаоксифлавоно) (чувствительность 0,1 мг ВеО/л). В растворе (рН 5,5) состав комплекса соответствует отношению Ве : реагент = 1 : 2. Определению не мешают небольшие количества редкоземельных элементов, тория и циркония [312].

Практическое значение для флуоресцентного определения бериллия имеют морин, 8-оксихинолин, 8-оксихинальдин и др. Флуоресцирующие при действии ультрафиолетовых лучей соединения бериллия известны для оксихинонов, оксиантрахинонов и азокрасителей.

В табл. 8 приведены окрашенные соединения бериллия с нафтазаринном, алканнинном, 1,4,5,8-тетраоксиантрахиноном, хинизаринном, хинизаринсульфокислотой, флуоресцирующие при облучении ультрафиолетовым светом. Чувствительность флуоресцентной реакции этих соединений выше чувствительности цветной реакции их с бериллием.

Многие из антрахиноновых красителей и азокрасителей дают флуоресцентные реакции с бериллием и (алюминием) [313], и содержат характерные группы атомов I, IX, X, а также



Из них по отношению к бериллию наиболее чувствительны соединения с группировками IX и X. Например, лак рубиновый СК

## Флуоресцентные реагенты на бериллий

Реагент	Условия реакции	Состав соединения (Be : реагент)	Внешний эффект реакции	Чувствительность реакции, $\mu\text{кг}/\text{мл}$	Мешающие элементы	Маскирующие реагенты	Литература
Морин	pH 11,5—13	3 : 2	Желто-зеленая флуоресценция в УФ-свете	0,0005	Li, Ca, Zn, PЗМ, Cu, Ag, Au, Mn	Комплексон III, триэтаноламин, диэтилентриаминпентауксусная кислота	[213, 314—322]
Кверцетин	pH 1—10	—	Желтый раствор с желто-зеленой флуоресценцией	2	Al, Ga, Y, La, Zn, Mg	—	[323—325]
3-Окси-2-нафтойная кислота	Окраска устойчива до pH 2,5	1 : 1	Голубая флуоресценция в УФ-свете	0,01; при капельном выполнении 0,0002 $\mu\text{кг}$	Fe, Th, $\text{UO}_2^{2+}$ , Al	Комплексон III	[309a, 326, 326a]
8-Оксихинолин	В органических растворителях	1 : 2	Желто-зеленая флуоресценция в УФ-свете; неустойчива во времени	—	Большинство элементов	—	[327—329]
8-Оксихинальдин	$\text{CHCl}_3$	1 : 2	Желто-зеленая флуоресценция	0,03	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, In, Sn, Bi, Cr	—	[330—332]
2-( <i>o</i> -Оксифенил)-бензтиазол	pH 4,5—6,4 (спиртовая среда)	1 : 1	Синяя флуоресценция в УФ- и видимом свете	0,05	Cr, Fe, Cu, Zn, Al, Ti, Sn, Sb, Bi	Тартраты	[333]

образует с бериллием флуоресцирующие соединения с интенсивностью, превышающей в 20 раз интенсивность соответствующей реакции с алюминием. Флуоресцирующие соединения с этими реагентами образуют также Ga, Sc, Th, Zr, Cr, Zn, Mg и др. Определению не мешают Fe (III), Cu, Ca, Ba.

Чувствительные реакции (0,01—0,2  $\mu\text{кг}/\text{мл}$ ) дают с бериллием салициловый альдегид и продукты конденсации его с аминами (салицилаланилин, салицилал-3-аминофенол) [313а]. Флуоресценция соединений с бериллием в ацетоне пропорциональна концентрации бериллия. Наиболее чувствительным реагентом на бериллий служит салицилаланилин [313б] и его оксипроизводные. Алюминий реагирует с салицилаланилином с той же чувствительностью; Sc, Th, Zr дают менее чувствительные реакции. Соединение бериллия с салицилалциклогексиламином экстрагируется органическими растворителями и устойчиво в присутствии комплексона III.

Дисалицилалэтилендиамин, дисалицилалтетраметилендиамин удобны для открытия бериллия в присутствии 100—200-кратного избытка элементов II группы [313в].

В табл. II приведены реагенты, образующие с бериллием флуоресцирующие соединения. Из этих реагентов на практике чаще всего используется морин [325].

Обнаружение бериллия с арсеназо I [228]. К нейтральному или кислому раствору, не содержащему примесей, добавляют 1—2 капли 0,05%-ного водного раствора арсеназо I и после каждой капли добавляют 25%-ный раствор уротропина. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие бериллия (рН 6—6,5).

В другом варианте каплю 0,2%-ного раствора арсеназо I помещают на фильтровальную бумагу, подсушивают и затем в середину пятна наносят при помощи капилляра анализируемый раствор, предварительно нейтрализованный уротропином. В присутствии бериллия в середине пятна образуется фиолетовое окрашивание. Обнаруживаемый минимум 0,02  $\mu\text{кг}$  Be/0,002  $\mu\text{л}$  (разбавление 1:10<sup>5</sup>).

Al, Ga, Fe, Ti и Zr маскируются тартратами или комплексоном III. Си и Ti — оксалатами, уран (Be:U = 1:200) — перекисью водорода.

Методика обнаружения бериллия с арсеназо I в присутствии алюминия. К нейтральному или слабокислому раствору прибавляют насыщенный раствор сегнетовой соли (по капле на каждый миллиграмм алюминия) и затем 25%-ный раствор уротропина до исчезновения кислотной реакции по конго. Раствор делят на две части. В одну из них вводят каплю арсеназо I, в другую — каплю индикатора бромтимолсинего. Затем прибавляют по каплям в равных количествах насыщенный раствор буры до темно-зеленой окраски индикатора (рН 7,0). В присутствии бериллия раствор с арсеназо I окрашивается в красно-фиолетовый цвет (в отсутствие бериллия остается розовым). Предельное отношение Be:Al = 1:4000. Обнаруживаемый минимум 3  $\mu\text{кг}$  Be/15  $\mu\text{л}$ .

Обнаружение бериллия в минералах. 2—5  $\text{мг}$  тонкоизмельченного анализируемого материала сплавляют в ушке платиновой проволоки с содой, растворяют перл в разбавленной соляной кислоте, выпаривают почти досуха и растворяют остаток в 5—10  $\text{мл}$  воды. Затем прибавляют 1—2 капли 60%-ного водного раствора четыреххлористого олова, нагревают до кипения, и, если реакция раствора по конго сильноокислая, прибавляют по каплям рас-

твор бикарбоната натрия до слабокислой реакции (фиолетовое окрашивание бумаги конго). Нагревают раствор до кипения и фильтруют. При этом отделяются Fe, Zr, Ti и Th. К фильтрату прибавляют по капле насыщенные растворы сегнетовой соли и оксалата аммония и затем 25%-ный раствор уротропина до нейтральной реакции по конго.

В две пробирки отбирают одинаковые объемы раствора, прибавляют к одному из них 1—2 капли 0,05%-ного раствора арсеназо, к другому — индикатора бромтимолсинего. Далее в обе пробирки прибавляют равные количества буры до темно-зеленой окраски индикатора. В присутствии бериллия раствор арсеназо I окрашивается в красно-фиолетовый цвет, который не изменяется от прибавления перекиси водорода.

Дробная реакция на ион бериллия с бериллоном II [220, 221]. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют твердый карбонат натрия до образования исчезающего при перемешивании осадка, вводят равный объем 2 N раствора NaOH, перемешивают, нагревают до кипения, кипятят 1—2 мин. и фильтруют. К фильтрату прибавляют 0,5 мл 10%-ного раствора комплексона III, 2,0 мл буферного раствора с pH 12,37 (40 мл 0,05 M раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 60$  мл 0,1 N раствора NaOH), 0,5 мл 0,02%-ного раствора бериллона и перемешивают. В присутствии бериллия раствор окрашивается в голубой или синий цвет. Сравнивают с раствором холодного опыта. Для этого к 1 мл воды прибавляют 1,0 мл 2 N раствора NaOH, 0,5 мл 10%-ного раствора комплексона III, равный объем буферного раствора (pH 12,37), и 0,5 мл 0,02%-ного раствора бериллона.

Обнаруживаемый минимум 2,2 мкг Ве/мл в присутствии других катионов.

Обнаружение бериллия в минералах, рудах и сплавах с хинализарином [159, 178, 180, 227]. Фторобериллаты дают цветную реакцию с хинализарином, которую используют для открытия бериллия в присутствии Fe, Al, Mg, Ca, Ti и Zr, фториды которых трудно растворимы.

Несколько миллиграммов исследуемого материала смешивают с 3-кратным количеством бифторида калия и сплавляют в платиновом (или железном) тигле в течение 3—4 мин. Охлажденный плав обрабатывают 2 мл холодной воды. После фильтрования и центрифугирования каплю полученного раствора (в котором бериллий находится в виде фторобериллата) помещают на белую фарфоровую пластинку и смешивают с аммиачным раствором реагента (50 мг реагента растворяют в 100 мл 10%-ного раствора аммиака). В присутствии бериллия возникает синее окрашивание капли, не исчезающее при добавлении бромной воды или перекиси водорода. Параллельно проводят на той же пластинке холостой опыт. Чувствительность реакции 0,4 мкг Ве/мл.

Обнаружение бериллия с морином [227]. Несколько миллиграммов анализируемой пробы сплавляют с карбонатом натрия, плав размельчают, растворяют в трех каплях 5 N HCl и добавляют одну каплю морина в метиловом спирте и четыре капли 5 N раствора NaOH. В присутствии бериллия наблюдается зеленая флуоресценция раствора. Предельная концентрация 1 : 50 000. Не мешают щелочноземельные металлы, Al и Mg.

Обнаружение бериллия в медных сплавах с алюминием [332a]. 0,05 г сплава растворяют в 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 3). К 1 мл раствора прибавляют избыток 5%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , вводят 1,5 г катионита КУ-1 в  $\text{NH}_4^+$ -форме и встряхивают до обесцвечивания раствора (примерно в течение часа). К 3 мл полученного раствора, нейтрализованного 0,1 N HCl до слабо-розовой окраски по фенолфталеину, прибавляют 3 мл раствора алюминона. (Раствор реагента готовят растворением 0,0844 г ауристрикарбонной кислоты в 53 мл 0,1 N раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , к которому добавляют 47 мл 0,1 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 100 мл 3%-ного раствора комплексона III с pH 8,4).

В присутствии бериллия раствор окрашивается в розовый цвет.

Обнаружение бериллия в железо-алюминиевых сплавах [332a]. 0,5 г сплава растворяют в 20 мл HCl (1 : 1), кипятят 3 мин. в присутствии трех капель конц. HNO<sub>3</sub>, затем нейтрализуют, добавляют 10 мл 5%-ного раствора H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 4 г катионита КУ-1 в H<sup>+</sup>-форме и встряхивают примерно в течение часа. Промывают катионит, извлекают бериллий 10%-ным раствором HCl дважды, порциями по 15 мл. Упаривают раствор до 2—3 мл, нейтрализуют до pH 8 и устанавливают присутствие бериллия, как и в случае медных сплавов.

Капельная реакция бериллия с эриохромцианином R [334]. Открываемый предел 0,1 мкг Be в капле. Для маскировки мешающих элементов применяют 20%-ный раствор тартрата натрия и раствор комплексона III.

В щелочной среде (pH 9,6, аммиачный буферный раствор) в присутствии бериллия при добавлении 0,1%-ного раствора реагента наблюдается розово-оранжевое окрашивание.

Капельная реакция с хромазуролом S [335]. Хромазуrol S образует в присутствии бериллия при капельном выполнении реакции светлоглубое пятно на бумаге. Чувствительность реакции в отсутствие мешающих веществ 0,00045 мкг Be/0,05 мл. Мешающее действие других элементов устраняется добавлением комплексона III и оксалата. Чувствительность реакции в присутствии мешающих элементов 4,5 мкг Be/0,05 мл.

### Микрокристаллоскопические методы обнаружения бериллия

Труднорастворимых соединений бериллия, которые можно было бы использовать для микроскопического обнаружения малых количеств бериллия, известно немного. Наиболее чувствительной реакцией можно считать образование в нейтральной или слабокислой среде осадка ацетилацетоната бериллия [337—339] в виде правильных пластинок и призм. Чувствительность реакции 0,007 мкг, предельное разбавление 1 : 10<sup>5</sup> [337].

Разработана методика микрокристаллоскопического открытия бериллия при помощи ацетилацетона и исследовано влияние большого числа катионов, присутствующих в 10-кратном количестве по отношению к бериллию [338].

Одну каплю анализируемого раствора помещают на предметное стекло и подвергают действию газообразного аммиака (для этого помещают пластинку капель вниз над тиглем, с конц. аммиаком). Выделившийся осадок гидроокиси бериллия отделяют от избытка жидкости, отбирая его при помощи капилляра, и растворяют остаток в минимальном количестве насыщенного водного раствора ацетилацетона. При появлении по краям капли первых кристаллов проводят по ним острым концом стеклянной палочки. В присутствии бериллия сразу же происходит кристаллизация ацетилацетоната в виде моноклинных призм, имеющих под микроскопом вид пластинок. Обнаруживаемый минимум 0,1 или 0,05 мкг.

Характерны сильнопреломляющие моноклинные кристаллы двойного оксалата бериллия и калия K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · BeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [340, 341] (под микроскопом ромбы и призмы, образующие двойники). Угол двойникования 110°, угол погасания 38°. Не мешают Fe, Al и Mg. Открываемый минимум 0,7 мкг Be [340, 227].

Чувствительную реакцию дает бериллий в растворе карбонатного комплекса с гексаминкобальтихлоридом [342]. При капельном выполнении реакции открываемый предел составляет 0,1 мкг Ве, предельное разбавление 1 : 10<sup>6</sup>. Уран не мешает до отношения Ве : U = 1 : 200.

Открытие бериллия с β-оксинафтойным альдегидом [343]. К 0,5 мл нагретого анализируемого раствора прибавляют 1 мл 2%-ного этанольного раствора β-оксинафтойного альдегида и несколько капель 1 N раствора щелочи (до pH 7,5—8). Образуются призматические кристаллы в виде папоротникообразных агрегатов. Показатель преломления кристаллов 1,58—1,60. Открываемый предел 8 мкг Ве/мл, предельное разбавление 1 : 128 000. Метод применим для открытия бериллия в сталях и бронзе.

С уранилацетатом в присутствии ацетата натрия бериллий образует осадок  $\text{NaBe}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  желтого цвета, кристаллизующийся в виде ромбоэдров [227]. Реакция не избирательна. Обнаруживаемый минимум 0,08 мкг Ве, предельное разбавление 1 : 125 000.

Реакция образования молибдата бериллия [344] не надежна вследствие мешающего действия молибдата аммония и других элементов [337, 345].

## Глава III

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

#### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для весового определения применяют методы, основанные на осаждении двойного фосфата бериллия и аммония или гидроокиси бериллия. Разработано много методов, в которых используются органические реагенты, а также неорганические комплексные соли бериллия. Титриметрические методы определения бериллия основаны на образовании устойчивых комплексов бериллия стехиометрического состава. Использование комплексов позволяет исключить ряд громоздких операций отделения мешающих элементов при определении бериллия в сложных объектах.

#### ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ

Нерастворимых неорганических соединений бериллия известно немного (гидроокись, фосфат, основной карбонат, фторобериллаты щелочноземельных металлов).

Осаждение в виде гидроокиси [31, 346—358]

Гидроокись бериллия осаждают аммиаком из нейтральных или слабокислых растворов в присутствии солей аммония. Последние подавляют пептизацию  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и понижают ее адсорбционную способность. Осадок, получающийся из теплого раствора, более плотный и легче фильтруется. Раствор аммиака не должен содержать  $\text{CO}_2$ ; большого избытка осадителя следует избегать.

Осаждение бериллия аммиаком можно проводить в присутствии щелочных металлов, а также металлов, гидроокиси которых не осаждаются из растворов, содержащих избыток солей аммония (Ca, Mg, Mn) и элементов, образующих растворимые аммиакаты (Zn, Ni, Co). Однако адсорбция осадком двухвалентных металлов так значительна, что для удовлетворительно-

го разделения требуется 2- или 3-кратное переосаждение. Весовая форма — окись, получающаяся при прокаливании гидроокиси при 1000° С. Об определении бериллия в виде окиси см. также гл. V.

Для осаждения гидроокиси бериллия могут быть использованы и другие неорганические и органические реагенты (табл. 12), создающие нужную величину рН для полного гидролиза бериллия.

Таблица 12

Возможные реагенты для осаждения гидроокиси бериллия

Соединение	Величина рН, создаваемая реагентом в растворе	Температура образования BeO, °С	Литература
Сульфид аммония . . . . .	—	592	[346, 348]
Нитрит аммония . . . . .	—	1000	[348, 358]
Гексаметиленetetрамин	8,0	1000	[351—353]
α-Пиколин . . . . .	7,0	1000	[354, 355]
Этиламин и метиламин	8,5	780	[348, 356, 357]

Природа осадителя оказывает влияние на характер осадка гидроокиси бериллия.

Так, например, при осаждении гидроокиси бериллия мочевиной в присутствии солей аммония образуется плотный легко-фильтрующийся осадок [360a].

К анализируемому раствору, содержащему 30—60 мг бериллия, прибавляют 2 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10 г мочевины. Раствор разбавляют до 500 мл, нагревают сначала медленно в течение часа до появления опалесценции, затем кипятят в течение 2 час. (объем раствора поддерживают постоянным). После выдерживания в течение часа на водяной бане фильтруют осадок и прокаливают его до окиси.

Абсолютная ошибка определения 0,2 мг.

Вместо аммиака рекомендуют менее сильные основания, которые позволяют легче регулировать рН раствора, в частности органические основания ароматического ряда. Так, например, α-пиколин (см. табл. 12) создает рН 7,0 и, подобно пиридину, образует комплексные соединения с Mn, Zn, Co, Ni, но не образует комплекса с бериллием.

Соли этилендиаминтетрауксусной кислоты связывают двух- и трехвалентные катионы в весьма прочные комплексы и препятствуют осаждению гидроокисей [361, 362]. В отличие от этих металлов, бериллий осаждается аммиаком в присутствии комплексона III при рН 9,6 [363]. Кроме бериллия, в этих условиях осаждаются титан и уран, а также Sb и Sn (IV).

## Осаждение в виде фосфата бериллия и аммония [82—84, 358a]

Двойной фосфат бериллия и аммония  $\text{NH}_4\text{BePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  осаждается при  $\text{pH} \approx 5,2-5,5$  избытком  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  [83, 84] в виде кристаллического осадка. Поэтому адсорбция примесей значительно меньше, чем осадком  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . При прокаливании двойного фосфата при  $800^\circ\text{C}$  образуется пирофосфат  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , который служит весовой формой определения бериллия.

Другие исследователи [363a] считают, что для полного превращения двойного фосфата в пирофосфат необходимо прокалывать его в течение нескольких часов при  $1000^\circ\text{C}$ .

Фосфатный метод широко используется при анализе руд и промышленных объектов (методика определения бериллия фосфатным способом приведена на стр. 155).

## Осаждение в виде основного карбоната

Осаждение бериллия карбонатами гидразина и гуанидина [71, 72, 358a, 364] не имеет преимуществ перед описанными выше методами и на практике почти не используется.

## Осаждение бериллия в виде соединения основного карбоната с гексаминкобальтом [75, 359, 360, 365]

При взаимодействии раствора карбонатного комплекса бериллия с гексаминкобальтихлоридом получается кристаллическое соединение, разлагающееся при температуре выше  $50^\circ\text{C}$ . Соединение может быть взвешено в виде  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 10,8-11,3$ , в зависимости от условий осаждения и влажности окружающей среды) [77a]. При содержании бериллия  $2,3-18 \text{ мг}$  из растворов,  $2,5\%$ -ных по  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , кристаллизуется 11-гидрат [77б]. При промывании осадка абсолютным спиртом и высушивании в вакуум-эксикаторе состав осадка ближе к 10-гидрату. Коэффициент пересчета равен  $0,0395$  [77]. Метод пригоден для полумикроопределений ( $0,05-0,5 \text{ мг Be}$ ) [359].

Мешают фтор и уран. Другие элементы маскируют комплексом III и винной кислотой. Определение в присутствии постоянных примесей см. стр. 167.

## Осаждение в виде фторобериллата бария [167, 168]

Фторобериллат бария трудно растворим в воде; служит весовой формой для определения бериллия.  $\text{BaF}_2$  не осаждается, если осадок  $\text{BaBeF}_4$  получать из растворов с  $\text{pH} \approx 4$  в присутст-

вии борной кислоты (последняя одновременно устраняет действие фтористоводородной кислоты на стекло). Присутствие фторида калия мешает определению вследствие образования фторбората калия  $\text{KBF}_4$ , изоморфно осаждающегося с фторобериллатом бария. Мешают также сульфаты, кремнефториды и катионы, образующие нерастворимые фториды. Одним из основных моментов данного метода является получение кристаллического осадка  $\text{BaBeF}_4$ ; для этого стакан с осадком нужно выдерживать в кипящей водяной бане 1—2 часа. Метод пригоден для определения 7—25 мг Be, особенно при анализе фторсодержащих объектов.

Ошибка определения  $\leq \pm 0,7\%$  [167].

К 10 мл раствора нитрата бериллия, содержащего 7—22 мг Be, добавляют 5 капель индикатора Веселова и 50 мл 2,5%-ного раствора  $\text{NaF}$ . Раствор разбавляют водой до 300 мл, добавляют 4 г борной кислоты и перемешивают до полного ее растворения. Прибавляют разбавленный раствор соляной кислоты до перехода окраски из зеленой в фиолетовую. Нагревают раствор до кипения и прибавляют к нему при перемешивании 15 мл горячего раствора  $\text{BaCl}_2$ . Покрытый часовым стеклом стакан с осадком оставляют в кипящей водяной бане при периодическом перемешивании в течение 1—2 час. После коагуляции осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4 и промывают 8—10 раз горячей водой (по 4 мл) до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$ -ион и затем этиловым спиртом. Осадок  $\text{BaBeF}_4$  высушивают при 110—120° С.

### Органические реагенты в весовом анализе бериллия

Среди внутрикомплексных соединений, которые бериллий образует с органическими реагентами, имеется много труднорастворимых в воде (соединения с  $\beta$ -дикетонами, 8-оксихинолином и его производными, а также производными фенолгидроксилами). Многие органические соединения бериллия дают весовые формы с большим молекулярным весом. Осадки получаются плотные, хорошо фильтруются и промываются; неигроскопичны, устойчивы к нагреванию и легко высушиваются. К сожалеению, органические реагенты, применяемые для весового определения бериллия, не обладают избирательностью действия. Однако в большинстве случаев избирательность может быть достигнута благодаря использованию комплексона III для маскировки мешающих элементов, поскольку осаждение бериллия в этих условиях протекает количественно.

В табл. 13 систематизированы органические реагенты, рекомендованные для весового определения бериллия.

Пржевальским и Моисеевой [311] исследован ряд соединений бериллия с  $\beta$ -дикетонами, производными ацетилацетона, и показано, что некоторые из них могут служить весовыми формами при определении бериллия.

Для весового определения бериллия рекомендованы 2,2-диметилгександион-3,5 и 3-ацетилгексанон-2 [366]. Осадки  $\beta$ -дикетонатов бериллия кристаллические, хорошо фильтруются и высушиваются при 50—55° С, негигроскопичны, устойчивы в обычных условиях. Вместе с тем, сами  $\beta$ -дикетоны довольно хорошо растворимы в воде и обладают значительной степенью энолизации (30—60%), что обеспечивает достаточно быстрое протекание реакции. Избыток реагента не мешает определению. О синтезе  $\beta$ -дикетонатов см. работу [311].

Магний осаждается при  $\text{pH} > 9$  и не мешает определению 0,1—3,0 мг Ве, если его содержание не превышает 100 мг.

Методы определения с 2,2-диметилгександионом-3,5 и 3-ацетилгексанон-2 могут быть использованы для 0,1—3,0 мг бериллия.

Ошибка определения  $\pm 0,1$ —1%.

К насыщенному раствору 2,2-диметилгександиона-3,5 (10—15 мл на каждый миллиграмм бериллия) прибавляют пиридин до  $\text{pH}$  5,5—6 и 0,2—3 мл избытка. Вводят анализируемый раствор, содержащий 0,1—1,0 мг Ве/100 мл. Через 5—10 сек. образуется мелкокристаллический осадок дикетоната бериллия. Его отфильтровывают через стеклянный тигель № 4, промывают 4—5 раз водой и сушат до постоянного веса при 50—55° С.

При определении бериллия с 3-ацетилгексанон-2 вместо пиридина можно использовать аммиак.

*Бензоилацетон* [366а] осаждает бериллий из растворов с  $\text{pH}$  8,8—10,5 в присутствии карбоната аммония (табл. 13). Бензоилацетонат бериллия термически устойчив до 140° С [366а].

К 50—100 мл анализируемого раствора, содержащего 0,5—15 мг бериллия, прибавляют 2—3 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , комплексон III (если присутствуют мешающие элементы), несколько капель спиртового раствора фенолфталеина и аммиак до розовой окраски раствора. Постепенно прибавляют 3 мл 3%-ного раствора бензоилацетона в ацетоне. Раствор с осадком выдерживают в течение 10 мин. при 90—100° С. Затем его охлаждают, отфильтровывают, осадок промывают водой, высушивают при 110—120° С и взвешивают.

*Ацетоацетанилид* и производные ацетилацетона (см. табл. 13) осаждают бериллий при  $\text{pH}$  5,5—8 [367]. Осадок бериллий-ацетоацетанилида получается в плотной кристаллической форме и сохраняет постоянный состав при нагревании до 120° С. Однако он заметно растворяется в горячей воде.

Ошибка определения 1—3%.

*Купферон* осаждает бериллий в виде белого кристаллического осадка при  $\text{pH}$  4,6—6,8, слабо растворимого в горячей воде [369]. Это соединение устойчиво до 185° С и может быть использовано в качестве весовой формы. Возможно также взвешивать бериллий в виде окиси после прокаливании купфероната. Недостатки метода: осадок купфероната бериллия при нагревании растворим, сам реагент чувствителен к воздействию света

## Органические соединения бериллия в весовом анализе

Реагент	Весовая форма	Температура высушивания, °С	Условия осаждения	Определяемые концентрации, мг	Ошибка определения, %	Мешающие элементы	Литература
2,2-Диметилгександион-3,5	$\text{Be}[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2]_2$		pH 5,5—6 (устанавливают пиридином); в присутствии комплексона III pH 7—8	0,1—3,0	0,1—1	Все сопутствующие элементы	[311, 366]
3-Ацетилгексанон-2	$\text{Be}[\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COCH}_3]_2$	50—55	То же	0,1—3,0	0,1—1	Mg до 100 мг не мешает	[311, 366]
Бензоилацетон	$\text{Be}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2$	120	pH 8,8—10,5 [в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ]	3—15	0,5	Cu, Ni, Mg, Ca, Mn, Fe, Al	[366a]
Ацетоацетанилид	$\text{Be}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$	110	pH 5,5—8; в присутствии комплексона III pH 8	0,5—3	1—3 (осадок заметно растворим в горячей воде)	Fe, Al	[367]
2-Пиколил-фенилкетон	$\text{Be}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO})_2$	105—115	$\text{CH}_3\text{COONa}$	0,5—7	0,1—3	Al и др.	[367a]

Таблица 13 (окончание)

Реагент	Весовая форма	Температура высушивания, °С	Условия осаждения	Определяемые концентрации, мг	Ошибка определения, %	Мешающие элементы	Литература
2-Окси-1-нафтойный альдегид	$\text{Ve}(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2$	110	Из аммиачно-спиртового раствора 5-кратным избытком осадителя при 70° С	2—5	1—3	Al, Fe, Cu	[368]
Купферон	$\text{Ve}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2$ или $\text{VeO}$	—	pH 4,6—6,8; в присутствии комплексона III pH $\geq 5,8$	2—4	0,5	—	[369]
<i>n</i> -Бензоилфенил-гидроксиламин	$\text{Ve}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$ или $\text{VeO}$	110	pH 5,5—6,5; 50—60° С	0,5—2,8	0,3—2	—	[370]
8-Оксихинолин	$\text{Ve}_2\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	110	pH 8,0; 65° С				[371]
8-Оксихинальдин	$\text{Ve}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$	110	pH 7,8—9,2; 60—70° С, в присутствии тартратов	2—10	До 1	Al, Fe, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti, Zn и др.	[330, 332]
Коричнокислый аммоний	$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CHCOO}) \cdot \text{VeOH}$ [основная соль (110° С) или $\text{VeO}$ ]	110	pH 3,5—5,0 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	0,04—36	0,1—1 при определении 9—36 мг $\text{Ve}$	Al	[372, 372a]

и тепла, а также к кислороду воздуха, при нагревании избыток реагента осмолается.

Аналог купферона *n*-бензоилфенилгидроксиламин осаждает бериллий при рН 4,6—8,0. Осадок труднорастворим в воде, устойчив при нагревании и может быть использован в качестве весовой формы  $\text{Be}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_2$  после высушивания при 110°С [370, 373]. Его можно также прокалить до  $\text{BeO}$ .

0,5—2,8 мг Ве определяют с ошибкой  $\pm 0,3$ —2%.

Алюминий и железо осаждаются *n*-бензоилфенилгидроксиламином при рН 4,0, титан — при рН 1. В присутствии комплексона III при рН 5—6 вместе с бериллием осаждаются Ti, V, Nb, Mo, Sn, U, Al и Fe [373].

К 200 мл раствора соли бериллия, нагретого до 50—60°С, добавляют спиртовой раствор реагента (0,2—0,3 г в 10 мл этилового спирта) при постоянном перемешивании. Устанавливают величину рН 5,5—6,5 при помощи 3*N* раствора аммиака. Осадок нагревают в течение 15 мин. при 50—60°С и периодическом перемешивании, отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3, промывают водой, нагретой до 50—60°С, и высушивают при 110°С или прокаливают до окиси бериллия.

Бериллий образует при рН 8,0 основной оксихинолинат \* состава  $\text{Be}_2\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который может служить весовой формой для определения бериллия [371]. Чтобы получить осадок указанного состава, бериллий осаждают из анализируемого раствора аммиаком в виде гидроокиси и прибавляют затем раствор 8-оксихинолина. Через некоторое время после нагревания полученного раствора образуется желтый кристаллический осадок основного оксихинолината, который может быть обезвожен при 110°С.

Метильное производное 8-оксихинолина — 8-оксихинальдин — образует с бериллием труднорастворимое кристаллическое внутрикомплексное соединение состава  $\text{Be}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которое количественно осаждается в интервале рН 7,8—9,2. Это соединение хорошо фильтруется, промывается, устойчиво до 150°С. Высушивание при 110°С приводит к получению соединения точного состава  $\text{Be}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$ .

Реакции мешают Fe, Mg, Cu, Mn, Ni, Ag, Ti, Zn, Cd, Cr и Co. Алюминий в условиях осаждения бериллия образует гидроокись. Небольшие количества алюминия (до 0,5 мг) можно замаскировать тартратами.

Точность определения до 1%.

К раствору, содержащему 2—10 мг Ве и 1 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 50 мл, добавляют 2*N* раствор аммиака до рН  $\approx 9$  (по тимолсиней бумаге) и 2%-ный раствор 8-оксихинальдина в разбавленной уксусной кислоте до полного осаждения

\* Ранее считали, что 8-оксихинолин осаждает бериллий из растворов его солей в виде гидроокиси (рН 8,2—9,6) [374].

желтого осадка, а затем 20—30% избытка. Нагревают в течение 30 мин. (60° С), осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают несколько раз небольшими порциями раствора аммиака (1:100) и высушивают в течение 30 мин. при 110° С [332].

*Коричнокислый аммоний* [372, 372a] осаждает из слабокислых растворов солей бериллия основную соль  $C_6H_5CH = CH - COO - BeOH$ , нерастворимую в разбавленном горячем растворе осадителя, спирте и эфире. Образующаяся основная соль бериллия устойчива к нагреванию до 200° С. Однако осадок лучше прокалить до  $BeO$ , так как он сорбирует некоторое количество коричной кислоты при низких рН. Чтобы избежать захвата, рекомендуется при содержании от 5 до 100 мг бериллия осаждение производить при рН 4,9—5,0. Меньшие количества бериллия можно осаждать и в более кислой области (рН 3,5—4,0). В последнем случае осадок отстаивается около 4 час. Сульфаты препятствуют полноте осаждения вследствие образования основных сульфатов.

Растворимость осадка заметно повышается в кислых растворах, поэтому осаждение удобнее проводить при рН 3,5—4,0. В этих условиях получается хорошо фильтрующийся осадок [372a]. Интервал определяемых концентраций 0,1—100 мг  $BeO$ . При содержании < 0,5 мг бериллия осадок образуется медленно в мелкокристаллической форме, затрудняющей фильтрацию.

К 90 мл раствора прибавляют около 5 г  $NH_4Cl$ , нейтрализуют раствор аммиаком до появления слабой муты, которую устраняют прибавлением трех капель  $HCl$ . Раствор нагревают до кипения и осаждают бериллий, прибавляя по каплям 20 мл 5%-ного раствора (по коричной кислоте) коричнокислого аммония (сначала 50 капель в 1 мин., после выпадения осадка — до 70 капель в 1 мин.). Снова доводят раствор с осадком до кипения и выдерживают его на водяной бане в течение 1 часа, периодически перемешивая. Осадок отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают разбавленным раствором коричнокислого аммония (20 мл реагента и 280 мл горячей воды). Озоляют осадок в платиновом тигле и прокалывают до  $BeO$ .

В присутствии сульфатов осаждение следует проводить при рН 5,0.

Осадок основной соли фильтруют через стеклянный фильтр (при содержании бериллия 0,1—0,2 мг необходимо брать очень плотные фильтры), промывают раствором реагента, затем несколько раз этанолом, сушат при 110° С. Фактор пересчета  $C_6H_5CH = CH - COO - BeOH$  на  $BeO$  равен 0,1455 [372a].

Ошибка определения 24—100 мг  $BeO$  составляет 0,1—1%.

При рН 5,6—6,5 [372] получается осадок нестехиометрического состава, поэтому определение возможно только в виде окиси после прокалывания осадка [372].

## ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ

Объемные методы определения бериллия основаны главным образом на гидролитических реакциях его солей. Выделяющаяся в результате гидролиза кислота может быть оттитрована щелочью [375—378] или определена иодометрически [379—383]. Гидролитические объемные методы обладают невысокой точностью. Это связано с образованием нестехиометрических продуктов гидролиза (основных солей) и медленным достижением равновесия. Кроме того, эти методы применимы только к чистым растворам солей бериллия и могут быть использованы лишь в тех случаях, где точность анализа не является главным требованием, например при контроле продуктов производства и т. п. Избирательность и точность гидролитических методов можно повысить путем растворения получающейся при гидролизе гидроокиси бериллия в избытке фторида щелочного металла; при этом образуются малодиссоциированные фторобериллаты и эквивалентное количество щелочи [173, 384]. Получили распространение различные варианты электрохимического определения бериллия, основанные на реакциях его с фтор-ионами (см. ниже).

Более перспективны титриметрические методы, в которых используется образование прочных комплексных соединений бериллия стехиометрического состава. В качестве таких титрантов предложены салициловая и сульфосалициловая кислоты [385, 385a]. Конечная точка при титровании может быть установлена при помощи цветных реагентов (арсеназо, альберона и др.).

Комплексометрические методы, по-видимому, могут обеспечить высокую точность определения бериллия.

Косвенные методы объемного определения бериллия основаны на осаждении труднорастворимых соединений бериллия.

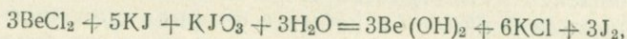
### Гидролитические методы

Прямое титрование бериллия щелочью [375] производят в горячем растворе с фенолфталеином в качестве индикатора. Метод дает заниженные результаты. Так, Блейер и Морман [375] при определении 18—120 мг бериллия получали в среднем на 1,1% бериллия меньше теоретического. Кроме того, при определении бериллия в растворах сульфатов в результате гидролиза образуются основные соли переменного состава, которые практически не удается перевести в гидроокись. Поэтому Бриттон [376] рекомендует переводить сульфат в хлорид, вводя в раствор избыток хлорида бария. Раствор хлорида затем нагревают до кипения, и выделяющуюся кислоту оттитровывают щелочью. Метод применим до содержания  $Be \approx 2$  мг в 100 мл раствора. Определению мешают все катионы, кроме щелочных и щелочноземельных. Мешают также ионы аммония при титровании

с фенолфталеином. В присутствии фторидов метод непригоден. Для устранения влияния фтора предлагают осаждать его из нейтральных растворов в виде фторида кальция нейтральным раствором хлорида кальция [377]. Метод был использован для аналитического контроля при извлечении бериллия из руд фторидным способом. Точных результатов метод не дает. Черников и Гульдина [378] применили этот метод для анализа кислых растворов в присутствии фторосиликата.

Хорошие результаты получаются при титровании горячих нейтральных растворов сульфата бериллия раствором гидроксида бария по фенолфталеину [173].

В различных вариантах объемного определения бериллия с ацидиметрическим окончанием используется титрование иода, выделяющегося в результате реакции



раствором тиосульфата.

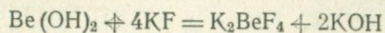
Первоначальные варианты метода [379, 380] были модифицированы с целью повышения точности, которая зависит в данном случае от того, насколько полно протекает гидролиз бериллиевых солей.

Эванс [381] предложил предварительно осаждать гидроокись бериллия избытком аммиака и растворять ее после отделения и промывания в определенном количестве кислоты, взятой в избытке, который может быть определен иодометрически. Метод весьма трудоемок, так как требует отделения гидроокиси бериллия. Сусеела [382] считает, что гидролиз сульфата бериллия смесью  $\text{KJ} - \text{KJ}\text{O}_3$  протекает полностью в присутствии избытка тиосульфата, если реакцию проводить при  $50-60^\circ\text{C}$  в течение 4—5 час. При этой температуре разложения тиосульфата не наблюдалось. Метод использовали для определения 4—35 мг  $\text{BeO}$ .

Ошибка определения  $< 1\%$ .

Новоселова и Воробьева [383] определяли бериллий в растворах фторобериллатов путем нагревания исследуемого раствора (9—18 мг  $\text{Be}$ ) в присутствии  $\text{CaCl}_2$  и избытка  $\text{KJ}$  и  $\text{KJ}\text{O}_3$  в течение 2 час.; выделяющийся иод отгоняли в 5%-ный раствор иодида калия.

Реакцию гидролиза солей бериллия можно ускорить путем перевода последнего в устойчивый фторидный комплекс. Для этого гидроокись бериллия, полученную осаждением из растворов, растворяют во фториде калия. Выделяющуюся в результате реакции



щелочь можно определить ацидиметрически. При этом осаждение гидроокиси следует производить определенным количеством

титрованного раствора щелочи при рН 8,5. Хотя избирательность метода повышается, точность все же недостаточна — реакция не протекает стехиометрически из-за образования основных солей и требует поэтому соблюдения целого ряда условий. Одно из них — медленное титрование (для установления равновесия). Нормальность кислоты, которая используется для титрования щелочи, устанавливают при помощи стандартного раствора сульфата бериллия, в котором содержание бериллия определено весовым методом. Применение кислотно-основных индикаторов для установления необходимой величины рН вместо рН-метра, как указывают Смит и Флоренс [388], сильно снижает точность определений. Мешают Al, Zr, Hf, редкоземельные и другие элементы (см. также потенциометрическое определение бериллия).

### Определение бериллия с салицилатами и сульфосалицилатами [385, 385a]

Образование устойчивых салицилата и сульфосалицилата бериллия протекает по стехиометрической реакции. Мешающие элементы можно замаскировать комплексом III.

К 50 мл анализируемого раствора добавляют 0,5 мл 0,2 М раствора комплексона III, 6 капель 0,1%-ного водного раствора альберона или кислотного хромснего К. Раствор нагревают до 70—80° С, устанавливают рН 9—10 добавлением 10 мл аммиачного буферного раствора и титруют 0,1—0,3 М раствором салицилата или сульфосалицилата натрия до перехода красно-фиолетовой окраски в желтую. Определению мешают медь и алюминий в 80-кратном избытке [385].

Ошибка определения 1—5 мг бериллия  $< \pm 5\%$ .

Предложен метод фотометрического титрования бериллия сульфосалицилатом натрия [385a]. Конечную точку определяют при титровании избытка сульфосалициловой кислоты раствором сульфата бериллия с использованием фотометрического титратора. В качестве индикатора применен арсеназо. Оптимальная величина рН 10,6. Интервал определяемых концентраций 0,05—15 мг.

Ошибка определения 0,13—0,37 отн. %.

Для устранения мешающего влияния посторонних элементов применяют комплексон III и 1,2-диаминциклогексантетрауксусную кислоту. Чтобы предотвратить осаждение бериллия в конечной точке, добавляют цитрат натрия. Перед титрованием следует определить рН анализируемых растворов бериллия путем титрования отдельной пробы 1 М раствором NaOH до щелочной реакции по тимоловому синему (рН 2,5—3,0). Кроме того, перед титрованием к анализируемому раствору прибавляют установленное количество 1 М раствора NaOH и избыток, равный 1,0 мл (в расчете на выделяющуюся в результате реакции бериллия с сульфосалицилатом кислоту). В качестве буфера рекомендован

пиперидин — солянокислый пиперидин (рН 10,6, 3 М раствор). Объем раствора перед титрованием должен быть равен 25 мл.

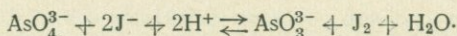
В присутствии маскирующих агентов определению мешают U (VI), Ti, Cr (III). Метод может быть использован для анализа руд, окиси бериллия, металлического бериллия.

К раствору, содержащему <4,0 мг Ве, добавляют 2,0 мл 5%-ного раствора 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислоты, 2,0 мл 3%-ного раствора дигидрата цитрата натрия, 5 мл 0,2%-ного раствора сульфосалицилата натрия, 5 мл буферного раствора, определенное количество 1 М раствора NaOH и 1 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I. Разбавляют смесь до 25 мл и медленно титруют раствором сульфата бериллия, прибавляя его небольшими порциями (по 0,01 мл).

### Косвенные методы

Эти методы основаны на образовании малорастворимых соединений бериллия стехиометрического состава.

Одним из лучших методов следует считать арсенатный [386, 387]. Метод заключается в осаждении двойного арсената бериллия и аммония; после фильтрования и растворения промытого осадка в соляной кислоте восстанавливают арсенат иодидом калия и титруют выделившийся иод:



Арсенат бериллия и аммония стехиометрического состава получается при действии определенного избытка двузамещенного арсената аммония, если кислотность раствора строго установлена. Выделяющийся аморфный осадок становится кристаллическим при старении (лучше при нагревании при определенном значении рН).

К раствору хлорида, нитрата или сульфата бериллия, содержащего 0,01—0,02 г Ве в 250 мл, добавляют 5—10 г нитрата или хлорида аммония и 5 г двузамещенного арсената аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$ . Устанавливают величину рН 4,2—4,5 добавлением 6 N  $\text{HNO}_3$ . Далее 1,5 N раствором аммиака повышают рН до 6,5 и прибавляют 2—3 мл избытка. Через 30 мин. снова добавляют 4 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ , оставляют еще на несколько часов, поддерживая рН > 6,5. Осадок фильтруют, промывают и растворяют в 38 мл конц. HCl, затем добавляют 5 г KJ, разбавляют водой и титруют выделившийся иод 0,1 N раствором тиосульфата.

Метод был проверен Горюшиной и Арчаковой [387], которые рекомендуют осажать  $\text{NH}_4\text{BeAsO}_4$  из ацетатной буферной среды (рН  $\approx$  5,2). Буферный раствор (20 мл 15%-ного  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) прибавляют к 60—70 мл раствора соли бериллия после добавления  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$  и нейтрализации его аммиаком до появления исчезающей муты. Раствор с осадком кипятят в течение 2—3 мин., а затем выдерживают на водяной бане в течение 10—15 мин. для перехода осадка в кристаллическую форму. Присутствие комплексона III не влияет на полноту осаждения арсената бериллия. Метод пригоден поэтому для определения бериллия в присутствии мешающих элементов (см. гл. V). Авторы рекомендуют растворять осадок в HCl (1:3) и в этих же условиях титровать иод, выделившийся после добавления KJ. В этом случае более отчетливо выражена точка эквивалентности. Титрование должно осущестляться медленно, чтобы тиосульфат не разлагался.

Ошибка определения 1,5—2%.

Осаждение в виде фениларсоната [95]. Фениларсонат бериллия  $C_6H_5ONNO_2AsO_3Be$  количественно осаждается в виде желтого осадка из раствора с рН 5,5—6,0 при действии моносодиевой соли 4-окси-5-нитрофениларсоновой кислоты и нерастворим в избытке осадителя. Осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в кипящей 2*N* HCl. После бромирования фениларсоната определение заканчивают броматметрическим путем (4-окси-5-нитрофениларсоновая кислота бромруется до дибромпроизводного). Не мешают определению щелочноземельные металлы. Алюминий (Be : Al = 1 : 1) можно маскировать тартратами. Ошибка определения < 1% (при содержании 2—15 мг Be).

Осаждение бериллия в виде двойного фосфата с аммонием [389]. Двойной фосфат бериллия и аммония осаждают  $(NH_4)_2HPO_4$ , эквивалентное количество фосфата после отделения и растворения осадка титруют стандартным раствором висмутилперхлората.

Ошибка определения 7—9 мг Be до 1,2%.

К раствору бериллия добавляют 10 мл 20%-ного раствора  $(NH_4)_2HPO_4$ , сохраняя концентрацию фосфата в растворе равной 1% при рН 5—5,5 (индикатор бромкрезол зеленый в конечном объеме ~200 мл). Кислые растворы солей бериллия нейтрализуют сначала в присутствии фосфата аммония разбавленным раствором аммиака до обесцвечивания индикатора и после добавления нескольких капель разбавленной HCl вводят 2*N* раствор ацетата аммония до голубой окраски (при конечном объеме 200 мл — 25 мл раствора ацетата аммония). Нагревают раствор с осадком на водяной бане в течение 30 мин., затем фильтруют и тщательно промывают до удаления избытка фосфата 2%-ным раствором  $NH_4NO_3$  с рН ~ 5, установленным при помощи  $CH_3COONH_4$  по бромкрезолу зеленому. Осадок растворяют в 15 мл 6%-ной  $HClO_4$ . 100 мл полученного раствора титруют ~0,05*M* раствором висмутилперхлората [24 г  $Bi(NO_3)_3$  обрабатывают 6 мл 60%-ной  $HClO_4$ , остаток растворяют в воде, затем раствор разбавляют до 1 л]. При рН 1,8 висмутилперхлорат реагирует с  $PO_4^{3-}$  с образованием  $BiPO_4$ . Конец реакции определяют по желтому окрашиванию хлороформного раствора диаллилдитиокарбамидгидразина в качестве индикатора.

Другой вариант объемного метода с предварительным осаждением двойного фосфата бериллия и аммония заключается в растворении его в азотной кислоте и осаждении фосфата в виде фосфоромолибдата. В фосфоромолибдате содержание фосфора определяют алкалометрически [390].

Косвенный комплексометрический метод определения бериллия. Бериллий осаждают в виде комплекса основного карбоната с гексаминкобальтом (стр. 52) После растворения осадка кобальт определяют титрованием комплексоном III с мурексидом в присутствии яблочной кислоты, чтобы предотвратить осаждение гидроокиси бериллия. Al, Fe и Mg маскируются комплексоном III.

Ошибка определения 0,6—1,4% [391].

К слабокислomu раствору 10 мл соли бериллия, содержащему 0,7—3,50 мг бериллия, добавляют 1,5—2,0 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и перемешивают до полного растворения осадка основного карбоната. К прозрачному раствору комплексного карбоната бериллия добавляют при перемешивании 2 мл насыщенного раствора гексаминкобальтихлорида. Перемешивают раствор с осадком при помощи магнитной мешалки в течение 3 час. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают 2—3 раза (по 2—3 мл) 0,2%-ным раствором  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , смесью 60 мл этилового спирта и 40 мл воды с содержанием 2—3 капель раствора  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и абсолютным этиловым спиртом. Затем осадок растворяют в небольшом количестве 0,1 N HCl. Для разложения комплекса кобальта с аммиаком добавляют 1 г NaOH и осторожно кипятят. Раствор подкисляют соляной кислотой и нагревают до кипения для растворения осадка. При этом Co (III) переходит в Co (II). После охлаждения к раствору добавляют 2 мл 5%-ного раствора яблочной кислоты и нейтрализуют раствором аммиака (1:1). После добавления 0,2 г мурексида в качестве индикатора титруют кобальт 0,01 M раствором комплексона III до максимальной фиолетовой окраски индикатора.

1 мл 0,01 M раствора комплексона III эквивалентен 0,1803 мг Ве.  
См. также [391a].

Броматометрическое определение бериллия с ацетоацетанилидом [392]\*. Бериллий осаждают в виде комплексного соединения с ацетоацетанилидом, образующего с бромом дибромпроизводное. Содержание бериллия определяют по количеству поглощенного брома (избыток бромид-бромата оттитровывают раствором тиосульфата). Одна молекула ацетоацетанилида  $\text{CH}_3\text{COCHBrCONHC}_6\text{H}_4\text{Br}$  эквивалентна двум атомам брома.

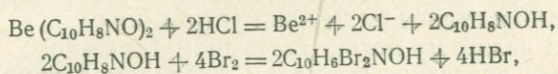
Метод позволяет определять от 2 до 3 мг Ве с ошибкой 0,7—2,8%. Fe и Al маскируют комплексом III. Осаждение Ве в этом случае производят при pH 8,0. Ошибка определения Ве в присутствии Al и Fe ~ 1,5%. Метод применен к анализу берилла.

К анализируемой пробе добавляют требуемое количество раствора ацетоацетанилида. Раствор разбавляют до 150 мл, нагревают до 50—60° C и осаждают бериллий при pH 5,5—8,0 1 N раствором аммиака. Смесь охлаждают до 20° C, осадок отфильтровывают и промывают водой. Затем осадок растворяют в 10—15 мл 6 N HCl и фильтр промывают горячей водой. Раствор и промывные воды собирают в колбу с притертой пробкой и охлаждают до температуры <20° C. Затем добавляют отмеренное количество смеси бромид-бромата (~2,784 г бромата калия, высушенного в течение нескольких часов при 120° C, растворяют в воде, содержащей 10 г KBr, и раствор разбавляют до 1 л) с таким расчетом, чтобы оставался избыток брома после поглощения ацетоацетанилидом из бериллиевого комплекса. Спустя 5 мин. после прибавления смеси вносят в колбу 2 г KJ, растворенного в воде, и титруют 0,1 N раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с крахмалом в качестве индикатора. 1 мл 1 N раствора бромата (или тиосульфата) соответствует 0,002253 г Ве.

Определение бериллия с 8-оксихинолином и 8-оксихинальдином. Бериллий осаждают 8-оксихинолином, вероятно, в виде основного оксихинолината  $\text{Be}_2\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при pH  $8,0 \pm 0,2$  (см. стр. 57). Определение заканчивают броматометрически [371].

\* См. также стр. 57.

Аналогично определяют бериллий с 8-оксихинальдином [332]. Осажденный 8-оксихинальдинат бериллия (стр. 57) также растворяют в соляной кислоте и бромруют освобожденный 8-оксихинальдин избытком бромид-броматной смеси. Бромирование протекает количественно с образованием 5,7-дибромо-8-оксихинальдина:



т. е. один атом бериллия эквивалентен четырем атомам брома. Избыток бромата титруют раствором тиосульфата натрия.

Определению мешают Fe, Mn, Mg, Ni, Ag, Ti, Zn, Cu и др. Алюминий (до 0,5 мг) маскируется тартратом; большие количества алюминия осаждаются при действии 8-оксихинальдина.

Метод пригоден для определения 2—10 мг бериллия; относительная ошибка  $\pm 0,5$ —3%.

Оксихинальдинат бериллия осаждают, фильтруют и промывают, затем растворяют в горячей 6 N HCl и переносят раствор в колбу с притертой пробкой. К раствору добавляют несколько капель 0,1%-ного раствора метилового красного и титруют при постоянном перемешивании раствором бромид-бромата до появления желтой окраски. Затем добавляют несколько миллилитров избытка этого раствора, закрывают колбу пробкой и оставляют на несколько минут. Добавляют 1 г KJ и титруют 0,1 N раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с индикатором крахмалом (1 мл 0,1 N раствора KBr —  $\text{KBrO}_3$  соответствует 0,1127 мг Ве).

### Электрохимические методы

Часто используются методы, основанные на образовании малодиссоциированных фторидных комплексов бериллия.

Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование бериллия. Метод потенциометрического титрования растворов солей бериллия фторидом натрия предложен Тараян [419]. Индикаторным электродом служит платина, электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. В эквивалентной точке после образования фторбериллата натрия  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  изменяется окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Вследствие резкого понижения кислотности раствора при титровании хлорида бериллия фторидом натрия, последнее следует производить при pH 2,5 (но не ниже pH 2, так как при этом разлагается фторидный комплекс железа). Лучше использовать водно-спиртовой раствор, насыщенный хлоридом натрия, при пропускании  $\text{CO}_2$ . Алюминий мешает титрованию, магний может присутствовать.

Область определяемых концентраций 0,005—0,1 г ВеО. Результаты определения часто плохо воспроизводятся из-за того, что расход фторида натрия сильно зависит от pH среды.

На том же принципе основан метод амперометрического титрования, предложенный Усатенко и Беклешовой [420]. При полном образовании  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  в результате титрования растворов

солей бериллия фторидом натрия исчезает диффузионный ток индикаторной системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (ионы  $\text{Fe}^{3+}$  связываются во фторидный комплекс при наличии избытка ионов фтора в растворе). В работе использован вращающийся платиновый электрод, электродом сравнения служит нормальный каломельный электрод. рН раствора в начале титрования должно быть 2,1—2,3. Алюминий и сульфаты мешают титрованию.

Лучшим является метод потенциометрического титрования разбавленных растворов бериллия фторидом натрия по некомпенсационной схеме [421]. В основе метода — образование фторида бериллия  $\text{BeF}_2$ . Установка для некомпенсационного метода включает электродную пару алюминий — нихром. Алюминиевый электрод (проволока диаметром 1,5 мм) служит индикаторным по отношению к ионам фтора, нихром — электродом сравнения. Индикаторным прибором является стрелочный гальванометр на 12—17 мв с сопротивлением не более 300 ом (или микроамперметр со шкалой на 50—100 мка). Внешнее сопротивление — 3000—5000 ом. Электроды погружают на глубину 1—1,5 см в раствор на расстоянии 1 см от стенок сосуда. Раствор перемешивают мешалкой со скоростью 160 об/мин. Титрование проводят в ацетатном буферном растворе (рН 3,8—5,0 по бромфенолсинему) в присутствии хлорида натрия. Точку эквивалентности находят графически или по первому резкому постоянному отклонению стрелки гальванометра.

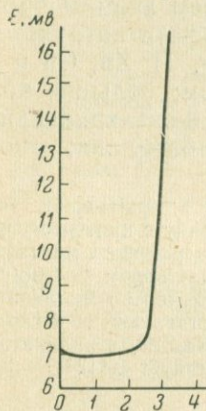


Рис. 2. Кривая электрометрического титрования хлорида бериллия раствором фторида аммония

В указанном интервале рН расход фторида на титрование постоянный и соответствует образованию  $\text{BeF}_2$ . Кривая электрометрического титрования хлорида бериллия 0,24 N раствором фторида аммония представлена на рис. 2. Интервал определяемых концентраций — 1—5 мг Ве.

Относительная ошибка 1—1,5%.

Титрованию бериллия не мешают магний, цинк, хром, марганец, молибден, уран, кобальт, двухвалентное железо, фосфаты, хлориды, бораты. Кальций и барий в количестве до 40—50 мг также не мешают титрованию. Мешают Al, Fe (III), Th, Zr, Ti, Cu. Влияние железа можно устранить при восстановлении его цинком, алюминия — добавлением щавелевой кислоты, циркония, а также кальция и бария при содержании их в анализируемом растворе до 100 мг — комплексобразованием с комплексом III.

Метод применим для анализа руд, минералов и сплавов [422]. Электрометрическое титрование растворов солей бериллия щелочью ненадежно, так как при гидролизе образуются основные соли переменного состава.

При потенциометрическом титровании растворов сульфата скачок потенциала наблюдается значительно раньше, чем добавлено эквивалентное количество щелочи [30].

Кондуктометрическое титрование бериллия щелочью приводит по той же причине к большим ошибкам [423, 424]. Кроме того, высокое содержание электролитов очень мешает титрованию.

Точность гидролитических методов несколько увеличивается при так называемом эмпирическом титровании. По этому способу гидроокись бериллия осаждают при рН 8,5 и полученную гидроокись бериллия переводят во фторид при помощи фторида натрия. Количество выделяющейся по реакции щелочи эквивалентно количеству бериллия в анализируемом растворе и может быть определено потенциометрическим титрованием [425]. Титр кислоты устанавливают по растворам бериллия с известным содержанием путем титрования щелочи, образовавшейся после осаждения  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и обработки ее фторидом натрия. Необходимо раствор титровать медленно, тогда основные соли более полно переходят в гидроокись. В противном случае образуются продукты нестехиометрического состава. В присутствии алюминия необходимо вводить поправку на его содержание. Определению мешают редкоземельные элементы, Zr, U, Th и др.

Кислый раствор сульфата бериллия, содержащий 0,2 г Be в 300 мл, нейтрализуют 50%-ным раствором NaOH до образования не исчезающего осадка. Затем добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) до исчезновения розовой окраски фенолфталеина. Устанавливают рН 8,5 при помощи 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 N раствора NaOH. Добавляют 15 г NaF, хорошо перемешивают и титруют 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со скоростью 15 мл/мин, пока величина рН вновь не установится равной ~8,5, затем титруют по каплям до получения раствора, рН которого будет точно соответствовать 8,5.

Определение щелочи, выделяющейся при растворении гидроокиси бериллия во фториде натрия, возможно также методом высокочастотного титрования [426].

Ошибка определения 5,0—190 мкг бериллия < 0,8%.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Фотометрические методы широко применяются при определении микроколичеств бериллия. Преимуществом этих методов является простота и быстрота выполняемых операций. Хотя по чувствительности фотометрические методы уступают методу спектрального анализа, но зато не требуют специальной аппа-

## Сравнительная характеристика некоторых

Реагент	Чувствительность *	pH устойчивости окраски	Скорость развития окраски, мин.
Бериллон II . . . . .	0,46	6,9—7,4	5
Бериллон III . . . . .	2,8	5,6—8,3	5
Бериллон IV . . . . .	2,8	6,0—7,9	5
Альберон . . . . .	1,0	4,9—5,5	—
Азофуксин . . . . .	0,01	4,1—5,2	—

\* Значения оптической плотности, соответствующей концентрации 1 мкг Be/мл.

\*\* По Кузнецову определяется количеством молекул лиганда на 1 атом бериллия, которое нужно иметь в растворе для того, чтобы концентрация свободных ионов бериллия была равна определенной величине, оцениваемой по цветной реакции [393].

ратуры и обеспечивают в большинстве случаев более высокую точность. Фотометрические методы, как и другие химические и физико-химические методы, не избирательны, поэтому большое значение при выборе реагентов для фотометрии имеет использование маскирующих средств.

В фотометрии применяются многие цветные реагенты, а также реагенты (ацетилацетон, салициловая и сульфосалициловая кислоты), образующие с бериллием соединения, интенсивно поглощающие в ультрафиолетовой области.

Для повышения избирательности цветных реакций с бериллием используется маскирующее действие комплексона III, тартратов, цианидов, образующих бесцветные комплексные соединения с мешающими элементами.

Кузнецовым [228, 278] синтезированы и изучены азокрасители, дающие с бериллием цветные реакции. Производные хромотроповой кислоты (арсеназо, бериллон II, Н-резорцин, торон) обладают высокой чувствительностью и образуют с бериллием устойчивые соединения. 8-Оксинафталин-3,6-дисульфокислота- $\langle 1\text{-азо-1} \rangle$ -2-окси-4-диэтиламинобензол (бериллон III) и бензол-2-арсоновая кислота- $\langle 1\text{-азо-2} \rangle$ -1-оксинафталин-6-иминодиуксусная кислота (бериллон IV) рассматриваются как особенно пригодные для фотометрического определения бериллия [278]. Сравнение свойств ряда реагентов показало (табл. 14), что бериллон III и бериллон IV по чувствительности и другим показателям превосходят бериллон II (возможность работы в широком

## реагентов на бериллий [278]

Относительная прочность комплекса **		Be : Al			
		без маскировки		в присутствии комплекса III	
при pH начала развития окраски	при pH конца развития окраски	при pH начала развития окраски	при pH конца развития окраски	при pH начала развития окраски	при pH конца развития окраски
13,7	3,4	1 : 0,42	1 : 25	1 : 0,81	1 : 4
60	2800	1 : 0,1	1 : 1,2	1 : 1,1	1 : 290
52	420	1 : 1	1 : 4	1 : 4,7	1 : 18
10	36	1 : 1,7 · 10 <sup>-2</sup>	—	1 : 2,3 · 10 <sup>-2</sup>	—
8,0	0,85	1 : 9 · 10 <sup>-3</sup>	1 : 8 · 10 <sup>-3</sup>	1 : 0,5	1 : 0,12

интервале pH, в котором устойчива окраска внутрикомплексных их соединений с бериллием, и особенно — в кислой или нейтральной среде) (рис. 3).

Представляет интерес, вероятно, и использование в фотометрии диазореагентов. Для определения бериллия предложен краситель — прочный сульфон *D* черный F [395]. При этом фториды, цитраты и салицилаты (в 10-кратном избытке) определению не мешают.

Помимо работ по синтезу новых реагентов, проводятся исследования, касающиеся более детального изучения уже известных реагентов [288, 289, 396], так как имеется недостаточно данных о константах диссоциации реагентов, об устойчивости их комплексов с бериллием, о составе образующихся соединений, влиянии различных факторов на интенсивность окраски и, особенно, возможности использования маскирующих средств.

Для повышения избирательности и чувствительности реагентов, помимо использования маскирующих средств, перспективно применение экстракционно-фотометрических методов опреде-

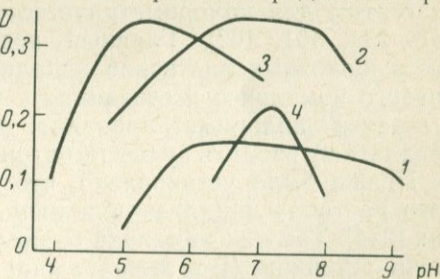


Рис. 3. Влияние pH на развитие окраски бериллиевых комплексов с некоторыми реагентами

1 — бериллон III; 2 — бериллон IV; 3 — альберон; 4 — бериллон II

ления бериллия. Такие методы основаны на экстракции бериллия в виде внутрикомплексного соединения и фотометрировании его в органическом слое. В качестве реагентов для экстракционно-фотометрических методов используют ацетилацетон [188, 394, 397—399], 8-оксихинальдин [332], 8-оксихинолин [327], которые образуют с бериллием нерастворимые в воде и растворимые в органических растворителях соединения.

Экстракционно-фотометрические методы могут, по-видимому, использоваться и в случае растворимых в воде внутрикомплексных соединений бериллия, например с реагентами, содержащими сульфогруппы (арсеназо и др.), при введении дополнительно в экстрагируемый раствор тяжелых гидрофобных органических катионов [400]. Эта возможность проверена на примере внутрикомплексных соединений бериллия с бензол-2-карбоновой кислотой-(1-азо-7)-8-окси-3-фенил-аминонафталин - 6-сульфо кислотой, бериллоном I, Н-резорцином, арсеназо I и др. Комплексы экстрагируются количественно в присутствии хлорида дифенилгуанидиния при рН 7 (растворитель — бутиловый или амилловый спирт).

### Определение бериллия с окрашенными реагентами

Долгое время *хинализарин* был почти единственным реагентом для колориметрического определения бериллия [229, 231—234, 401, 402]. Главный недостаток метода — неустойчивость щелочных растворов хинализарина и хинализарин-бериллиевого комплекса и связанная с этим невоспроизводимость результатов колориметрирования. Для стабилизации растворов предлагают вводить сульфид натрия [403].

Позже было установлено, что оптическая плотность щелочного раствора хинализарина падает с момента его приготовления [234]. Так как комплекс бериллия с хинализарином достаточно устойчив ( $\text{Be} : \text{хинализарин} = 1 : 1$ ,  $\log K_{\text{уст}} = 3,55$ ), проводить реакцию следует в присутствии большого избытка хинализарина. Однако как недостаток, так и избыток хинализарина приводит к большим ошибкам. Следовательно, фотометрическое определение бериллия при помощи хинализарина не вполне надежно.

Подобно хинализарину, мало устойчивы комплексы бериллия с другими полиоксихинонами — нафтазаринном, алканнином, хинизаринном, хинизаринсульфо кислотой и др. (см. табл. 8) [240—246]. Иногда рекомендуется вводить в анализируемый раствор стабилизирующие вещества, чтобы предупредить осаждение бериллиевого комплекса. Применение полиоксихинонов требует строгого контроля условий анализа; интенсивность окра-

ски чувствительна к изменению рН раствора. Устранение мешающего действия других катионов путем исследования маскирующих средств почти не изучено.

Чувствительность цветных реакций с этими реагентами составляет 0,1—10 мкг/мл.

**Бериллон II** — тетра-натриевая соль 8-оксинафталин-3,6 - дисульфокислота - <1-азо-2'>-1,8-

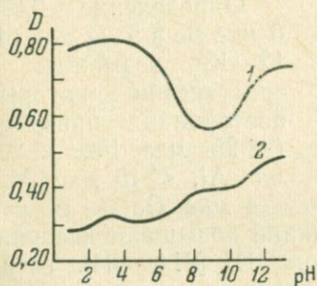


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора бериллона II ( $2,44 \cdot 10^{-5}$  моль/л) от величины рН

1 — 550 мμк; 2 — 600 мμк

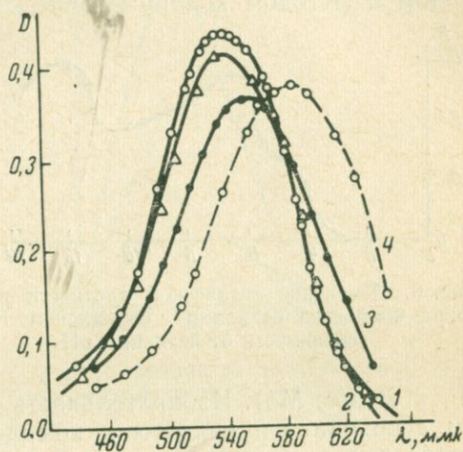


Рис. 5. Кривые оптической плотности 0,001%-ных водных растворов бериллона II (1—3) и его комплекса с бериллием (4)

1 — рН 6—7; 2 — рН 2—3; 3 — рН 12—13; 4 — рН 12—13

диоксинафталин-3',6'-дисульфокислоты (см. табл. 9) — один из лучших цветных реагентов для фотометрического определения бериллия [394]. Получается по реакции сочетания хромотроповой кислоты с диазо-Н-кислотой [263].

Водный раствор бериллона II имеет темно-красную окраску, которая при подщелачивании переходит в фиолетовую. рН перехода ~ 9,2—10,6. Изменение оптической плотности раствора бериллона II в зависимости от величины рН приведено на рис. 4. С бериллием образует окрашенное в синий цвет соединение (максимум светопоглощения находится при 600 мμк). На рис. 5 представлены спектры поглощения бериллона и его комплекса с бериллием, а на рис. 6 — зависимость интенсивности комплекса от величины рН раствора. Лучшим для определения бериллия является интервал рН 12—13, который устанавливается при помощи едкого натра. Чувствительность цветной реакции составляет 0,2 мкг Ве/5 мл.

Растворы реагента и его бериллиевого комплекса сравнительно устойчивы. Окраска, обусловленная образованием комплекса, развивается быстро и позволяет измерять поглощение через 5 мин. Проведение реакции в нейтральной среде (рН 6,9—

7,4) менее эффективно; в этих условиях необходим более строгий контроль рН. Чувствительность реакции при рН 7 меньше, чем в щелочной среде.

Бериллий с бериллоном II определяют фотометрическим методом и методом колориметрического титрования. Реакции бериллия с бериллоном

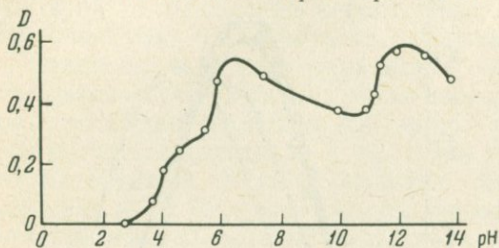


Рис. 6. Изменение оптической плотности раствора комплекса бериллия с бериллоном II в зависимости от величины рН

мешают многие элементы, в том числе Са, Mg, Fe, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Mo, Th и др.

Определение 0,5—6 мкг Ве в 5 мл при рН 12—13 возможно в присутствии некоторых посторонних примесей (< 25 мкг Fe, < 200 мкг Al, < 15 мкг Mg, < 4 мкг Са, < 10 мкг

Ni, < 20 мкг Мо). Избирательность реакции повышают введением аскорбиновой кислоты и комплексона III [214, 404]. Тогда определение бериллия можно производить в присутствии 500 мкг Ni, 500 мкг Co, 50 мкг Cu, 400 мкг Mg, 400 мкг Са. Влияние железа устраняют при помощи аскорбиновой кислоты.

К 3 мл анализируемого раствора, содержащего 0,5—6 мкг Ве, прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора комплексона III, 0,2 мл 10%-ного раствора NaOH, 0,5 мл 0,02%-ного водного раствора бериллона II и разбавляют до 5 мл водой. Фотометрируют через 5 мин. при 600 мкм. Раствором сравнения служит раствор реагента, содержащий те же количества едкого натра и комплексона III.

Средняя квадратичная ошибка одного определения бериллия (1—6 мкг/25 мл; рН 12,3; 2,5 мл 0,01%-ного раствора бериллона II,  $\lambda = 585—590$  мкм) колеблется от 14 до 26%. Точность метода  $20 \pm 3\%$  [404a].

По данным других авторов, измерять поглощение растворов следует в более высоковольтной области — 620 мкм [264] или 630 мкм [363a], так как чувствительность определения в этом случае больше. Кроме того, на чувствительности заметно сказывается порядок прибавления реагентов и количество бериллона II. Интенсивность окраски бериллонового комплекса через 30 мин. уменьшается на 3% [363a].

Арсеназо I — бензол-2-арсоновая-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфонокислота (табл. 9) получается сочетанием диазо-о-аминофениларсоновой кислоты. Водный раствор арсеназо I в щелочной среде имеет малиновую окраску, в кислой — фиолетовую. В кислой среде (рН 0—2) диссоциирует\* с от-

\* О константах диссоциации реагента см. работу [405].

щеплением ионов водорода арсоногруппы. Спектры поглощения раствора арсеназо I при различных рН даны на рис. 7. В присутствии бериллия имеет место значительный сдвиг максимума

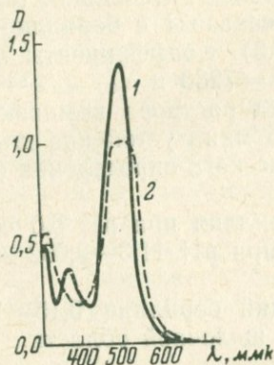


Рис. 7. Кривые оптической плотности  $2,4 \cdot 10^{-5}$  M раствора арсеназо I  
1 — рН 6,3; 2 — рН 10,36

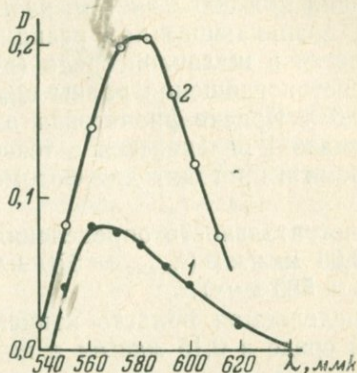


Рис. 8. Спектры поглощения комплекса бериллия с арсеназо I  
1 — рН 6,0; 2 — рН 11,3

полосы поглощения (рис. 8). Арсеназо I дает очень чувствительную реакцию с бериллием уже в кислой среде ( $0,02$  мкг Ве/мл). Влияние величины рН на светопоглощение бериллиевого комплекса с арсеназо I видно из рис. 9.

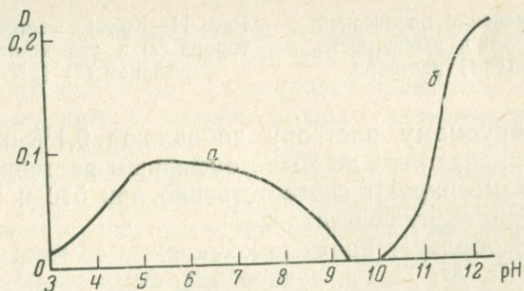


Рис. 9. Влияние величины рН на поглощение комплекса бериллия с арсеназо I  
а —  $\lambda = 570$  м.мк; б —  $\lambda = 580$  м.мк

Состав комплекса в области рН 5,3—5,8 соответствует отношению Ве : реагент = 1 : 1 [266].

При образовании комплекса происходит замещение одного атома водорода. Адсорбция комплекса анионообменной смолой подтверждает наличие у комплекса отрицательного заряда. Ма-

ксимум светопоглощения комплекса состава 1 : 1 находится при 560 мкк. По данным японских авторов [267], в щелочной области устойчив комплексный ион другого состава с максимумом поглощения при 580 мкк (см. рис. 8). Более интенсивное окрашивание, возникающее при реакции арсеназо I с бериллием, наблюдается в щелочной среде (рН 11,3). Коэффициенты молярного светопоглощения равны  $\varepsilon_{570 \text{ мкк}} = 7260$  и  $\varepsilon_{600 \text{ мкк}} = 11\,000$  [266, 267]. Красно-фиолетовая окраска раствора комплекса Ве с арсеназо I развивается в течение 5 мин., устойчива длительное время и пригодна для фотометрического определения бериллия.

Чувствительность определения бериллия при рН 6,0 составляет 0,03 мкг/мл ( $\lambda_{\text{макс}} = 570 \text{ мкк}$ ), при рН 11,3—0,002 мкг/мл ( $\lambda_{\text{макс}} = 580 \text{ мкк}$ ).

Определяемая область концентраций бериллия 0,15—1,00 в кислой среде и 0,15 мкг/мл и ниже в щелочной области.

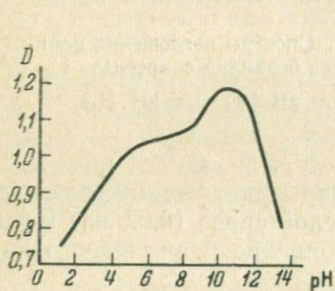


Рис. 10. Изменение оптической плотности торона в зависимости от величины рН раствора

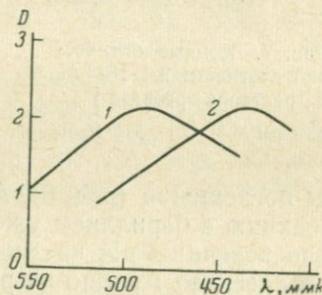


Рис. 11. Кривые светопоглощения торона (1) и его комплекса с бериллием (2) (рН 12,0)

К анализируемому раствору добавляют 0,1%-ный раствор арсеназо I и разбавляют до 25 мл буферным раствором с рН 6,0 или 11,3. Фотометрируют соответственно при 570 и 580 мкк по отношению к раствору реагента [267].

Арсеназо I образует прочные комплексы со многими элементами (U, Th, Zr, Al, Ti, Fe, редкоземельными элементами и др.). Для маскировки элементов, мешающих реакции с бериллием, применяют оксалаты, тартраты, цианиды и комплексон III [228].

Торон — бензол-2-арсоновая-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота. Зависимость оптической плотности раствора торона от величины рН представлена на рис. 10. Максимум оптической плотности соответствует рН 8,6. С бериллием реагирует в щелочной среде (начиная с рН  $\sim 9$ ). На рис. 11 приведены кривые светопоглощения раствора торона и его бериллиевого комплекса (рН 12,0).

Различие в интенсивности окраски комплекса и реагента максимально при pH 12,5. Адамович [269] считает, что в этих условиях взаимодействует с бериллием пятивалентный анион реагента ( $A^{5-}$ ) с образованием комплексного соединения, состав которого соответствует отношению Ве : торон = 2 : 3 ( $\log K_{уст} = 18,65$ ). По данным Атавале и др. [270], комплекс, образуемый бериллием с тороном при pH 12 имеет состав 1 : 1.

Чувствительность реакции бериллия с тороном меньше, чем с арсеназо I, и составляет 0,5 мкг/мл. Комплекс устойчив только в щелочной среде; кроме того, при проведении фотометрических исследований необходим строгий контроль pH, так как при pH 13 окраска комплекса исчезает. Таким образом, торон значительно уступает арсеназо I. Однако комплекс устойчив во времени, окраска его развивается быстро и реагент можно рекомендовать для фотометрических определений [271].

pH 12,4 устанавливают добавлением боратно-щелочного буфера, содержащего 7 мл 0,1 M раствора NaOH и 3 мл раствора бората (в 1 л боратного раствора содержится 100 мл 1 N раствора NaOH и 12,404 г  $H_3BO_3$ ).

Раствор для измерения готовят следующим образом. К 3 мл анализируемого раствора добавляют 4 мл буферной смеси и 3 мл ~0,04%-ного раствора торона. Фотометрируют при 480 мкм (зеленый светофильтр) по отношению к раствору, приготовленному смешиванием 7 мл буферной смеси и 3 мл раствора торона. Прямая пропорциональная зависимость между величиной пропускания и концентрацией бериллия сохраняется в пределах от  $0,5 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Точность определения  $\pm 5\%$ .

Определение возможно в присутствии 200-кратных количеств алюминия. Mn, Fe и Mg при pH 12,4 образуют осадки; определению мешают также Cu, Zn и другие элементы.

Метод применим к анализу медных, алюминиевых и других сплавов [270, 272, 273].

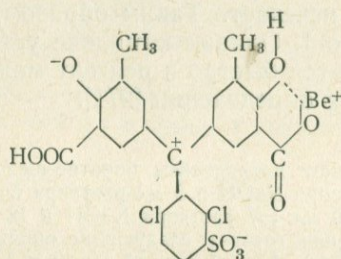
*Альберон и хромазуrol S.* Альберон — дихлорсульфодиметилноксифуксондикарбоновая кислота (см. табл. 10). Ее натриевая соль известна под названиями хромазуrol S или солохром бриллиантовый синий В. С бериллием дает чувствительную цветную реакцию (0,02 мкг Ве/мл), при этом желтая окраска водного раствора реагента переходит в сине-фиолетовую, приходящую к раствору бериллиевого комплекса.

Альберон и его соли хорошо растворимы в воде, и растворы их при хранении не меняются. Однако растворы реагента имеют интенсивную окраску. На рис. 12 приводятся кривые светопоглощения альберона, а также его комплекса с бериллием [298]. Максимум светопоглощения альберона при pH 1—3 сдвигается в пределах 470—500 мкм, при pH 4—7 — от 500 до 430 мкм и при pH 7—13 — от 430 до 600 мкм.

Вероятно, бериллий образует с альбероном несколько соединений:

pH	$\lambda$ , мк, образующегося соединения
3—5	570
6—8	540
9—13	490

Состав комплекса, устойчивого в области pH 3—5, соответствует отношению Be : альберон = 1 : 1. Незаряженная частица имеет, по-видимому, следующее строение:



Логарифм константы устойчивости комплекса 1 : 1 равен 5,22 [298a].

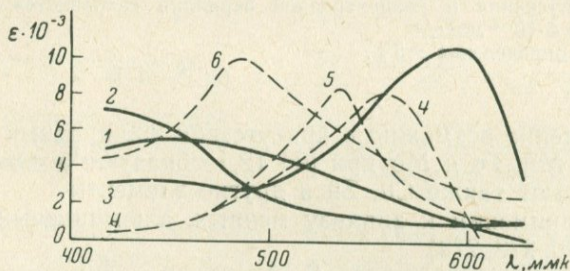


Рис. 12. Кривые светопоглощения растворов альберона (1—3) и его соединения с бериллием (4—6)

1, 4 — pH 4,96; 2, 5 — pH 6,88; 3, 6 — pH 12,26

Лучшими условиями фотометрического определения бериллия альбероном и его натриевой солью являются:  $\lambda = 570$  мк и pH 4,4—4,6 [2956, 297]. Окраска бериллиевого комплекса достигает наибольшей интенсивности при pH 5,0. Однако в присутствии комплексона III, вводимого в анализируемый раствор для устранения влияния Al, Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Cd, Mo, W и щелочноземельных элементов, рекомендуется [297] фотометрировать при pH 4,4—4,6, так как при pH > 4,8 комплексон III понижает чувствительность, заметно снижая интенсивность ок-

раски комплекса. Необходимая величина pH устанавливается при помощи ацетатного буферного раствора.

При введении в раствор 25 мкг комплекса III можно определить альбероном до 0,1 мкг Ве/мл в присутствии 1000-кратных количеств Al, Fe, Cu, Co, Ni [297]. Определению мешают лишь  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ .

Относительное стандартное отклонение  $\pm 0,4\%$  (для 25 мкг Ве) [2956].

Ацетаты несколько снижают интенсивность окраски комплекса [295]. Большая чувствительность достигается в пиридиновом буферном растворе (pH 6,0), однако в этих условиях нельзя использовать маскирующие агенты.

Алюминон — аммонийная соль ауриINTRИКАРБОНОВОЙ кислоты (см. табл. 10) — как реагент для фотометрического определения бериллия уступает по чувствительности приведенным выше реагентам. Некоторые авторы считают нецелесообразным использование его для определения бериллия [278]. Несмотря на это, известно много работ о применении алюминона в анализе бериллийсодержащих материалов [284—292], что, очевидно, связано с использованием маскирующих агентов (винная кислота, комплексон III), а также доступностью реагента.

Раствор алюминона имеет интенсивную окраску, которая сильно зависит от величины pH. В сильнощелочном растворе (6—8 N NaOH) краситель бесцветен; при pH 12 он имеет неустойчивую красно-фиолетовую окраску ( $\lambda_{\text{макс}} = 545$  мкм), постепенно переходящую в желтую. В интервале pH 12—6 алюминон светло-желтый, а при pH 5—3,5 наблюдается розово-красное окрашивание ( $\lambda_{\text{макс}} = 515$  мкм) и, наконец, в более кислой среде (pH 3) краситель выпадает в осадок, а раствор над ним окрашен в желтый цвет. Изменение оптической плотности раствора алюминона в зависимости от pH показано на рис. 13.

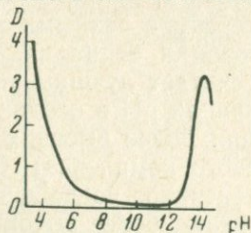


Рис. 13. Изменение оптической плотности раствора алюминона в зависимости от pH ( $\lambda = 520$  мкм)

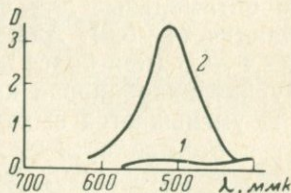
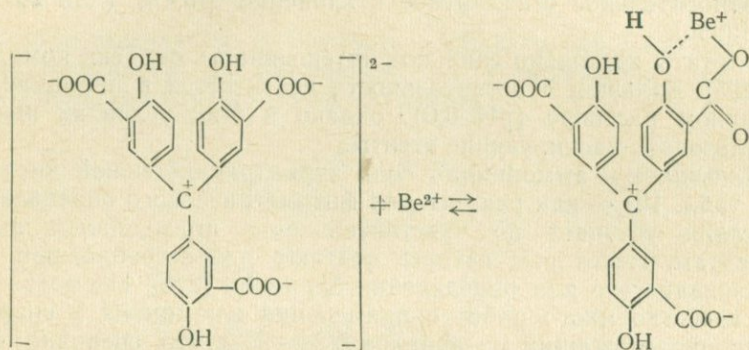


Рис. 14. Кривые оптической плотности раствора алюминона (1) и его комплекса с бериллием (2) (pH 4,35)

В присутствии солей бериллия максимум полосы поглощения алюминона при pH 4—7 сдвигается с 515 до 520 мкм. Окраска раствора переходит из желтой или розовой в ярко-красную.

Кривые оптической плотности растворов алюминона с бериллием приведены на рис. 14. Состав образующегося комплекса в области рН 4—8,5 не меняется и соответствует отношению Ве : реагент = 1 : 1 ( $K_{уст} = 7,1 \cdot 10^5$ ). В этих условиях реагирует, вероятно, двухзарядный анион красителя, не имеющий хиноидной структуры и представляющий трифенилкарбониевый ион:



Образующийся комплекс, как показало электрофоретическое исследование, не имеет заряда [288].

Чувствительность цветной реакции с бериллием повышается с увеличением концентрации реагента в растворе, но одновременно с этим увеличивается влияние величины рН. Интенсивность окраски бериллиевого комплекса с алюминоном с повышением температуры  $>30^\circ\text{C}$  падает.

Кроме того, чувствительность реакции бериллия зависит и от качества алюминона, т. е. от способа его получения и очистки [394]. Растворы алюминона неустойчивы, поэтому для их стабилизации используют желатин [287, 292a].

Значения рН, рекомендуемые в литературе разными авторами как оптимальные для фотометрирования бериллия, сильно различаются (4—6,0). Адамович [289] считает лучшим значением рН 4,4—4,5 (при более низких величинах рН в осадок выпадает ауристрикарбонная кислота, а при более высоких значениях рН уменьшается выход бериллиевого комплекса). Однако реагент в этой области имеет еще интенсивное поглощение, поэтому другие авторы [292, 394] предпочитают более высокие значения рН (5,5—6).

Оптимальная величина рН зависит от концентрации алюминона и от присутствия желатина.

Было показано, что чувствительность реакции больше при использовании в качестве буфера ацетата натрия, чем ацетата аммония [287]. Реакции мешают Fe, Al, Ca, Mn и многие другие элементы, реагирующие с образованием окрашенных соединений. Фтор и фосфаты подавляют окраску, щелочные металлы и

аммоний несколько уменьшают ее интенсивность; Рb и Си вызывают осаждение реагента.

Для устранения влияния посторонних элементов рекомендован комплексон III [285]. Небольшие его количества (до 100 мг в 50 мл раствора) не влияют на интенсивность окраски [290]. Увеличение концентрации комплексона III вызывает уменьшение светопоглощения комплекса. Нагревание способствует более быстрому развитию окраски бериллия с алюминоном и лучшей маскировке мешающих элементов. Алюминон удобно использовать при анализе объектов, содержащих Си, Ni и Со. В присутствии 100 мг комплексона III можно устранить мешающее действие до 1 г этих элементов.

Для определения 4—32 мкг бериллия к анализируемому раствору прибавляют 1—5 мл 2,5%-ного раствора комплексона III, 10 мл реагента (0,500 г алюминона, 272 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 27 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 1 л воды; pH 5,3) и 5 мл 0,5%-ного раствора желатина. Раствор нагревают в течение 5 мин., охлаждают и разбавляют до 50 мл водой. Измеряют светопоглощение раствора при 530 мкм.

Ошибка определения  $\leq 2\%$ .

*Эриохромцианин R* — натриевая соль сульфоксидиметилфуксондикарбоновой кислоты (табл. 10). Применение его для определения бериллия ограничено высоким поглощением раствора красителя в условиях фотометрирования и сильным влиянием температуры на интенсивность окраски комплекса. Измерения светопоглощения производят при 15—30° С через 3—4 часа после смешивания реагентов [300]. Концентрация реагента не должна быть более 0,5%. Максимальная окраска комплекса с бериллием наблюдается при 512 мкм. При этой длине волны наименее интенсивной окраской обладают растворы эриохромцианина при pH 7,9. В присутствии комплексона III оптимальная величина pH 9,2—9,5 [300, 394]. Сравнение светопоглощения эриохромцианина R и его комплекса с бериллием в зависимости от pH раствора приводится на рис. 15.

*Понтахромазур синий В* [303] — натриевая соль дихлороксидиметилфуксондикарбоновой кислоты (см. табл. 10) — предложен для спектрофотометрического определения бериллия. Спектры светопоглощения красителя и его комплекса с бериллием показаны на рис. 16.

Оптимальные условия определения —  $\lambda = 570$  мкм, pH 5,6—6,2. Чувствительность метода 0,02 мкг Ве/мл (соответствует значению оптической плотности, равной 0,1). Реагент также заметно поглощает при 570 мкм, поэтому его концентрация должна быть ограничена (5·10<sup>-3</sup>%). Максимальная окраска раствора комплекса развивается в течение 20 мин. и устойчива 40—50 мин. Содержание Al, Си, Fe, Ni, Cr и других элементов не должно превышать 0,1—20 мкг/мл. Маскирующие реагенты для устранения их мешающего действия не исследованы. Рекомендуется отделение посторонних примесей 8-оксихинолиновым методом.

Ошибка определения бериллия в присутствии небольших количеств посторонних примесей  $< 7\%$ .

Калибровочная кривая имеет прямолинейный характер до  $0,03 \text{ мкг Ве/мл}$ .

Определение бериллия ( $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-4}\%$ ) производят в ацетатном буферном растворе (рН 5,8) в объеме 50 мл с использованием 1 мл 0,2%-ного раствора реагента в этаноле. Раствором сравнения служит смесь реагентов или вода

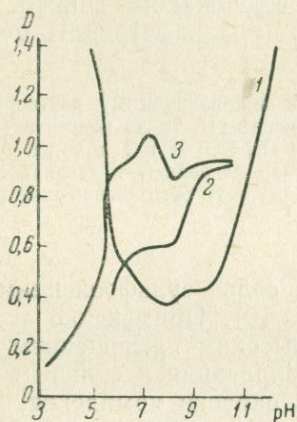


Рис. 15. Влияние величины рН на оптическую плотность эриохромцианина R и его комплекса с бериллием ( $\lambda = 512 \text{ мкм}$ ):

1 — раствор реагента; 2 — раствор комплекса бериллия в присутствии комплексона III; 3 — раствор комплекса бериллия в отсутствие комплексона III

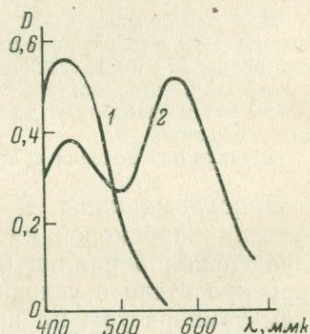


Рис. 16. Кривые светопоглощения понтхромазур синего В (1) и его комплекса с бериллием (2) (рН 5,8)

(см. табл. 10). Нафтохром зеленый G — феноксидинафтофуксондикарбоксилат натрия — в щелочной среде образует с бериллием интенсивноокрашенное соединение [305]; наблюдается переход окраски от зеленой до красной. Водные растворы реагента неустойчивы, особенно в присутствии щелочи [306]. Реакция не избирательна.

*n*-Нитробензолазорсин (см. табл. 9). Чувствительность реакции с бериллием мала [258]. Комплекс (1 : 1) недостаточно устойчив ( $K_{уст} = 3,4 \cdot 10^2$ ), интенсивно окрашен, светопоглощение его не подчиняется закону Бера и определение бериллия таким методом требует строгого контроля условий фотометрирования: количества красителя, концентрации щелочи, посторонних примесей, температуры.

Фотометрируют при  $\lambda = 515 \text{ мкм}$  (максимум светопоглощения реагента 450—460 мкм). В присутствии комплексона III ре-

акция бериллия с *n*-нитробензолазорсином достаточно избирательна. Окраска комплекса быстро развивается и устойчива довольно длительное время.

Реагент использовался для анализа объектов, содержащих миллиграммовые количества бериллия. Так, Полокк [261] анализировал этим методом берилл в присутствии комплексона III.

Уайт и др. [260] разработали дифференциальный колориметрический метод определения бериллия. Оптическую плотность измеряют по отношению к окрашенному раствору бериллиевого комплекса с реагентом с высокой оптической плотностью. Ширину щели спектрофотометра увеличивают, чтобы световой поток, падающий на фотоэлемент, не изменял своей интенсивности за счет поглощения раствором. Дифференциальный метод дает более высокую точность фотометрического анализа, сравнимую с точностью весовых методов ( $\sim 1\%$ ). В боратно-ацетатном буферном растворе (рН 12,7) получена прямая пропорциональная зависимость между поглощением и концентрацией бериллия в интервале 1,1—1,6 мг/100 мл.

Раствором сравнения служит раствор, содержащий 1,0 мг Ве в 100 мл.

Для фотометрического определения бериллия использованы также кислотный хромсиний К [276], прочный сульфончерный F [395], фенилазохромotropовая кислота [406], карбоксифенилазохромotropовая кислота [251], хлорфосфоназо Р [407, 408], азофуксин [274], хинизарин-2,6-дисульфоокислота [249], 2-феноксихинизарин-3,4'-дисульфоокислота [250], *N*-резорцин [277] и 1-фенил-3-метил-4-(3'-карбоксиоксифенилазо)-пиразол-5-он [409]. Большинство этих соединений реагирует с бериллием в щелочной среде.

Ниже приведено сравнение чувствительности некоторых фотометрических методов определения бериллия [394]:

Реагент	Чувствительность (мкг Ве/мл при оптической плотности 0,001)
Бериллон . . . . .	0,0007
Ацетилацетон . . . . .	0,0003
Алюминон . . . . .	0,0008
Эриохромцианин . . . . .	0,0006
<i>n</i> -Нитробензолазорсин . . . . .	0,003

### Спектрофотометрическое определение бериллия в ультрафиолетовой области

*Ацетилацетон.* Раствор ацетилацетоната бериллия (см. гл. I) в органических растворителях сильно поглощает в ультрафиолетовой области спектра (максимум поглощения при 295 мкм). На образовании бесцветного ацетилацетонатного комплекса

бериллия основан экстракционно-фотометрический метод его определения [188].

По данным Адама и других [188], ацетилацетонат бериллия может быть практически полностью (99,9%) экстрагирован хлороформом из растворов с pH 7—8. В присутствии комплексона III бериллий отделяется экстракцией от небольших количеств посторонних примесей (подробнее см. стр. 127).

Спектры поглощения ацетилацетона и ацетилацетоната бериллия в хлороформе представлены на рис. 17. В качестве

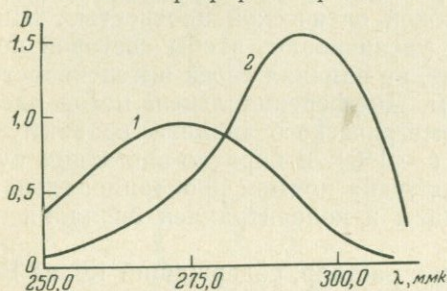


Рис. 17. Спектры поглощения ацетилацетона (1) и его комплекса с бериллием (2) в  $\text{CHCl}_3$

экстрагента лучше использовать хлороформ, так как он меньше поглощает в ультрафиолетовой области. Ацетилацетон также экстрагируется хлороформом и, как видно из рис. 17, весьма сильно поглощает при 295 мк. Поэтому избыток ацетилацетона (необходимый для образования бериллиевого комплекса) следует удалить перед спектрофотометрированием. Для этого органический слой обрабатывают водным раствором щелочи; при этом избыток реагента переходит в воду. Алюминий и железо также дают чувствительные реакции с ацетилацетоном и мешают спектрофотометрическому определению бериллия.

В присутствии комплексона III экстракцией ацетилацетоном можно отделить до 70 мг железа и алюминия без существенного изменения чувствительности метода. Сильно мешают фториды, фосфаты, цитраты. Ca, Sr, Ba, Zn, Cr, Mn, Cu, U и другие элементы могут присутствовать в количестве до 1 мг.

Точность определения  $\pm 5\%$ .

К 50 мл анализируемого раствора с pH 0,5—1, содержащего 0,5—10 мкг бериллия, добавляют 2,0 мл 10%-ного раствора комплексона III. pH 7—8 устанавливают при помощи 0,1 N раствора NaOH (до зеленовато-синей окраски индикатора бромтимолсинего). Затем добавляют 5 мл 5%-ного водного раствора ацетилацетона и снова устанавливают pH 7—8. Через 5 мин. образовавшийся ацетилацетонат экстрагируют хлороформом (тремя порциями по 10 мл) и соединяют экстракты. Если анализируемый раствор содержал до 5 мг посторонних примесей, экстракцию повторяют после разложения органических материалов. Для этого объединенные экстракты выпаривают сначала на водяной бане после добавления 15 мл воды, 2,0 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 2,0 мл 60%-ной  $\text{HClO}_4$  и затем — досуха на электрической плитке. Процедуру удаления органических веществ повторяют еще раз.

Остаток после обработки растворяют в 15 мл 0,1 N HCl и переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл 2%-ного раствора комплексона III и устанавливают pH 7 при помощи едкого натра по индикатору бромтимол-

синеми. Затем добавляют 2 мл 1%-ного водного раствора ацетилацетона и устанавливают снова рН 7. Спустя 5 мин. бериллий трижды экстрагируют хлороформом, порциями по 7 мл. Все три экстракта переносят в мерную колбу емкостью 25 мл. Раствор разбавляют до 25 мл хлороформом, полностью переносят его в делительную воронку, содержащую 50 мл 0,1 N раствора NaOH, и энергично встряхивают в течение 30—60 сек. для удаления избытка ацетилацетона. Через 2 часа отделяют органический слой и снова обрабатывают его 50 мл 0,1 N раствора NaOH. Хлороформный слой фильтруют в кварцевую кювету емкостью 1 мл и измеряют светопоглощение при 295 мкм по отношению к хлороформу. Содержание бериллия находят по калибровочной кривой, полученной добавлением известных количеств бериллия к 25 мл 0,02 M раствора NaCl с последующим экстрагированием бериллия, как это описано выше.

Метод неоднократно проверялся [394, 397, 399]. Некоторые исследователи отмечали потери бериллия при разложении органической фазы и обработке органической фазы щелочью с целью удаления избытка ацетилацетона. Исследования с использованием радиоизотопа  $Be^7$  с носителем показали, что бериллий полностью извлекается при ацетилацетонатной экстракции. По данным работ [213, 302], после первой экстракции извлекается около 100% бериллия; общие потери при разложении органической части, а также в результате промывания щелочью составляют не более 0,6% [394, стр. 39]. Присутствие комплексона III несколько уменьшает точность анализа [399].

Алюминий частично экстрагируется хлороформом даже в присутствии комплексона III. Более полное отделение бериллия от алюминия достигается при помощи теноилтрифторацетона, однако скорость образования теноилтрифторацетоната значительно меньше, чем ацетилацетоната бериллия [223, 394]. Экстракционно-фотометрический метод с использованием ацетилацетона был применен для определения следовых количеств бериллия в чугунах и сталях [410], в алюминиевых и магниевых сплавах [411, 411а].

**8-Оксихинальдин** [331, 332, 412, 413]. 8-Оксихинальдин образует с бериллием соединение стехиометрического состава, нерастворимое в воде и растворимое в органических растворителях. 8-Оксихинальдинат бериллия  $Be(C_{10}H_8NO)_2$  количественно осаждается при  $pH \approx 8$  и может быть полностью экстрагирован хлороформом в интервале  $pH$  7,5—8,5. Хлороформный экстракт 8-оксихинальдината бериллия используют для спектрофотометрического определения бериллия. Максимальное поглощение комплекса бериллия соответствует длине волны 380 мкм (рис. 18). Реагент при 380 мкм поглощает слабо. Обезвоженный

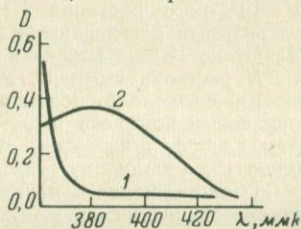


Рис. 18. Спектры поглощения раствора 8-оксихинальдина (1) и его комплекса с бериллием (2) в  $CHCl_3$

хлороформный раствор 8-оксихинальдината бериллия в закрытом сосуде устойчив, и поглощение его не изменяется по крайней мере в течение 3 час. [332].

Чувствительность определения 0,036 (значение оптической плотности, соответствующей 1  $\mu\text{кг Ве}/10 \text{ мл СНСl}_3$ ).

Экстракция бериллия этим методом неизбирательна. Вместе с ним экстрагируются и мешают спектрофотометрическому определению Al, Fe, Ti, Cr, Cu, Zn, Cd, Co и Ni [332], поэтому их предварительно отделяют. Присутствие комплексона III в экстрагируемом растворе позволяет замаскировать до 50  $\mu\text{кг Fe}$ , 20  $\mu\text{кг Al}$  и 100  $\mu\text{кг Cu}$  при определении 2  $\mu\text{кг бериллия}$  [412]. Тартраты не могут быть использованы в качестве маскирующего агента, так как препятствуют полному экстрагированию бериллия.

Кальций и магний в небольших концентрациях определению не мешают.

К слабокислому раствору, содержащему 2—30  $\mu\text{кг бериллия}$ , добавляют 5  $\text{мл}$  10%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3  $\text{мл}$  1%-ного раствора 8-оксихинальдина (1  $\text{г}$  реагента растворяют в 2  $\text{мл}$  ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при нагревании и добавляют до 100  $\text{мл}$  водой) и устанавливают рН раствора  $8,0 \pm 0,2$  при помощи 2  $N$  раствора аммиака. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 130  $\text{мл}$ , доводят объем раствора до 50  $\text{мл}$  и спустя 30 мин. экстрагируют бериллиевый комплекс 10  $\text{мл СНСl}_3$ , энергично встряхивая в течение 1 мин. Затем хлороформный слой отделяют в колбу со стеклянной пробкой, содержащую 1  $\text{г}$  безводного сульфата натрия (для осушения), и встряхивают.

Светопоглощение измеряют при 380  $\text{ммк}$  в кювете  $l = 10 \text{ мм}$ . В качестве раствора сравнения используют раствор холодного опыта. Содержание бериллия определяют по калибровочной кривой, которая имеет прямолинейный характер до концентрации бериллия, равной 30  $\mu\text{кг}$  [332].

*2-Пиколил-фенилкетон* [367a]. Комплекс бериллия с 2-пиколил-фенилкетонем (см. табл. 13) количественно осаждается реагентом и полностью растворяется в хлороформе. В хлороформном экстракте 2-пиколил-фенилкетонат бериллия обнаруживает два максимума светопоглощения в ближней ультрафиолетовой области (316 и 380  $\text{ммк}$ ). При фотометрическом определении оптическую плотность экстракта измеряют при 380  $\text{ммк}$ . Коэффициент молярного светопоглощения  $\sim 40\,000$ . Закон Бера соблюдается для концентрации 1—11  $\mu\text{кг Ве}/\text{мл}$ .

*Сульфосалициловая и салициловая кислоты.* Бериллий образует с салициловой и сульфосалициловой кислотами устойчивые соединения, которые имеют максимум светопоглощения в ультрафиолетовой области и могут быть использованы для спектрофотометрического определения бериллия. Максимум светопоглощения салицилатного комплекса бериллия находится при 305  $\text{ммк}$ . Наибольшее различие в оптических плотностях раствора реагента и раствора комплекса соответствует  $\lambda = 320 \text{ ммк}$  [307]. Оптимальная величина рН 9,0—9,5.

Сульфосалициловая кислота была предложена для определения бериллия Миком и Бэнксом [414].

На рис. 19 приведены кривые светопоглощения растворов сульфосалициловой кислоты и ее комплекса с бериллием. Для спектрофотометрического определения наиболее подходит длина волны 317—320 мкм [414, 415]. Оптическая плотность растворов не меняется в интервале рН 9,2—11 [414, 415]. Зависимость величины светопоглощения от рН представлена на рис. 20.

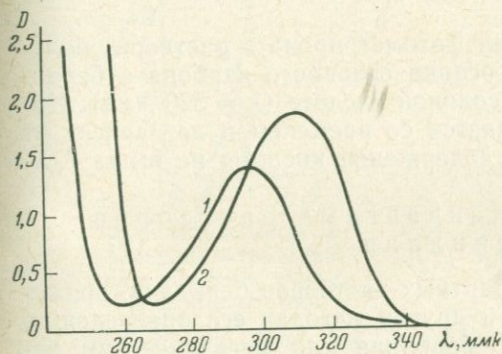


Рис. 19. Спектры поглощения растворов сульфосалициловой кислоты (1) и ее комплекса с бериллием (2) (рН 10,3)

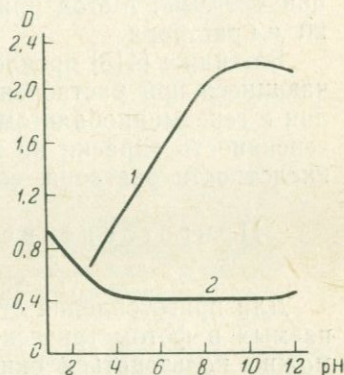


Рис. 20. Изменение оптической плотности растворов сульфосалициловой кислоты (1) и сульфосалицилата бериллия (2) в зависимости от величины рН в 0,1M растворе  $\text{NaClO}_4$

Алюминий также образует сульфосалицилатный комплекс и мешает определению бериллия. Влияние алюминия (и магния) можно устранить добавлением комплексона III. Присутствие последнего не влияет на поглощение бериллиевого комплекса при 317—320 мкм и рН 9,2—10,8. Железо можно замаскировать солянокислым гидроксиламином [415] или предварительно отделить.

Метод применим для анализа алюминиевых сплавов, содержащих 0,0015—0,23% Ве [414] и сплавов магния (0,002—1% Ве) [415].

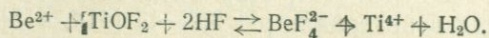
### Косвенные фотометрические методы

В одном из методов [416] рекомендуется осаждать двойной фосфат бериллия и аммония с последующим растворением его в кислоте и определять бериллий в виде фосфорномолибденовой кислоты спектрофотометрически. В качестве маскирующего

агента может быть применен комплексон III. Интервал определяемых концентраций 2—20 мкг Ве/мл.

Точность определения  $\pm 5\%$ .

Бериллий можно определить также косвенно при реакции с перекисью водорода титана, получающегося в результате взаимодействия



Оптическую плотность раствора комплекса титана измеряют при 420 мкм. Метод пригоден для определения 0,2—6 мг Ве в 20 мл раствора.

Ветейшка [418] предложил фотометрировать растворы, получающиеся при растворении осадка основного карбоната бериллия с гексаминкобальтом в соляной кислоте ( $\lambda = 520$  мкм). Интенсивность окраски не меняется со временем и не зависит от кислотности раствора, если содержание кислоты не выше 7 N.

### Приготовление стандартных растворов бериллия

Для приготовления стандартных растворов бериллия, применяемых в фотометрических и других методах его определения, можно пользоваться окисью бериллия или металлическим бериллием высокой степени чистоты. Окись бериллия очищают возгонкой его оксиацетата или оксалатным методом [209]. Очень часто для приготовления стандартных растворов используют тетрагидрат сульфата бериллия  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Содержание бериллия в растворе сульфата устанавливают весовым методом или титрованием щелочью элюата, полученного после пропуска раствора сульфата бериллия через катионит в  $\text{H}^+$ -форме [385а, 388].

Многие авторы [213, 388] подчеркивают необходимость сохранять растворы бериллия подкисленными, особенно при работе с малыми концентрациями.

Так, например, показано, что при рН 6 20% изотопа  $\text{Be}^7$  поглощается стенками стеклянной посуды. В кислой среде (рН 4) поглощение менее заметно. С этим следует считаться при перенесении растворов бериллия из одного сосуда в другой и тщательно промывать посуду разбавленным раствором кислоты. Кроме того, рекомендуют хранить растворы бериллия в пластмассовой посуде, которая значительно меньше адсорбирует бериллий (5% при рН 6) [204, 213].

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Возможность полярографического определения бериллия установлена сравнительно недавно [427—430]. В ранних работах по изучению поведения бериллия на ртутном капельном электро-

де отмечалось, что растворы солей бериллия дают две волны — одна из них относится к восстановлению ионов водорода ( $-1,4$  в), образующихся в результате гидролиза солей, вторая ( $-1,86$  в) — к восстановлению ионов бериллия. Полярографическая волна бериллия не воспроизводится и для количественных измерений служить не может [431, 432].

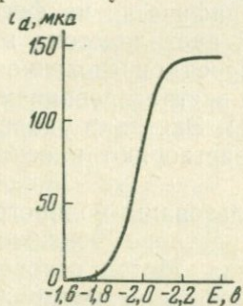


Рис. 21. Полярографическая волна бериллия на фоне иодида тетраэтиламмония

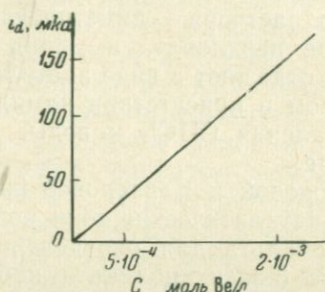


Рис. 22. Зависимость между диффузионным током и концентрацией бериллия

Однако на фоне  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и иодида тетраэтиламмония  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$  в кислой среде (рН 2—4) получается хорошо выраженная полярографическая волна бериллия; при этом диффузионный ток прямо пропорционален концентрации бериллия [427, 429, 430]. Потенциал полуволны бериллия  $E_{1/2} = -1,85$  в. Характер полярографической кривой бериллия представлен на рис. 21 [430]. В 0,1 М растворе  $\text{LiCl}$  (в присутствии агар-агара для подавления полярографического максимума на кривой) прямая пропорциональная зависимость между  $i_d$  и концентрацией бериллия наблюдается для  $6 \cdot 10^{-3}$ — $0,8 \cdot 10^{-4}$  моль Ве/л (рН 3,5—4,4). При увеличении рН раствора диффузионный ток падает вследствие образования твердой фазы  $\text{Ве}(\text{ОН})_2$ . В растворах бериллата полярографическая волна не наблюдается.

При восстановлении бериллия на капельном ртутном электроде на фоне 0,5 М  $\text{LiCl}$  в кислой среде получают две волны бериллия;  $E_{1/2}$  для первой волны равен  $-1,79$  в, для второй —  $2,00$  в [428]. Возникновение волны бериллия относят к реакции [428а]:  $[\text{Ве}(\text{Н}_2\text{О})_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ве}(\text{ОН})_2 + 2\text{Н}^+ + 2\text{Н}_2\text{О}$ ;  $2\text{Н}^+ + 2\bar{e} = \text{Н}_2$ , протекающей ступенчато с образованием промежуточных гидроксо-комплексов. В более кислых растворах наблюдается сдвиг потенциала полуволны к более отрицательным значениям. Диффузионный ток волны с  $E_{1/2} = -1,79$  в не зависит от рН. Диффузионный ток второй волны в пределах рН 2,66—3,33 возрастает с увеличением рН раствора, достигая постоянного значения при рН 3,3, что, возможно, объясняется реакцией образования гидроксо-комплексов бериллия.

Иодид тетраметил(этил)аммония при использовании в качестве фона служит одновременно для подавления максимума на кривой. Зависимость силы диффузионного тока от концентрации бериллия показана на рис. 22.

Сдвига волны при комплексообразовании не обнаружено [429].

Бериллий можно определить полярографически на фоне основного раствора — диметилсульфоксида, ацетилацетона в 1 М растворе перхлората аммония [432а]. Перед определением бериллий отделяют в виде ацетилацетоната экстрагированием хлороформом в присутствии комплексона III. Экстракт упаривают для удаления  $\text{CHCl}_3$  и воды, остаток растворяют в основном растворе.

Тороповой и Елизаровой [432б] использованы полярографические каталитические токи водорода в растворе 8-оксихинолината кобальта для определения бериллия. Метод основан на свойстве 8-оксихинолината кобальта снижать перенапряжение водорода на ртутном капельном электроде, в результате чего возникают каталитические токи водорода. Присутствие бериллия вызывает понижение высоты каталитической волны 8-оксихинолината кобальта, причем это уменьшение пропорционально концентрации бериллия.

Мешающее действие алюминия устраняют введением комплексона III.

К 1—2 мл горячего раствора сульфата бериллия добавляют 4 мл 0,4 М раствора комплексона III, 4 мл 0,5 М раствора  $\text{BaCl}_2$  и 5 мл 1 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Осадок, содержащий бериллий, отделяют от раствора комплексонатов мешающих элементов, промывают водой и растворяют в 3 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . pH 3—5 устанавливают при помощи раствора едкой щелочи, затем добавляют 0,5 мл  $10^{-4}$  М раствора 8-оксихинолина, 1,5 мл 0,05 М раствора  $\text{CoCl}_2$  и 0,4 М аммиачный буферный раствор, разбавляют до 25 мл и полярографируют, начиная с —1,40 в.

Ошибка определения 1—2 мкг Ве равна  $\pm 3$ —10%.

### РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Практическое значение для анализа имеет радионуклид  $\text{Be}^7$ , который можно получить без носителя бомбардировкой литиевой мишени дейтронами по реакции  $\text{Li}^7(d, 2n)\text{Be}^7$  и последующей очисткой экстракцией с ацетилацетоном или теноилтрифторацетоном.  $\text{Be}^7$  использован для аналитического контроля при извлечении малых количеств бериллия (соосаждения, экстракции, ионного обмена), особенно из биологических проб [213, 433], а также при анализе метеоритов [434].

Мэррил, Хонда и Арнольд [10, 204] применили изотопное разбавление ( $\text{Be}^7$ ) для определения  $10^{-7}$  мкг Ве/мл в океанических водах и осадочных пластах. К анализируемым пробам добавляли  $\text{Be}^7$  (без носителя) с известной активностью. После экстрак-

ции ацетилацетоната бериллия определяли активность экстракта при помощи  $\gamma$ -счетчика. Содержание бериллия устанавливали спектрофотометрическим ацетилацетонатным методом, и результаты определений корректировали радиохимическими данными.

Ве<sup>7</sup> используют при определении бериллия в биологических тканях, костях и т. д. для того, чтобы судить о полноте его извлечения при озолении этих продуктов, а также концентрирования и потерях в каждой стадии извлечения [213, 433].

Разработано также несколько методов радиохимического определения бериллия при помощи радиоизотопов других элементов. Алимариным и Гибало [79] предложено радиометрическое титрование бериллия двузамещенным фосфатом аммония, содержащим радиоизотоп фосфора Р<sup>32</sup>. Предварительно были установлены условия, при которых бериллий количественно осаждается фосфатом аммония (ацетатный буферный раствор, рН 5—5,5) в виде Ве<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Точку эквивалентности находят графически или по формуле. Влияние посторонних элементов устраняется комплексоном III. Метод позволяет определять 0,7—9 мг Ве.

При определении бериллия в растворах, содержащих Fe, Al, Cr, Ni, Co, Ca и Mg (в сумме до 80-кратного количества), 2—5 мл анализируемого раствора (0,7—9 мг Ве) помещают в пробирку, добавляют 3—4-кратный избыток 7,5%-ного раствора комплексона III, разбавляют раствор вдвое ацетатным буфером (рН 5,0—5,5). Прибавляют 15%-ный раствор СН<sub>3</sub>СООNH<sub>4</sub> (в том же объеме, что и раствор комплексона III) и затем по каплям при энергичном перемешивании — 0,1 М раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub>, меченный фосфором-32 с активностью 20 000—30 000 *имп/мин* на 1 мл.

После добавления определенного объема реагента выпавший осадок центрифугируют и отбирают 0,5 мл раствора для измерения активности; повторяют измерение активности для растворов, полученных прибавлением следующего объема фосфата. Для определения точки эквивалентности достаточно провести два измерения после достижения эквивалентности.

Если  $A_1$  и  $A_2$  — активности растворов (с поправкой на фон), полученных после добавления  $v_1$  и  $v_2$  мл фосфата, то объем, соответствующий точке эквивалентности

$$V_3 = \frac{v_1 \cdot A_2 - v_2 \cdot A_1}{A_2 - A_1};$$

зная его, можно вычислить содержание бериллия.

Относительная ошибка определения бериллия в присутствии указанных выше металлов  $\pm 2\%$ .

Дема и сотр. [435] использовали для радиохимического определения бериллия гексаминкобальтихлорид, меченный Со<sup>60</sup>. Максимальная ошибка при определении 0,007—0,35 мг Ве составляет 14%.

К слабокислому раствору соли бериллия, содержащему 0,005—0,5 мг Ве/мл, добавляют избыток порошкообразного карбоната аммония до растворения образовавшегося вначале осадка. Затем по каплям при перемешивании прибавляют 2%-ный раствор гексаминкобальтихлорида (Со<sup>60</sup>) с активностью

$\sim 10^4$  имп/мин/мг Со до осаждения комплекса и еще 0,5—1 моль избытка. Через 15 мин. раствор фильтруют через специальный тигель из плексигласа, собирая осадок на бумажном фильтре на Al-подложке. Осадок промывают 60%-ным раствором этанола, содержащим несколько капель неактивного раствора реагента, и 96%-ным спиртом. Следы активности удаляют тщательным промыванием 60%-ным спиртом, высушивают под инфракрасной лампой и определяют активность осадка. Активность реагента определяют в тех же условиях (1 мл 2%-ного раствора наносят на фильтровальную бумагу и высушивают под инфракрасной лампой).

Количество бериллия вычисляют по формуле

$$\text{Be, мг} = \frac{0,3060 \cdot \text{активность осадка}}{\text{активность раствора реагента}} \cdot$$

Блешинский и Абрамова [206] применяли для определения бериллия радиоизотоп  $\text{Fe}^{59}$ , который вводили в виде хлорида во влажный осадок двойного оксалата бериллия и калия в качестве индикатора.

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Спектральный метод — один из самых чувствительных методов определения бериллия. Количественные и полуколичественные спектральные методы широко используются в анализе природных, технических и биологических материалов, а также при определении примесей в металлическом бериллии и его соединениях (см. стр. 188).

Преимущество спектрального метода — высокая чувствительность, достаточно высокая точность [435а], отсутствие влияния посторонних элементов (за исключением самых тяжелых), а следовательно, возможность определения бериллия без трудоемкого отделения мешающих примесей. Чувствительность метода может быть увеличена при комбинировании его с химическими методами обогащения (ионного обмена, экстракции, ссоаждения). Кроме того, чувствительность и точность спектрального анализа постоянно повышаются благодаря совершенствованию аппаратуры и введению в практику новых методов (фракционного испарения с носителем, методов с использованием электродов специальной конструкции, метода прикатодного усиления и т. д.).

Бериллий дает отчетливый спектр, возбуждение которого возможно при помощи дуги или искры. Спектр бериллия содержит сравнительно немного линий [436, 437]. Аналитические линии бериллия находятся в ультрафиолетовой области спектра (табл. 15).

Самыми чувствительными линиями бериллия в дуговом спектре являются линии с  $\lambda = 2348,6$  I; 3130,4 II и 3131,1 II, а также линии 2650 и 3321 Å.

Согласно Фезенфельдту [438], по наиболее чувствительным линиям можно обнаружить  $10^{-4}\%$  Ве. Присутствие щелочных металлов и других примесей снижает интенсивность этих линий.

Для качественного и полуколичественного определения бериллия используют метод «последних» линий. Концентрации появления «последних» линий и мешающие элементы приведены в табл. 16.

Линии 2348,6, 3130,4 и 3131,1 Å рекомендуются в первую очередь для расшифровки спектрограмм [439]. Линии 2650 и 3321 Å предложено считать контрольными и использовать их для проверки результатов в случае, если определение при помощи первых трех аналитических линий затруднено.

В искровом спектре самыми чувствительными линиями являются 3130,4 и 3131,1 Å. Для возбуждения в искре можно использовать медные или угольные электроды. Открытию бериллия при возбуждении искрой и при использовании линий 3130 и 3131 Å мешает широкая линия серебра (с центром около 3130 Å).

Некоторые авторы указывают на возможность повышения чувствительности спектрального определения бериллия при замене атмосферы воздуха, в которой сжигают пробу, на инертные газы. Так, Валли и Петти [440] наблюдали увеличение интенсивности искровых линий бериллия в атмосфере гелия; дуговые линии при этом были ослаблены, но чувствительность определения повышалась из-за ослабления фона. В атмосфере He(Ar) интенсивность линии 3130,4 Å в 10 раз больше, чем в воздухе [441]. Очевидно, в атмосфере гелия и аргона усиливаются линии ионизированных атомов, требующие большой энергии возбуждения; линии нейтральных атомов более интенсивны в воздухе [442]. Мочалов и Рафф [441] также подтвердили увеличение интенсивности линий ионов бериллия в аргоне (дуговой разряд) при одновременном уменьшении интенсивности линий нейтральных атомов.

Таблица 15  
Интенсивность аналитических линий бериллия

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность	
		в дуге	в искре
2348,6 I*	5,4	2000 R	50
3130,4 II	13,2	200	150
3131,1 II	13,2	200	200
2650,4 I	7,4	100	—
2650,6 I	7,4	20	—
3321,1 I	6,4	1000	—
3321,3 I	6,4	1000 r	30
2494,6 I	7,7	25	—
2494,7 I	7,7	30	20

\* Цифрами I и II обозначены линии нейтральных и ионизированных атомов; R — сильное, r — слабое самопоглощение. Линия 2348,61 Å имеет очень сильное самопоглощение и поэтому используется для определения только низких концентраций бериллия.

В атмосфере гелия линии ионов (3130,4 и 3131,1 Å) усилены как по сравнению с воздухом, так и по сравнению с аргоном.

Биркс [443] наблюдал значительное увеличение интенсивности линий бериллия при использовании прикатодного слоя.

Таблица 16

**Чувствительность аналитических линий бериллия  
и линий мешающих элементов  
(для полуколичественного анализа) [439]\***

Аналитические линии Be, Å	Чувствительность, %	Мешающие элементы	Аналитические линии Be, Å	Чувствительность, %	Мешающие элементы
2348,6	0,0003	Ni (2348,7)	2650,4	0,001	W (2650,4) Zr (2650,4)
		W (2348,5)	2650,6	0,001	Th (2650,6) Cs (2650,7)
		Zr (2348,6)	2650,7	0,001	Mo (2650,7) W (2650,7)
3130,4	0,0003	W (3130,4)	3321,1	0,001	W (3321,1) Th (3321,4)
		U (3130,4)			Cr (3321,2) W (3321,6)
		Ta (3130,4)			Ni (3321,2) V (3321,7)
		Fe (3130,3)			Sr (3321,3)
		V (3130,3)	3321,3	0,001	Ti (3321,5)
3131,1	0,0003	Th (3131,1)	2494,5	0,1	U (2494,4) Ru (2494,5)
		Zr (3131,1)	2495,6	0,1	Th (2494,6)
		Ag (3130)	2494,7	0,1	W (2494,8)
		Os (3131,1)			U (2494,7)
		Cr (3131,2)			

\* Определение произведено в дуге постоянного тока (10а, 210в, спектрограф ИСП-22 ширина щели 0,005 мм, дуговой промежуток 4 мм) [439].

Таблица 17

**Чувствительность спектрального определения бериллия в растворе**

Аналитическая линия, Å	Концентрационная чувствительность, %	Абсолютная чувствительность, г
3130,4	$2 \cdot 10^{-6}$ [444, 445] <sup>1*</sup>	$8 \cdot 10^{-11}$ [446] <sup>2*</sup>
3131,4	—	$2 \cdot 10^{-10}$ [447] <sup>3*</sup>
2348,4	$5 \cdot 10^{-6}$ [445] <sup>1*</sup>	$7 \cdot 10^{-10}$ [211] <sup>4*</sup>

<sup>1\*</sup> В искре с угольным пористым электродом.

<sup>2\*</sup> В активизированной дуге переменного тока при закреплении сухого остатка в тонком торцевом слое угольного электрода.

<sup>3\*</sup> В искре с медными электродами.

<sup>4\*</sup> В дуге постоянного тока с угольными электродами.

Спектр возбуждался дуговым разрядом между графитовым и угольным электродом (дуговой промежуток 1 мм). Наносимая на электрод навеска составляет  $\sim 1$  мг. Жидкую пробу перед сожжением высушивают на электроде. Определение производят по линии 2348,6 Å, которую сравнивают с фоном. Этим методом можно определить до  $10^{-5}$  мкг Ве.

Высокая чувствительность определения бериллия была получена при анализе растворов. Преимущество спектрального анализа растворов бериллия — возможность приготовления однородных проб и эталонов (см. стр. 95).

Повышение чувствительности и точности при спектрографировании растворов может быть достигнуто подбором условий возбуждения и способов подачи анализируемой пробы в зону разряда. Ниже приведены данные о чувствительности определения бериллия в искре и дуге (табл. 17).

### Определение бериллия в металлах и сплавах

Спектральное определение бериллия в сплавах и металлах широко распространено и обеспечивает высокую точность (5—6%), особенно при анализе легких сплавов (на основе магния и алюминия) и бронз.

Основная трудность при определении бериллия в сплавах заключается в приготовлении эталонов одинакового состава с анализируемыми пробами. Пробы металлов в качестве эталонов применяют редко, для этого необходимы данные химического анализа; отливка эталонных образцов сплавов [465] должна производиться особенно тщательно, чтобы обеспечить однородность эталонов, от которой сильно зависит воспроизводимость результатов анализа.

Метод непосредственного сжигания металлических проб используют реже, чем метод анализа их растворов. Переведение сплавов в раствор позволяет получить однородные образцы. Для равномерного поступления пробы в зону разряда, исключаящего потери при испарении, разработан целый ряд способов. Введение жидкой пробы в источник осуществляется путем использования значительных объемов растворов (распыление, применение тарелочных электродов), возбуждения сухого остатка после высушивания раствора на электродах или при помощи подачи жидкости в зону разряда в виде тонкой пленки (фульгураторы, электроды специальной конструкции). Приемы внесения проб растворов бериллия в электродное пространство и чувствительность определения бериллия этими методами обсуждаются во многих работах [444—456].

## Спектральное определение бериллия в легких металлах и сплавах

Прейс [452] сопоставил чувствительность определения бериллия в магнии и его сплавах в различных источниках возбуждения для различных форм, в которых происходит возбуждение анализируемых проб. Им изучено возбуждение твердых образцов при помощи импульсной дуги и высоковольтной искры, а также возбуждение проб растворов в высоковольтной искре. Сравнение полученных результатов приведено в табл. 18.

Таблица 18

**Чувствительность определения бериллия в сплавах магния  
в различных источниках возбуждения спектра [452]**

Объект анализа	Источник возбуждения	Параметры контура	Аналитические линии, Å	Чувствительность, %	Расстояние между электродами, мм
Раствор	Высоковольтная искра	Вторичное напряжение 8 кв, $C = 0,005$ мкф, $D = 0,135$ мсн	Be 3130,4 Mg 3074,0	$3 \cdot 10^{-4}$	2
Твердый образец	То же	Вторичное напряжение 15 кв, $C = 0,005$ мкф, $D = 0,005$ мсн	Be 3130,4 Mg 3074,0	$0,1 \cdot 10^{-3}$	4
То же	Контролируемая дуга	$C = 200$ мкф, $D = 0,50$ мсн	Be 3130,4 Mg 3074,0	$1 \cdot 10^{-4}$	4

Для получения жидких проб сплав растворяют в соляной кислоте. Стандартные растворы готовят из спектрально-чистого магния путем добавления определенных количеств бериллия. Для возбуждения проб растворов используют технику полого пористого электрода Фельдмана [444], при помощи которого достигается равномерная подача анализируемой пробы в электродное пространство.

Пористый электрод служит верхним электродом искры и представляет собой графитовый стержень длиной 3,75 см, с наружным диаметром 0,6 см и внутренним диаметром 0,3 см с тонким дном толщиной 1,0—1,2 мм. Жидкость просачивается в зону разряда под действием капиллярных сил. Противоположный электрод — графитовый стержень диаметром 0,3 см с плоским или заточенным концом, находящийся на расстоянии 2 мм от верхнего. Анализируемый раствор вводят в полый электрод стеклянной пипеткой. После включения искры и установления равномерного поступления раствора через пористое дно в зону разряда (5—10 сек) фотографируют спектр. Время экспозиции

около 180 сек. Возбуждение возможно производить также при помощи низковольтной прерывистой дуги. В анализируемый раствор добавляют 10% серной кислоты, чтобы обеспечить постоянную вязкость.

Очень важно, чтобы графит, служащий материалом электрода, обладал нужной пористостью. Если раствор очень медленно пропитывает дно, то следует предварительно прогреть графит в пламени или подвергнуть действию дуги постоянного тока (10 а). Ошибки при работе с пористым электродом могут быть связаны также с неодинаковым поглощением различных компонентов пробы графитом или с загрязнением пробы примесями в угле.

Метод пористого электрода получил распространение при определении бериллия в литии [457] и висмуте [458].

При анализе сплавов магния [452] для определения используют аналитическую линию бериллия 3130,4 Å, линией сравнения служит линия магния 3074,0 Å. Градуировочный график строят в координатах: концентрация бериллия (в %) —  $\log$  отношения интенсивностей в пределах 0,0003—0,05%. Ве. Относительная ошибка определения бериллия при содержании его в магнии 0,01—0,1% составляет, по данным Прейса, 6—8%, но при определении более низких концентраций ошибка увеличивается.

Гусяцкой и Русановым [456] разработана методика спектрального определения бериллия в алюмомагниеиых сплавах. Ими использовано возбуждение растворов в искре и предложен способ введения раствора в зону разряда при помощи фульгуратора.

2—3 мл анализируемого раствора помещают в специальную чашечку, в центре которой находится полый графитовый цилиндр, служащий нижним электродом искры. В качестве верхнего электрода используют графитовый стержень, заточенный на конус, который находится на расстоянии 2 мм от нижнего электрода (и поверхности раствора).

Лучший способ возбуждения — применение конденсированной искры или слаботочной активизированной дуги. Нагревание электродов до высокой температуры следует избегать, так как это приводит к потерям пробы при испарении.

0,1 г магния и алюминия (или их сплавов) растворяют в 2 мл 15%-ной HCl. Если проба не растворяется полностью, обрабатывают остаток конц. HCl при нагревании. Растворы объединяют, добавляют 5 мг кадмия в виде раствора хлорида и разбавляют водой до 5 мл. 2 мл полученного раствора возбуждают в искре. Время экспозиции 40 сек. Градуировочный график для определения содержания бериллия строят в координатах: концентрация бериллия в растворе — разность почернений линий бериллия и кадмия. В качестве аналитической пары используют линии Ве 2348,61 и Cd 2288,02 Å. При определении  $1,6 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-3}\%$  бериллия средняя квадратичная относительная ошибка составляет  $\pm 5\%$ .

Изменение содержания магния (алюминия) существенно влияет на интенсивность используемых линий; изменение концентрации HCl не оказывает на них заметного влияния.

Если содержание алюминия известно, в качестве линий сравнения можно использовать линии Al 2367,06 и Al 2373,13 Å.

Многие авторы для анализа растворов алюминиевых [451 459] и магниевых [460] сплавов применяют дисковый вращающийся электрод. Так же как метод пористого полого электрода, метод вращающегося электрода является одним из приемов для полного использования пробы и равномерной подачи ее в зону разряда. Электрод представляет собой графитовый или медный диск диаметром 1,25 см и толщиной 0,3 см, соединенный по горизонтальной оси с мотором (12—15 об/мин), приводящим диск в движение. Диск погружают на глубину 15 мм в анализируемый раствор. Противоположный электрод — графитовый (или медный) стержень диаметром 0,6 см, заточенный на конус под углом 60°. Поверхность диска из графита должна быть достаточно пористой; для этого рекомендуется производить предварительное обыскивание электрода (30 сек. перед первым сжиганием и 10 сек. перед каждым последующим).

Перед спектральным определением бериллия в алюминиевых сплавах [459] 1 г сплава растворяют в 25 мл HCl (1:1). Часть раствора помещают в лодочку, погружают дисковый электрод в раствор и возбуждают пробу в искре от генератора (индуктивность 0,06 мгн, емкость 0,005 мкф, напряжение 15 в). Величина искрового промежутка 3 мм, экспозиция 20 сек. Содержание бериллия в пробах определяют по калибровочному графику, построенному в координатах: содержание бериллия (в %) — log отношения интенсивностей линий Be и Al.

Для определения 0,001—0,035% бериллия в сплаве алюминия, содержащем 10% магния, используют аналитическую пару линий Be 3130 — Al 2660; для концентраций 0,03—0,50% бериллия — Be 2651 — Al 2652 Å.

Стандартные растворы готовят путем добавления к раствору металлического алюминия в соляной кислоте солянокислых растворов бериллия и магния.

Воспроизводимость характеризуется средней квадратичной ошибкой ~ 6%.

При фотографировании спектра одного и того же раствора дисковый электрод можно не менять; верхний электрод следует менять после каждой экспозиции. Необходимо сохранять постоянную глубину погружения электрода в раствор.

Манселл [460] использовал метод вращающегося электрода для анализа сплавов магния; результаты этого определения сопоставлены им с результатами анализа тех же сплавов путем испарения анализируемого раствора на графитовом электроде.

Пробу растворяют в соляной кислоте. Спектры 5%-ного раствора возбуждаются в разряде высоковольтной искры (напря-

жение 10 кв, емкость 0,007 мф, индукция 10 мгн). Скорость вращения графитового дискового электрода 10 об/мин.

Линией сравнения выбрана линия Mg 3073,98 Å.

Ошибка определения 8%.

Метод с вращающимся электродом дал лучшую воспроизводимость по сравнению с высушиванием анализируемого раствора на графитовом электроде (100°С) и возбуждением в высоковольтной дуге переменного тока (2400 в, 4,4 а).

Спектральное определение бериллия в сплавах магния и алюминия описано также в работах [455, 461—464].

В анализе алюмомагниевого сплава может быть использовано возбуждение пробы в дуге постоянного тока после упаривания с соляной кислотой в кратере угольного электрода [461]. Бирвольд [455] и Пуиг [462] производили возбуждение растворов сплавов в искре с угольными электродами. В качестве аналитической линии использован дублет 3131,1/3130,4 Å. Линии сравнения — Al 3050,1 и Mg 2915,5 Å.

Определение бериллия в алюминиевых сплавах в дуге с жестким искровым режимом производилось Азаровой и Хазиной [463] (генератор ПС-30, ток в первичной цепи 0,8 а, во вторичной 8 а, емкостью 20 мкф). Расстояние между электродами 1,85 мм, экспозиция 5 сек. Одним из электродов служил анализируемый образец. Подставной электрод — медный. Эталоном являлись образцы производственных проб, проанализированные по растворам-эталонам [465]. Градуировочный график ( $\Delta S - \log C$ ) получен по методу трех эталонов.

Одновременно с бериллием по одной спектрограмме можно определять примеси Zn, Si, Fe. Аналитическая пара линий — Be 4572,7 и Al 2669,2 Å. Точность определения 3%.

Определение бериллия в меди и медных сплавах [466—470].

Сплавы на основе меди — бериллиевые бронзы — содержат от 0,2 до 3% бериллия. Возможными примесями в бронзах являются Al, Fe, Si, Pb, Ni.

Авторами [466] предложено определение бериллия, а также Ni, Fe, Al и Si в бериллиевой бронзе при помощи низковольтной искры с использованием кусков пробы в качестве одного из электродов. Свинец в этом случае определяют по отдельной спектрограмме. Можно использовать спрессованные из стружки брикеты, которые на графитовой подставке служат катодом дуги (второй электрод — медный стержень).

Для того чтобы получить на одной фотопластинке спектр бериллия и других компонентов бронзы, сплав растворяют в азотной кислоте вместе со спектрально-чистой медью, добавляемой для разбавления анализируемых проб. Полученный азотнокислый раствор упаривают, остаток прокаливают, порошкообразную смесь окислов тщательно перемешивают и готовят из них

брикеты весом  $1,0 \pm 0,05$  г. Возбуждение пробы производят в дуге постоянного тока (400 в, 5,8 а), используя в качестве нижнего электрода подставку из угля, на которую помещают приготовленные брикеты. В случае определения бериллия разбавление бронзы должно быть 200-кратным (1 ч. бронзы и 199 ч. меди). Для определения свинца следует использовать неразбавленные пробы, а при определении Ni, Fe, Al и Si разбавить их в отношении 1 : 10. Эталоны готовят из чистых металлов путем растворения их в азотной кислоте и смешивания в нужных концентрациях. Затем готовят брикеты аналогичным образом. Концентрацию определяют по калибровочному графику в координатах: разность почернения аналитической линии и линии сравнения —  $\log$  концентрации определяемого элемента. При определении бериллия по линии 3130,4 Å используют в качестве линии сравнения Cu 3156,6 Å.

Точность определения характеризуется средней квадратичной ошибкой около  $\pm 5\%$ .

В другом методе спектрального определения бериллия в бронзах (при содержании 0,3—5% Be) использована техника пористого графитового электрода и дуга постоянного тока в качестве источника возбуждения [470]. Анализируемый раствор готовят растворением сплава в соляной (или азотной) кислоте. Медь служит стандартом для бериллия. Аналитическая пара линий: Cu 3274—Be 3321 Å.

Для возбуждения может быть использована также конденсированная искра (медные электроды).

### Определение бериллия в сталях и железе [454, 471—473]

Определение бериллия спектральным методом в сталях возможно с несколько меньшей точностью, так как железо и другие компоненты дают весьма сложные спектры, особенно в присутствии W, Cr и Ti. Однако абсолютная ошибка определения бериллия не превышает 5—6% [474]. Область определяемых концентраций бериллия 0,01—2%. Пробы предварительно переводят в раствор. При анализе сплавов, содержащих Cr и Ni, последние вводят в эталоны. Могут быть использованы следующие аналитические пары линий (в Å):

Fe	Be
2522,9	— 2494,6
3440,6	— 3321,1
3286,8	— 3321,1
2664,7	— 2650,6

## Спектральное определение бериллия в тяжелых металлах

Тяжелые металлы дают очень сложные спектры. Чтобы определить бериллий в тяжелых металлах с достаточной точностью, необходимо отделить его от основы. Это отделение можно осуществить не только химическими методами, но и в процессе спектрального определения при помощи метода фракционного испарения.

Русановым [475] установлена последовательность появления линий в спектрах элементов, полученных в дуге постоянного тока между угольными электродами при испарении пробы из канала анода. Подробно см. работы [475, 476].

Известно много приемов, которыми стремятся уменьшить различие в скоростях поступления разных элементов в пламя источника. Эти приемы заключаются в совершенствовании условий возбуждения (источников возбуждения, формы, в которой производится возбуждение элемента, способов подачи пробы в межэлектродное пространство). Значительное уменьшение влияния состава пробы на результаты анализа достигается при использовании конденсированной искры, тонких слоев сжигаемого вещества, а также электродов специальной конструкции.

Вместе с тем фракционное испарение может служить методом определения более летучих примесей в менее летучей основе. В частности, метод использован для определения бериллия в уране, тории, цирконии и плутонии. Метод фракционного испарения с использованием носителей позволяет почти полностью отделить спектры бериллия от спектра нелетучей основы и достичь высокой чувствительности и точности определения бериллия в уране и других металлах. При пользовании этим методом вполне достаточно применение приборов со средней дисперсией.

Скрибнер и Маллин [477] определяли бериллий в уране по методу фракционной дистилляции в присутствии окиси галлия в качестве носителя. Ими использована дуга постоянного тока (10 а) между специально сконструированными электродами. Анод — графитовый стержень диаметром 6 мм, длиной 15 мм с каналом в верхней части (диаметр 4 мм, глубина 7 мм). Катодом служит графитовый стержень, заточенный на конус. Конструкция анода обеспечивает равномерное нагревание его по всей длине, за исключением торцевой части.

100 мг пробы загружают в канал электрода таким образом, что она занимает  $\frac{1}{4}$  глубины канала. Перед сжиганием пробу анализируемого материала переводят в  $U_3O_8$ . Затем добавляют  $Ga_2O_3$  из расчета 2 ч.  $Ga_2O_3$  на 2 ч.  $U_3O_8$ . Носитель стабилизирует горение дуги, этим достигается увеличение интенсивности линий незначительных примесей в пробе. В качестве аналити-

ческих использованы линии Ве 2348,6; 3130,4 и 3131,1 Å, внутренним стандартом служит хром.

Чувствительность определения бериллия  $10^{-5}\%$ , точность определения  $10\%$ .

Аналогичным методом Дель Гроссо и Лэндис анализировали цирконий [478]. В числе определяемых металлов были Ве, В, Fe, Mn и др. Носитель — хлорид серебра. Условия возбуждения были те же, что и при анализе урана. Цирконий, растертый в порошок, предварительно прокаливает, чтобы получить двуокись.

Механизм действия носителя в этом случае заключается в химическом взаимодействии хлорида серебра с окислами, в результате которого образуются более летучие хлориды.

По линии Ве 2348,6 Å можно определить  $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$ ; по линии Ве 3131,1 Å —  $2$ — $5 \cdot 10^{-5}\%$  бериллия.

Об определении бериллия методом фракционной дистилляции с носителем  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  см. работу [480].

Зайдель с сотр. [481—483] усовершенствовал метод фракционной дистилляции (разделил два процесса — испарение и возбуждение). Более летучие примеси, подлежащие определению, испаряются из труднолетучей основы, концентрируются в виде тонкого слоя на поверхности вспомогательного медного или графитового электрода и затем сжигаются. Этим достигается увеличение чувствительности и точности вследствие более полного устранения мешающего влияния фона. Благоприятным условием для разделения путем испарения является большое различие упругостей паров определяемого элемента и основы. Разделение удобнее всего производить из смеси окислов [483]. Авторы метода рекомендуют производить испарение в вакууме, так как в этом случае получается более плотный и прочный, чем на воздухе, слой примеси на торцевой поверхности электрода.

Так, метод испарения был, например, применен для определения бериллия в тории.

Двуокись тория представляет собой тугоплавкое вещество ( $4400^\circ\text{C}$ ). Большинство примесей можно возогнать в вакууме при  $1800$ — $1900^\circ\text{C}$ . Окись бериллия испаряется при более высокой температуре ( $2000$ — $2100^\circ\text{C}$ ).

Чувствительность определения  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Точность анализа  $\sim 11\%$ .

Определение бериллия (а также Li, Na, K, Cs, Zn, В, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) в тории по методу испарения. Примеси концентрируют на торцевой поверхности медного электрода и возбуждения при помощи конденсированной искры (индуктивность  $0,15$  мгн, емкость  $0,012$  мкф, расстояние между электродами  $2$  мм). Экспозиция  $10$  сек. Анализ проводят по методу трех эталонов. Для приготовления эталонов используют двуокись тория, прокаленную в высокочастотной вакуумной печи и не содержащую, по данным спектрального анализа, летучих примесей. К полученной таким образом двуокиси тория добавляют определенные количества титрованного раствора нитрата бериллия. Смесь прокаливают при  $700^\circ\text{C}$  и готовят из нее эталоны смешиванием с определенным количеством чистой окиси тория.

Градуировочные графики строят в координатах  $\Delta S - \log C$  ( $\Delta S$  — разность почернений аналитической линии и фона вблизи нее). Можно использовать внутренний стандарт  $\text{AuCl}_3$  особенно тогда, когда имеет место различие в составе проб и эталонов.

Для определения бериллия в качестве аналитических использовались линии 3130,42—3131,07 Å.

Метод испарения особенно успешно может быть использован при анализе чистых материалов, в которых определяемые примеси содержатся в ничтожных концентрациях. Большие концентрации примесей (от 0,1% и выше) делают невозможным применение метода испарения. Это вызвано тем, что повышение концентрации испаряемых примесей влияет на прочность слоя, который становится рыхлым. При сжигании это приводит к потерям и ошибкам. Ниже для сравнения приводится абсолютная чувствительность определения бериллия по методу А. Н. Зайделя и сотр., а также по методу Б. Скрибнера и Г. Маллина:

Метод	Абсолютная чувствительность, мкг
Испарение в вакууме	$5 \cdot 10^{-3}$
Фракционная дистилляция	$1 \cdot 10^{-2}$

По методу испарения произведено определение бериллия в окиси вольфрама [483а].

Чувствительность спектрального анализа можно повысить, используя химические методы отделения и обогащения проб. Так, для спектрального определения бериллия (наряду с другими примесями) в уране и плутонии предварительно отделяют его от основных элементов [484—486]. Этот метод позволяет значительно сократить содержание тяжелых металлов в сжигаемой пробе, что чрезвычайно важно при анализе радиоактивных препаратов.

Броди и др. [484, 485] используют для разделения анионит дауэкс-1.

Чувствительность определения бериллия в уране и плутонии  $10^{-5}\%$ . Погрешность составляет 30—50% от содержания бериллия.

Разделение производят в 12 *N* солянокислых растворах после окисления урана и плутония. Колонку со смолой предварительно промывают конц.  $\text{HCl}$ , затем через нее пропускают разделяемый раствор. Примеси элюируются  $\text{HCl}$  (дважды 12 *N*, а затем растворами с последовательно убывающей концентрацией до 5 *N*). Уран вымывается 5 *N*  $\text{HCl}$ , плутоний — 6 *N*  $\text{HCl}$ . Первые элюаты, содержащие примеси, упаривают, и часть раствора спектрографируют, используя возбуждение в медной искре. Для анализа достаточно 0,1 мл элюата.

Палей и Безрогова [486] применили метод ионного обмена для отделения бериллия от урана с использованием сульфосали-

циловой кислоты в качестве элюанта. Бериллий определяют затем спектральным методом.

Предложено также отделение бериллия от плутония экстракцией купфероната [487]. Чувствительность определения бериллия при помощи медной искры после отделения  $10^{-5}\%$ .

### Спектральное определение бериллия в минералах и рудах [488—511]

При анализе минерального сырья применяется главным образом возбуждение порошкообразных проб (дуговой разряд). Переведение анализируемых материалов в раствор производят в редких случаях. Анализ порошков руд и минералов более прост и требует небольшой затраты времени, что особенно удобно при выполнении полуколичественных определений [488—496].

Необходимым условием при количественном определении бериллия (как и других элементов в природных объектах) для получения воспроизводимых результатов и достаточной точности является стабилизация температуры дуги и уменьшение фракционного испарения.

Бериллий начинает поступать в пламя дуги при сжигании алюмосиликатных пород вместе с их основными компонентами и продолжает поступать в дуговой разряд после того, как основные компоненты уже улетучились. Ниже приводится последовательность появления линий элементов в угольной дуге при испарении пробы из канала анода при сжигании окислов\* [475]:

← Cs, Rb, K, Na, Li →

[Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, B, Pb, Tl, Mo, Sn, W, In, Ga, Ge] [Mn, Mg, Cu]  
[Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Cr, Al, V, Be, Ti, U] [Sc, Mo, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, W, B]

← редкоземельные металлы →

Для того чтобы уменьшить различие в скоростях поступления различных металлов в облако дуги, следует добиваться быстрого и полного сжигания пробы в источнике возбуждения. Одним из условий стабилизации температурного режима дуги и уменьшения влияния состава пробы является применение буферных смесей. В качестве стабилизатора и буфера в пробы часто вводят графитовый порошок. Из буферной смеси один и тот же элемент поступает в пламя дуги практически в одинаковых условиях, несмотря на разнообразный химический состав различных проб.

На рис. 23 приведены кривые выгорания бериллия в присутствии угольного порошка и без него [502]. Как видно, при добавлении угольного порошка поступление бериллия в разряд происходит сравнительно равномерно.

\* Спектры групп элементов, заключенных в квадратные скобки, заметно отличаются по времени появления в пламени дуги.

Хороший эффект стабилизации температуры дуги дает добавление солей некоторых элементов, обладающих низким значением потенциала ионизации (Li, Na, K и др.).

Русанов и Алексеева [499] предлагают смешивать руду перед испарением с карбонатом стронция и углем. Такая смесь обеспечивает спокойное горение дуги и равномерное испарение компонентов.

Большое значение имеют форма, размеры и расположение электродов в дуге для уменьшения эффекта фракционирования испарения компонентов руд. При испарении пробы из длинных и узких каналов в электроде явление фракционирования испарения сказывается меньше, чем при испарении из широких и мелких каналов. Русановым для определения бериллия в рудах применена дуга переменного тока между горизонтально расположенными электродами [475, 501].

Продувание воздуха при сжигании в горизонтальной дуге исключает эффект фракционного испарения благодаря тому, что испарение происходит непосредственно в пламени. Чувствительность определения бериллия таким методом повышается до  $5 \cdot 10^{-5}\%$  (средняя квадратичная ошибка  $\pm 5\%$ ).

Чувствительность спектрального определения можно увеличить, если избирательно повысить скорость испарения бериллия путем перевода его в более летучие соединения перед спектрографированием пробы или в процессе сжигания [479, 509, 510]. Так, анализируемая проба может быть предварительно обработана фтористоводородной кислотой для превращения бериллия во фторид [509].

Можно также полностью отделить бериллий в виде легко летучего соединения от основных компонентов анализируемых пород. Чувствительный метод определения бериллия (до  $2 \cdot 10^{-10}$  г) предложен Гальманом и Эстебаранцем [510]. Метод заключается в предварительной обработке порошка анализируемой породы трифторидом церия и прокаливании смеси при  $1000^\circ\text{C}$ . Образующийся в результате химической реакции фторид бериллия количественно испаряется и может быть сконцентрирован на алюминиевой подставке, которую затем используют в качестве одного из электродов искры. В различных породах этим методом возможно определить до  $10^{-6}\%$  бериллия.

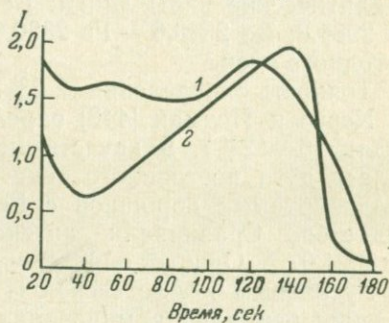


Рис. 23. Кривые выгорания бериллия из пробы с добавлением угольного порошка (1) и без него (2)

Ошибка определения для предельно низких концентраций бериллия 20—30%.

Реакция образования летучих соединений может протекать в твердой фазе между компонентами пробы в процессе ее возбуждения. Для этого вводят в пробу специальные добавки, например хлорид серебра, который реагирует с бериллием, образуя летучий хлорид [479].

Пируччини [497] разработал метод определения  $3 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ % бериллия в рудах испарением пробы (0,03 г) в дуге постоянного тока [180в] между угольными электродами. Линиями сравнения служили линии железа. Менялись следующие аналитические пары линий: Be 3131,0—Fe 2984,8; Be 3130,4—Fe 2984,8; Be 2348,6—Fe 2320,0. В работе использовался метод катодного слоя.

Точность определения  $\pm 5\%$ .

Керес и Пелман [448] определяли содержание бериллия в рудах (6—12%). В качестве источника возбуждения использовалась дуга постоянного тока. Пробу готовили смешиванием анализируемых порошков с  $Fe_2O_3$ ,  $Li_2CO_3$  и графита в виде брикетов. Сравнивали интенсивности линий Be 3321,34 и Fe 3021,07 Å. Ошибка определения  $\pm 3\%$ .

Русановым и Алексеевой [475, 500] разработан метод определения бериллия в минералах, рудах и продуктах переработки бериллиевого сырья, который нашел широкое применение. Существует экспрессный вариант этого метода для полуколичественных определений бериллия.

Источником возбуждения служила дуга переменного тока между горизонтально расположенными угольными электродами (15 а, 220 в). Electroды заточены в виде цилиндров диаметром 3 мм и длиной 10 мм, имеющих канал диаметром 1,5 мм, глубиной 8 мм.

Для приготовления эталонов может быть использована руда с известным содержанием бериллия. Руда с высокой концентрацией бериллия может быть разбавлена смесью кварца и полевого шпата (1 : 1) таким образом, чтобы получить нужный интервал определяемых концентраций бериллия.

Метод применим для анализа кварца, полевого шпата, смолы, флюорита и пригоден для интервала концентраций 0,002—0,5%.

Вероятная ошибка определения  $\pm 6\%$ . Спектры регистрируют при помощи приборов со средней дисперсией.

50 мг истертой в порошок анализируемой руды или эталона смешивают с 250 мг буферной смеси в агатовой ступке при добавлении спирта. Буферную смесь готовят смешиванием и растиранием карбоната стронция, угольного порошка, полевого шпата\* и карбоната бария (в соотношении 5 : 5 : 2 : 0,5,

\* Полевой шпат прибавляют для устранения влияния натрия и калия, присутствующих в рудах (понижают температуру дуги).

по весу). Приготовленную смесь туго набивают в каналы четырех угольных электродов. Расстояние между электродами во время экспозиции 4 мм. Экспонирование производится до полного испарения вещества из электродов (3—4 мин.).

Спектры фотографируются дважды через установленную перед щелью спектрографа Гортмановскую диафрагму с высотой отверстия около 0,5 мм.

Определение содержания бериллия в пробе производят по калибровочному графику, построенному в координатах: разность почернения аналитических линий бериллия и линии сравнения —  $\log$  концентрации бериллия [500].

Ниже приводятся аналитические линии и интервал определяемых концентраций бериллия:

Аналитические линии, А	Интервал концентрации Ве, %
Ве 2348,61 — Ва 2347,58	0,003 — 0,05
Ве 2650,47 — Ва 2347,58*	0,05 — 0,5

\* Определению мешает линия Рb 2650,4 А.

Русановым и Хитровым [501] чувствительность определения бериллия в виде порошковых проб в смеси с буфером увеличена до  $5 \cdot 10^{-5}\%$  благодаря продуванию пробы в электродное пространство при помощи воздушного дутья (ошибка  $\pm 5\%$ ).

Метод просыпки пробы с воздушным дутьем (угольная дуга переменного тока) применялся для определения бериллия в полевых условиях при поисках его месторождений [507].

Точность определения 10% (определение интенсивностей производилось по отношению к фону).

Подачу пробы в виде дисперсного порошка в электродное пространство (дуга между медными электродами) при помощи вибрирующего лоточка применяли в скоростном полуколичественном определении бериллия одновременно с Li, В и F [494].

Номоконова и Морозова [504] для анализа руд использовали метод введения проб на бумажных полосах в пламя активизированной дуги переменного тока между горизонтально расположенными угольными электродами.

Полоски бумаги длиной 20 см пропитывают раствором сульфата аммония и наносят на них 100—200 мг анализируемого материала. Время экспозиции 100—200 сек., сила тока 8 а. Внутренним стандартом служит хром, который вводят в пробы в виде 1,5%-ного раствора (1 мг). Эталоны готовят из природных соединений, не содержащих бериллия и близких по составу к анализируемой руде. Содержание бериллия определяют по методу трех эталонов. Графики строят в координатах: разность почернения аналитической пары линии —  $\log$  концентрации бериллия.

Для интервала концентраций 0,001—0,2% бериллия используют пару линий Ве 2348,6 — Cr 2855,7 А; для 0,2—1,0% — Ве 2650,7 — Cr 2677,2 А. Относительная ошибка метода  $\pm 5\%$ .

Хелц и Эннел [505] определяли бериллий в бериллиевых рудах и силикатных породах при помощи одних и тех же эталонов.

Анализируемый материал смешивают с тетраборатом лития (1 : 8) и прокаливают смесь при 1000° С. Остывший прозрачный плав измельчают, смешивают с графитовым порошком и прессуют в таблетки, которые используют в качестве нижнего электрода. Верхним электродом служит графитовый стержень, заточенный на конус. Возбуждение производят в разряде низковольтной искры (емкость контура генератора 2—10 мкф). Используют фотоэлектрическую регистрацию спектров. Аналитической парой линий служит Be 3131,07 — Li 3232,61 Å.

Нижний предел определяемых концентраций бериллия  $4 \cdot 10^{-4}\%$ .

Чаковы и Велевска [492] разработали метод анализа урановой руды с применением искры между медными электродами; пробу вносят в разряд при помощи верхнего ситового электрода. Методы определения бериллия в минеральном сырье приведены также в табл. 19.

Об определении бериллия в форстеритном фарфоре см. работу [511]. При использовании дискового вращающегося электрода и искрового разряда ошибка определения равна 3%.

### Спектральное определение бериллия в воздухе

Соединения бериллия очень токсичны, поэтому допустимые концентрации его в воздухе на предприятиях и в окружающей их атмосфере очень малы. По данным Комиссии по атомной энергии США, концентрация бериллия в воздухе на производстве не должна превышать  $2 \text{ мкг/м}^3$  (средняя допустимая ежедневная доза), а средняя месячная концентрация бериллия в окрестностях предприятий —  $0,01 \text{ мкг/м}^3$ . При анализе воздуха приходится, следовательно, иметь дело с очень низкими концентрациями бериллия.

Спектральный метод оказался наиболее подходящим для определения бериллия в воздухе, благодаря чувствительности и скорости аналитических операций. Разработкой методов спектрального анализа воздуха, загрязненного бериллием, занимались многие исследователи [211, 512—528] (табл. 20).

Приемы спектрографирования проб воздушной пыли те же, что и при определении бериллия в природных и промышленных объектах. Отбор проб воздуха осуществляется путем пропускания воздуха при помощи насоса через систему, состоящую из фильтровального устройства и счетчика для измерения количества пропущенного через нее воздуха. Применяется также электростатическое осаждение пыли [514]. В качестве фильтров для собирания пыли чаще всего используют фильтровальную бумагу [512, 515, 524—528] или специальные ацетатноцеллюлозные фильтры [520, 522]. Скорость пропускания воздуха через фильтрующее устройство устанавливается в зависимости от плотности и размеров используемых фильтров [522].

Анализируемый материал	Источник возбуждения	Условия определения	Определяемая концентрация Be, %	Аналитические линии, Å	Ошибка определения, %	Литература
Порошкообразные пробы руды	Дуга постоянного тока, угольные электроды	Метод катодного слоя	$3 \cdot 10^{-4}$ — $10^{-1}$	Be 3131,0—Fe 2984,8 Be 3130,4—Fe 2984,8 Be 2348,6—Fe 2320,0	±5	[497]
Порошкообразные пробы руды в смеси с SrCO <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> , BaCO <sub>3</sub> и угля	Дуга переменного тока между горизонтальными электродами	Метод полного испарения пробы из каналов электродов	$2 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	Be 2348,6—Ba 2347,57 Be 2650,47—Ba 2347,57	16	[499]
То же	Горизонтальная дуга переменного тока	Продувание пробы в пламя дуги	$> 5 \cdot 10^{-5}$	По абсолютным интенсивностям	±5—6	[475, 501]
Порошкообразные пробы, смешанные с угольным порошком и окисью бария	Дуга постоянного тока	Метод полного сжигания пробы из канала анода	$3 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	Be 2348,6—Ba 2347,6 Be 2650,6—Ba 2634,8 Be 2497,7—Ba 2634,8	±8	[502]
Порошкообразные пробы руд в смеси с графитовым порошком (1:1)	Дуга постоянного тока между угольными электродами	Метод катодного слоя	$9 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-1}$	Be 2348,6 Использована фотоэлектрическая регистрация спектров	±10	[503]
Порошкообразные пробы, приготовленные с добавлением соли хрома	Горизонтальная угольная дуга постоянного тока	Пробы вводят в пламя дуги на бумажных полосках	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ $2 \cdot 10^{-1}$ —2,0	Be 2348,6—Cr 2855,7 Be 2650,5—Cr 2677,2	±5	[504]
Порошкообразные пробы силикатов и бериллиевых руд в виде прессованных таблеток*	Низковольтная искра (емкость контура генератора 10—2 мф)	Таблетки пробы используют в качестве нижнего электрода; верхний электрод — графитовый стержень	$1 \cdot 10^{-4}$ —4,22	Be 3131,07—Li 3232,61 Использована фотоэлектрическая регистрация спектров	—	[505]
Порошкообразные пробы с давлением Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , кварца и графитового порошка	Дуга постоянного тока	Анод (графитовый стержень с накалом, сужающимся в глубину. Метод полного сжигания пробы	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	Be 2348,6 Be 3130,42	—	[506]
Порошкообразные пробы урановой руды в смеси с графитом	Искра между медными электродами	Проба вносится в верхний иттовый электрод	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	Be 3130,4—V 3130,7	±8	[492]
Порошкообразные пробы	Дуга переменного тока с угольными электродами, заточенными на конус	Метод просыпки при воздушном дутье	$5 \cdot 10^{-4}$ — $10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-2}$ —0,5	Be 2348,6 Be 3130,4 Be 3130,07 Для сравнения использован фон или линии железа	8—10	[507]
Порошкообразные пробы, приготовленные смешиванием с SrCO <sub>3</sub> и графитом (1:1:2)	Дуга постоянного тока	Обдувание электрода с пробой струей воздуха	$3 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$	Be 2348,6—Sr 2428,1	±3	[508]

\* Таблетки получают прессованием порошка, полученного сплавлением руды с LiBF<sub>4</sub> в смеси с графитом.

Спектральные методы определения бериллия в пробах воздуха

Предварительная обработка пробы	Условия спектрографирования	Источник возбуждения	Аналитические линии, Å	Определяемая концентрация	Точность, %	Литература
Озоление фильтра с пробой $H_2SO_4$ , $HNO_3$ и $HClO_4$ ; осаждение фосфата бериллия и растворение его в буферном кислом растворе	0,2 мл раствора высушивают в канале графитового анода	Дуга постоянного тока	Be 2348,6—Tl 2379,7	$2,5 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл	$\pm 10$	[448, 512]
Озоление фильтра смесью $H_2SO_4$ и $HClO_4$ и осаждение бериллия в виде $Be(OH)_2$ на носителе $Al(OH)_3$ ; растворение осадка в $HCl$	Выпаривание раствора в канале анода и возбуждение из буферной смеси ( $NaCl$ )	Дуга постоянного тока между угольными электродами	Be 2347,6—Al 2367	$5 \cdot 10^{-2}$ —200 мкг на фильтре	$\pm 20$	[513]
Растворение пробы в $HCl$ и добавление к раствору соли Al (внутренний стандарт)	Техника вращающегося дискового графитового электрода	Конденсированная искра	Be 3130,4—Al 3059,9	$5 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл	$\pm 10$	[514]
Озоление фильтра с пробой в канале графитового электрода	Испарение в присутствии носителя $BaCl_2$	Дуга постоянного тока	Be 2348,6	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-1}$ мкг Be	$\pm 11$	[518, 519]
Озоление фильтра $H_2SO_4$ + $HNO_3$	Техника вращающегося графитового электрода	Прерывистая дуга	Be 2348,6—Co 2347,3	От 0,2 мкг/м <sup>3</sup>	$\pm 10$	[520]
Озоление смесью $H_2SO_4$ , $Bz_2$ , $HNO_3$ или $HClO_4$ , $Bz_2$ , $HNO_3$ ; осаждение Be в виде фосфата с использованием $Ca_3PO_4$ в виде носителя и растворение осадка в $HCl$	Техника полого пористого электрода	Конденсированная искра	Be 3130—Al 2913	$1,5 \cdot 10^{-3}$ —50 мкг/мл	Воспроизводимость $\pm 5$	[521]
Озоление фильтра при 500° С и растворение золы в $HClO_4$ , $H_2SO_4$ , $HNO_3$ и $HF$ (внутренний стандарт — алюминий)	Техника вращающегося графитового электрода	То же	Be 3131—Al 2575 Be 3131—Al 3032 Be 2348—Al 3082	$2 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ % $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	Воспроизводимость $\pm 3$ —11	[522]

Таблица 20 (окончание)

Предварительная обработка [пробы]	Условия спектрографирования	Источник возбуждения	Аналитические линии, Å	Определяемая концентрация бериллия	Точность, %	Литература
Озоление фильтра при 800° С и растворение остатка в 11M HCl с добавлением соли Ga	Наносят 50 мл раствора на два графитовых электрода, предварительно пропитанных раствором апиэзоновой смолы в петролейном эфире, и высушивают	Высоковольтная конденсированная искра между горизонтальными электродами		1·10 <sup>-3</sup> мкг Ве	30	[523]
Озоление фильтра с пробой при 600—650° С, добавление к сухому остатку (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и прессование порошка в таблетки	Таблетки помещают на нижний электрод (катод)	Дуга постоянного тока между медными электродами	Ве 2848,6—Ni 2346,6	5·10 <sup>-3</sup> —3 мкг Ве на фильтре	6	[524]
Озоление фильтра, добавление к сухому остатку порошка графита и Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Испарение из канала анода порошкообразной пробы	Дуга постоянного тока		1·10 <sup>-2</sup> —30 мкг Ве		[525]
Озоление фильтра сухим способом; добавление графита и внутреннего стандарта	Полное сжигание пробы из канала анода в атмосфере CO <sub>2</sub>	Угольная дуга постоянного тока	Ве 2348,6—Lu 2657,8 Ве 3321,08—Lu 3312,11 Ве 3131,07—Lu 2969,82	1·10 <sup>-2</sup> —10 мкг/г 10,0—600 мкг/г 2—100 мкг/г	±8—20	[526]
Сжигание фильтра на электроде	—	Высоковольтная конденсированная искра между серебряными электродами; нижний электрод — вращающийся дисковый	Ве 3130,42 Ве 3131,07—Mo 3132,59	До 10 <sup>-3</sup> мкг	Воспроизводимость 14	[527]
Озоление фильтра H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HNO <sub>3</sub> ; введение Sc в качестве внутреннего стандарта	Техника вращающегося дискового графитового электрода	Высоковольтная конденсированная искра	Ве 3130,4—Sc 3630,7	1·10 <sup>-2</sup> —50 мкг/л	6—20	[528]

Контроль чистоты воздуха производится также при помощи автоматических приборов — регистраторов, в которых используется непосредственное продувание воздуха через зону разряда [515] или просасывание воздуха через отверстия в электродах, просверленных вдоль оси и заключенных в стеклянный шар [211]. В последнем случае возбуждение пробы производится при помощи искры, так как дуга неустойчива по отношению к продуванию воздуха.

В ускоренных вариантах определения бериллия фильтр с пробой помещают в канал угольного электрода и озоляют при осторожном нагревании и затем прокаливают при помощи паяльной лампы. После остывания смешивают золу с носителем  $\text{BaCl}_2$  и внутренним стандартом  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и возбуждают пробу в дуге постоянного тока. Эталоны готовят путем нанесения раствора сульфата бериллия различной концентрации на фильтровальную бумагу. В качестве аналитической используют линию  $\text{Be}$  2348,6 Å.

Чувствительность метода  $0,005 \text{ мкг Ве/м}^3$  воздуха [519]. Средняя квадратичная ошибка 11%.

По данным работы [527], до  $10^{-3} \text{ мкг бериллия}$  с ошибкой 14% можно определить сжиганием фильтра в высоковольтной искре между серебряными электродами, из которых нижний представляет собой вращающийся диск. В качестве аналитической пары применяют дублет  $\text{Be}$  3130,42—3131,07 и линию  $\text{Mo}$  3132,59 Å.

Полное сжигание порошкообразной пробы в дуге постоянного тока использовалось авторами работ [525, 526].

Фильтры с пробой озоляют сухим способом в платиновом тигле и остаток смешивают с порошком графита и внутренним стандартом. Рекомендована контролируемая атмосфера  $\text{CO}_2$  при сжигании [526]. Чувствительность этого метода  $1 \cdot 10^{-6}\%$  или  $1 \cdot 10^{-4} \text{ мкг Ве}$  на электрод.

При возбуждении спрессованного в таблетки порошка, полученного после озоления фильтра с пробой при  $500\text{—}600^\circ\text{C}$  и смешивания остатка с сульфатом аммония, применяют дугу постоянного тока между медными электродами [524]. Таблетки помещают на нижний электрод. Внутренним стандартом служит никель. Концентрация бериллия  $5 \cdot 10^{-3}\text{—}3 \text{ мкг}$  на фильтре определяется с ошибкой 6%.

В других методах спектрографическому анализу предшествует химическая обработка фильтров с пробой смесью концентрированных серной и азотной кислот (или хлорной и азотной) и фтористоводородной кислотой. Используется также окисление смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или  $\text{HClO}_4$ ),  $\text{Br}_2$  и  $\text{HNO}_3$  [521]. Далее сухой остаток после обработки можно перевести в раствор действием соляной кислоты. Возбуждение полученного раствора производится в дуге постоянного тока после испарения раствора под

инфракрасной лампой в канале анода или в искре с использованием вращающегося графитового дискового электрода [514, 520, 522, 528] и пористого полого электрода [516, 521].

Смит и др. [514] применили для определения содержания бериллия в воздухе возбуждение в искре с дисковым графитовым электродом. Для этого собранную на фильтре пыль переносят смыванием этиловым спиртом в стакан, выпаривают, добавляя соляную кислоту (1:1), снова выпаривают и добавляют к сухому остатку одну каплю HCl и соль алюминия (1,5 мг Al/мл). 2 мл раствора в кварцевой лодочке подвергают действию искры.

Аналитическая пара линий Be 3130,4 — Al 3059,9 Å. Область определяемых концентраций  $5 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-2}$  мкг Be/мл. Средняя квадратичная ошибка 10%.

Суден [520] подвергал анализу раствор, полученный обработкой фильтра с пылью из воздуха  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  и разбавлением остатка водой (вводят сульфат кобальта, 8 мг Co). Использована техника вращающегося графитового диска и разряд прерывистой дуги. Сравнивают интенсивности аналитических линий Be 2348,5 и Co 2347,3 Å. Чувствительность определения 0,1 мкг Be на фильтре или 0,2 мкг/м<sup>3</sup> воздуха.

Ошибка определения 10%.

Браш [522] рекомендует возбуждение спектров растворов, полученных при обработке фильтров в смеси 2 мл  $H_2SO_4$ , пяти капель конц.  $HNO_3$ , двух капель 70%-ной  $HClO_4$  и двух капель 48%-ной HF в конденсированной искре ( $C = 0,0025$  мкф, самоиндукция 155 мГн) с вращающимся графитовым диском. Анализу подвергалось 10 мл раствора, полученного указанным выше способом и содержащего 1 мкг Al (в виде  $AlCl_3$ ). Время экспозиции 2 мин. (предварительное обыскривание 10 сек.).

Для определения содержания бериллия используют следующие аналитические пары линий:

Линии, Å	Концентрация Be, %
Be 2348 — Al 3082	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Be 3131 — Al 3082	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$
Be 3131 — Al 2575	$2 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$

Воспроизводимость 11% (при концентрации Be в воздухе 0,35 мкг/м<sup>3</sup>).

Иногда при спектральном определении бериллия в воздухе применяется предварительное отделение его от других примесей путем соосаждения фосфата бериллия с фосфатом кальция [521], или его гидроокиси с  $Al(OH)_3$  [513], а также при помощи экстракции бериллия в виде ацетилацетоната [530]. Однако в приведенных работах имели место потери бериллия при выделении и концентрировании.

## Спектральное определение бериллия в биологических пробах

Спектральному определению бериллия в биологических пробах (крови, костях, мягких тканях) предшествует, как правило, химическая обработка пробы, заключающаяся в удалении органических веществ и выделении бериллия (см. стр. 185). Стадия отделения бериллия от мешающих элементов и концентрирования его наиболее трудоемка и ответственна, поскольку здесь может происходить потеря бериллия.

После озоления проб бериллий выделяют соосаждением с фосфатами [512, 514, 530] или экстракцией в виде ацетилацетоната [529, 577, 578]. Хорошие результаты получены ионообменным методом, который заключается в предварительном отделении сульфата кальция и пропускании раствора через колонку с катионитом в водородной форме и затем элюировании бериллия 5N HCl [578].

В табл. 21 приведены данные о спектрохимическом определении  $\sim 10^{-4}\%$  бериллия в биологических материалах.

Ошибка определения бериллия обычно не более 20%.

Смит и др. [514] отделяют бериллий с фосфатом марганца в присутствии комплексона III для связывания в комплекс мешающих кальция и маг-

Таблица 21

Спектральные методы определения бериллия в биологических объектах

Подготовка пробы	Источник возбуждения	Условия возбуждения	Аналитическая пара линий, Å	Определяемая концентрация	Точность, %	Литература
Выделение бериллия в виде фосфата с кол-лектором Са или экстракцией ацетилацетоната бериллия хлороформом	Дуга постоянного тока между графитовыми электродами	Возбуждение пробы раствора (0,2 мл), помещаемой в канал нижнего электрода (метод катодного слоя)	Be 2348,6— Tl 2379,7 Be 2650,8— Tl 2580,2	0,005—0,3 мкг 2—30 мкг/мл	—	[512, 529]
Выделение бериллия с фосфатом кальция	Дуга постоянного тока	Возбуждение пробы осадка фосфата (внутренний стандарт — алюминий)	Be 2348,6— Al 2321,6	До 0,04 мкг/л мочи	$\pm 20$	[530]
Экстракция в виде ацетилацетоната бериллия	Высоковольтная искра между графитовыми электродами	0,1—0,2 мл раствора испаряют с торца графитового электрода	Be 3130,4— Sc 3630,7	$\geq 0,1$ мкг/л мочи	$\pm 20$	[528]
Непосредственный анализ тканей без озоления и извлечения бериллия	Дуга постоянного тока			$> 0,001$ мкг BeO	—	[532]

ния. Осадок фосфата растворяют в кислоте и анализируют раствор путем возбуждения его в искре с использованием дискового вращающегося электрода. В качестве внутреннего стандарта служит алюминий.

Определение бериллия в интервале 0,005—0,025 мкг/мл осуществляется с относительной ошибкой  $\pm 10\%$ . Метод был применен к анализу мочи.

Иногда для быстрого проведения анализа можно не отделять бериллий [532].

Чувствительность определения этим методом составляет 0,001 мкг ВеО.

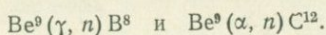
Определение бериллия в нефтеносных водах с использованием плазменного разряда.

Коллинз и Пирсон [532а] предложили быстрый спектрохимический метод определения бериллия в нефтеносных водах, заключающийся в предварительном экстрагировании ацетил-ацетоната бериллия в присутствии комплексона III хлороформом и возбуждении пробы раствора, подаваемой в разряд при помощи распылителя. Возбуждение спектров производят от дуги постоянного тока (18 а) в атмосфере гелия или аргона. Метод позволяет обнаружить 0,005 мкг Ве в 10 мл  $\text{CHCl}_3$ , что соответствует  $6,3 \cdot 10^{-3}$  мкг на электроде.

Стандартное отклонение 2—20% (при определении 0,01—1,0 мкг Ве/л).

### РАДИОАКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Радиоактивационные методы определения бериллия основаны на специфических ядерных реакциях



По сравнению с другими элементами бериллий обладает очень низкой энергией связи нейтронов в ядре, благодаря чему он сравнительно легко их отдает при действии  $\gamma$ -лучей и  $\alpha$ -частиц.

Особенно важна для аналитической химии реакция бериллия с  $\gamma$ -лучами; порог фотонейтронной реакции Ве ( $\gamma, n$ ) очень низок (1,67 Мэв), а количество нейтронов, возникающих при облучении бериллиевых проб  $\gamma$ -лучами с энергией 1,7—2,2 Мэв пропорционально содержанию бериллия в пробе.

По избирательности фотонейтронный метод занимает исключительное положение среди других аналитических методов, так как не требует отделения бериллия практически от любых сопутствующих элементов. Радиоактивационные методы определения бериллия очень перспективны для анализа сложных по составу проб — при их использовании исключаются из методики трудоемкие операции вскрытия минералов и отделения бериллия, которые к тому же связаны с некоторыми потерями определяемого элемента.

Возможность аналитического использования фотонейтронной реакции для определения бериллия была установлена еще в 1938 г. [533], позднее метод получил развитие в работах [534—538]. В настоящее время фотонейтронный метод широко используется для аналитических целей. Описан ряд установок как лабораторного типа, так и портативных для обнаружения бериллиевых месторождений [539—542]. Фотонейтронному методу посвящена монография [538], в которой даны основы метода, описаны аппаратура и методики анализов с указанием возможностей устранения помех, а также приведена инструкция по технике безопасности при работе с источником.

Кроме того, в литературе можно найти описание различных вариантов анализа бериллиевых материалов на основе реакций  $\text{Be}(\gamma, n)$  [212, 533—550] и  $\text{Be}(\alpha, n)$  [551—554].

### Фотонейтронный метод

Наиболее удобным  $\gamma$ -источником является радиоактивный препарат сурьмы-124 (период полураспада 60 дней, энергия  $\gamma$ -лучей 1,7—2,1 Мэв). По сравнению с радиевым источником [536]  $\text{Sb}^{124}$  дает большой выход квантов с энергией, необходимой для протекания фотонейтронной реакции бериллия. Кроме того, радиевые источники имеют собственный нейтронный фон. Наиболее часто применяются цилиндрические источники с активностью препаратов  $\text{Sb}^{124}$  50—200 мкюри.

Было предложено также использование генератора Ван де Граффа для получения  $\gamma$ -лучей, возникающих в результате облучения вольфрамовой мишени электронами с энергией 2,1 Мэв [554а].

Для регистрации фотонейтронов используются детекторы нейтронов — пропорциональные борные счетчики с трифторидом бора, обогащенным изотопом  $\text{B}^{10}$ .

В Советском Союзе применяется борный счетчик типа СНМО-5, параметры которого выбраны таким образом, что делают его малочувствительным к  $\gamma$ -фону (при мощности  $\gamma$ -лучей  $10^4$  мкюри/сек фон счетчика равен 1—2 имп/мин). Применение находят также сцинтилляционные борные счетчики В—ZnS (Ag), но последние несколько более чувствительны к  $\gamma$ -лучам и применяются, как правило, при меньшей мощности потока  $\gamma$ -лучей.

В установках для определения бериллия используют часто несколько счетчиков для повышения чувствительности метода.

Межиборская [537, 538] приводит конструкцию установки ФНМ-2 с одним счетчиком. Необходимой частью этой установки являются свинцовые экраны для защиты от  $\gamma$ -лучей и нейтронов. В парафиновом блоке (рис. 24) в виде цилиндра диаметром и высотой 300 мм, служащем для замедления нейтронов, имеется два цилиндрических канала. Один из них расположен в середине блока, второй — под углом  $27^\circ$  к первому. В первом канале помещаются  $\gamma$ -источник и анализируемая проба, находящиеся в свинцовой защите в виде экрана (внутренний экран). Во втором канале располагается борный

счетчик. Внутренний свинцовый экран ослабляет поток  $\gamma$ -лучей, защищает от них борный счетчик, но не препятствует проникновению нейтронов в парафиновый замедлитель, так как свинец обладает низким сечением захвата нейтронов. Источник с пробой располагается эксцентрично внутри свинцового цилиндра, так что толщина стенок экрана неодинакова. Внутренний экран можно поворачивать вокруг оси, изменяя тем самым расстояние между источником и пробой, с одной стороны, и борным счетчиком — с другой, одновременно изменяя толщину свинцового экрана, разделяющего источник с пробой от счетчика. В передней части парафинового блока вставлен свинцовый полуцилиндр для защиты (толщина 20 мм), а весь блок помещен в наружный экран, собранный из колец разной толщины с наибольшим экранированием середины блока. Пробы и источник вставляются сверху канала. Прободержатель представляет собой цилиндр, закрытый сверху и снизу защитными пробками. Пробы находятся в плексигласовых кюветах в виде цилиндров с двойными стенками, между которыми помещается проба.

$\gamma$ -Источник — цилиндрический стержень длиной 50 мм и диаметром 2 мм с первоначальной активностью 100—150 мкюри — находится в середине пробы. Для регистрации нейтронов используется прибор СЧ-3 с пропорциональным счетчиком СНМО-5, наполненный трифторидом бора, обогащенным на 90% изотопом В<sup>10</sup>.

Вследствие небольшого периода полураспада  $Sb^{124}$  активность ее снижается со временем. При наибольшей активности источника устанавливают максимальное удаление источника от счетчика (при 100—190 мкюри). Через 1—1,5 месяца меняют положение источника, поставив его на среднее удаление (при 100—60 мкюри), ещё через 1,5 месяца (60—40 мкюри) ставят источник в самое близкое положение к счетчику. Увеличение расстояния между ними с одновременным увеличением толщины свинцового экрана при максимальной активности источника ослабляет облучение счетчика  $\gamma$ -лучами и позволяет установить фон прибора не более 1—2 имп/мин.

Предварительно прибор проверяют по стандартному бериллиевому препарату, который обеспечивает скорость счета 2000—3000 имп/мин, затем измеряют фон.

Подлежащие анализу образцы измельчают до 100—500 меш для получения однородной массы и помещают в кюветы (наполнение кювет производят до определенной высоты). Затем облучают образец и измеряют скорость счета в течение определенного периода времени.

Скорость счета, имп/мин	Продолжительность, мин.
250	15
250—1000	10
>1000	5

Сначала измеряют пробу, затем — эталон при той же высоте слоя и ширине кюветы.

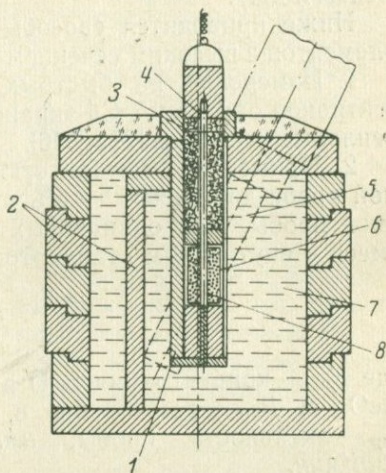


Рис. 24. Установка для фотонейтронного определения бериллия (ФНМ-2):

1 — внутренний свинцовый экран; 2 — свинцовая защита; 3 — держатель пробы; 4 — держатель источника; 5 — борный счетчик; 6 — проба; 7 — парафиновый блок; 8 — источник  $Sb^{124}$

Расчет ведут по формуле

$$K_{\text{пр}} = K_{\text{эт}} \frac{I_{\text{пр}} \cdot P_{\text{эт}}}{I_{\text{эт}} \cdot P_{\text{пр}}},$$

где  $K_{\text{пр}}$  и  $K_{\text{эт}}$  — содержание бериллия в пробе и эталоне, %;  $P_{\text{пр}}$  и  $P_{\text{эт}}$  — вес пробы и эталона;  $I$  — скорость счета с поправкой на фон.

Основным источником ошибок в фотонейтронном методе является присутствие в образцах элементов с высоким сечением захвата медленных нейтронов (бор, литий, редкоземельные элементы и др.).

Ниже приводятся способы устранения мешающего влияния элементов с высоким сечением захвата нейтронов:

1. Измерение на быстрых нейтронах. Для этого детектор нейтронов окружают Cd-экраном, который полностью поглощает тепловые нейтроны [212, 546].

2. Применение метода стандартных добавок. К анализируемой пробе добавляют ~ 5% окиси бериллия от веса анализируемой пробы. При одинаковых объемах пробы и приготовленной смеси с внутренним стандартом концентрация бериллия в пробе

$$K_{\text{пр}} = K_{\text{эт}} \frac{P_{\text{эт}}}{\frac{I_{\text{см}}}{I_{\text{пр}}} \cdot P_{\text{см}} - P_{\text{пр}}},$$

где  $K_{\text{эт}}$  — концентрация BeO в смеси, %;  $P_{\text{эт}}$  — вес добавленной BeO, г;  $P_{\text{пр}}$  — вес пробы в смеси, г;  $P_{\text{см}}$  — вес смеси, г;  $I_{\text{пр}}$  — активность пробы, *имп/мин*;  $I_{\text{см}}$  — активность смеси, *имп/мин*.

3. Введение значительных количеств элементов с большим сечением захвата нейтронов; этим достигается одинаковый уровень помех [546].

4. Выбор величины навесок. Ошибка за счет самопоглощения нейтронов значительно снижается при использовании небольших кювет (расстояние между стенками кюветы 5 мм). При навеске 50 г присутствие в пробе 2,5% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, 5% Li<sub>2</sub>O, 2,5% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вносит ошибку 10—12%, а при навеске 5 г мешающее действие практически отсутствует [5546].

5. Экстраполяция к нулевому слою. Для этого измеряют пробу и эталон в кюветах разной величины. Экстраполируют кривую зависимости результатов анализа от толщины слоя пробы к нулевому слою. Нужный результат находят по формуле

$$K_0 = K_1 + (K_1 - K_2) \frac{d_1}{d_2 - d_1},$$

где  $K_0$  — истинный результат;  $K_1$  и  $K_2$  — результаты определения в малом и большом цилиндре соответственно;  $d_1$  и  $d_2$  — толщина слоев (расстояние между стенками кювет) в малом и большом цилиндрах.

Эталоны должны приближаться по составу к анализируемым бериллиевым объектам, так как с этим связано неодинако-

вое поглощение  $\gamma$ -лучей пробой и эталоном. Следует соблюдать при измерениях условия одинаковой насыпной плотности анализируемых проб и эталонов, хотя степень измельчения проб не отражается на результатах определения [543, 550].

Чувствительность метода определяется активностью  $\gamma$ -источника и продолжительностью измерения. При анализе проб весом  $\sim 100$  г и продолжительности измерения  $\sim 25$  мин. чувствительность метода составляет 0,001—0,002% BeO (активность источника 200—300 мкюри).

Установки с тремя счетчиками нейтронов при активности  $\gamma$ -источника 30—40 мкюри позволяют достичь чувствительности 0,003% BeO, а при активности 90—100 мкюри — 0,001% [555].

Точность при определении  $n \cdot 10^{-3}\%$  бериллия составляет 20—30%,  $n \cdot 10^{-2}\%$  — 10—20%,  $n \cdot 10^{-1}\%$  и выше — 3—10%.

Недостаток метода — необходимость тяжелой свинцовой защиты. Для упрощения защиты от  $\gamma$ -излучения часто прибегают к использованию  $\gamma$ -источников с небольшой активностью (1—20 мкюри) [540, 548]. При использовании незначительного количества пробы и правильном выборе геометрической формы кювет чувствительность метода анализа бериллиевых руд практически достаточна. Например, при применении источника  $Sb^{124}$  с активностью 1—3 мкюри и пробы весом 25 г измерение в течение 1—2 час. позволяет определить 0,1% BeO с ошибкой 0,01—0,03% [548].

Метод был применен также для анализа растворов [537, 549] и твердых фаз суспензий (флотационные пульпы) [549].

Установлена зависимость скорости счета нейтронов от общего содержания бериллия, объема суспензии, удельного веса твердых и жидких фаз суспензии, высоты слоя и т. д. [555а]. Среднее отклонение между содержанием бериллия, установленным измерением сухих порошков и в пульпе, составляет 6%.

Для определения бериллия в пробах большого объема предложен прибор «Берилл» с высокочувствительным сцинтилляционным счетчиком нейтронов [555б]. Источником  $\gamma$ -излучения служит  $Sb^{124}$ , активность излучения 10 мкюри. При измерении в течение 10 мин. достигается чувствительность, равная 0,002% BeO.

Очень быстрый метод определения бериллия в рудах по реакции Be ( $\gamma, n$ ) описан в работе [554а]. Нейтроны, получающиеся при облучении пробы, замедлялись в полиэтилене и захватывались серебряным диском. Наведенную активность  $Ag^{108}$  и  $Ag^{110}$  (пропорциональную содержанию бериллия) определяют  $\gamma$ -счетчиком. Продолжительность анализа 4 мин.

### Определение бериллия по ядерной реакции Be( $\alpha, n$ )

Выход ядерной реакции в результате облучения бериллия  $\alpha$ -частицами наибольший по сравнению с другими элементами и

составляет 80 нейтронов на каждые  $10^6$   $\alpha$ -частиц, тогда как, например, для алюминия выход всего лишь 0,74, для кремния 0,16 нейтронов на  $10^6$   $\alpha$ -частиц.

Однако по сравнению с фотонейтронным метод менее избирателен; такую же реакцию дают бор и фтор. Кроме того, чувствительность метода, основанного на реакции  $\text{Be}(\alpha, n)$ , меньше вследствие малой проникающей способности  $\alpha$ -лучей. Для повышения чувствительности необходимо использовать при измерении очень тонкие образцы проб. Преимущества метода: не требуется тяжелая свинцовая защита; нужны лишь малые количества анализируемых продуктов.

В качестве  $\alpha$ -источника применяется изотоп полония-210 (период полураспада 138,3 дня, энергия  $\alpha$ -излучения 5,3 Мэв). Для изготовления источника полоний наносится на поверхность платиновой фольги методом вакуумного напыления. Для того чтобы избежать загрязнения пробы полонием, рекомендуется закрывать слой полония тонкой фольгой, не поглощающей  $\alpha$ -излучения.

Образцы для анализа готовят путем насыпания анализируемых продуктов в кассету, на которую ставится  $\alpha$ -источник.

При облучении  $\alpha$ -частицами бериллия возникают быстрые нейтроны. В работах [551—553] использованы парафиновые замедлители и установка СЧ-3 для регистрации нейтронов с тремя нейтронными счетчиками СНМО-5 с  $\text{BF}_3$ , обогащенным  $\text{B}^{10}$ .

Число нейтронов, образующихся в результате реакций  $\alpha$ -частиц с бериллием в различных материалах, пропорционально содержанию бериллия. Содержание бериллия находят по градуировочному графику, построенному для синтетических смесей (например берилла и кварца или полевого шпата).

Метод применен для контроля продуктов обогащения бериллиевых руд [551, 552]. Степень измельчения анализируемого материала не оказывает влияния на результаты определения, т. е. все  $\alpha$ -частицы поглощаются пробой вследствие их малой проникающей способности. Так как в результате реакции  $\text{Be}(\alpha, n)$  возникают главным образом быстрые нейтроны, не следует опасаться самопоглощения в пробе. Фтор не должен присутствовать в анализируемых объектах (дает аналогичную ядерную реакцию с  $\alpha$ -частицами).

Ошибка определения приведенным методом 1—2%.

Метод использован также для анализа растворов [553] при непосредственном облучении или при облучении через слюдяное стекло кюветы. Для проведения анализа достаточно 1 мл раствора. Важно только сохранять всегда одинаковые геометрические формы анализируемого раствора и эталонов, а также расстояние от источника до поверхности раствора.

Плаксин, Беляков и Старчик [557] предлагают регистрировать не нейтроны, возникающие в результате реакции  $\text{Be}^9(\alpha, n)\text{C}^{12}$ , а  $\gamma$ -излучение, которое возникает за счет разрядки образовавшегося возбужденного ядра  $\text{C}^{12}$ . Энергия  $\gamma$ -излучения составляет

4,45 и 7,65 Мэв. В этом случае обычно мешающие реакции  $\text{Be}(\alpha, n)$  легкие элементы (бор, фтор, литий) не влияют на результаты определения, так как не дают  $\gamma$ -излучения с такой энергией. В спектре  $\gamma$ -излучения полония имеются кванты лишь с малой энергией (0,8 Мэв при активности источника  $> 150 \text{ Кэв}$ ).

Регистрация  $\gamma$ -квантов при реакции  $\text{Be}(\alpha, n\gamma)$  может быть осуществлена при помощи сцинтилляционного спектрометрического кристалла NaJ, активированного таллием, и сцинтилляционного датчика УСД-1 [557]. В качестве анализируемых образцов в работе [557] использованы тонкие слои вещества (20 мк), которые получают напылением вещества (50—100 мг) на подложку.

При содержании бериллия, равном 1%, и продолжительности счета 30 мин. относительная ошибка определения не превышает 15% (активность  $\alpha$ -источника 5 мкюри).

Для определения микроколичеств бериллия можно использовать  $\alpha$ -источник с большей активностью (5 кюри) [556].

В биологических объектах по реакции  $\text{Be}(\alpha, n\gamma)$  можно открыть 0,01% Be без предварительного озоления пробы [554].

### ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Флуориметрические методы определения бериллия основаны на измерении интенсивности флуоресценции его соединений с некоторыми органическими веществами (производными флавонона, оксиантрахинона, 8-оксихинолина и др.). Флуоресцентные реагенты на бериллий приведены в табл. 11.

Чувствительность отдельных флуориметрических методов (например с морином) соизмерима с чувствительностью спектральных методов и значительно выше спектрофотометрических. Флуориметрические методы в большинстве случаев характеризуются более высокой избирательностью, чем спектрофотометрические.

Определение бериллия с морином [213, 314—322, 558—569]

В щелочном растворе, содержащем бериллий, морин вызывает желто-зеленую флуоресценцию. При помощи морина можно обнаружить  $5 \cdot 10^{-4} \text{ мкг Ве/мл}$  [321].

На рис. 25 изображены спектры поглощения, возбуждения и флуоресцентного излучения растворов морина и его комплекса с бериллием [558]. Максимум интенсивности флуоресценции при рН 11,5—13,0 соответствует  $\sim 530 \text{ мкм}$  [321а, 558] (максимум поглощения щелочных растворов морина находится при 540 мкм) [321а]; максимум поглощения и возбуждения комплекса — при 430—440 мкм [322, 558].

По данным Силла и Уиллиса [322], в щелочном растворе (рН 11,5) состав комплекса бериллия с морином соответствует

отношению  $\text{Be} : \text{морин} = 1 : 1$ , по другим данным [321, 321a], комплекс бериллия с морином имеет состав 3 : 2. По-видимому, в системе сосуществуют три комплекса  $\text{BeMor}$ ,  $\text{Be}_2\text{Mor}_2$  и  $\text{BeMor}_2$  [569a].

Интенсивность флуоресценции бериллия с морином с увеличением концентрации щелочи сначала возрастает, затем уменьшается (рис. 26), оставаясь практически неизменной в 0,02 — 0,1 *N* растворе  $\text{NaOH}$ . В присутствии буферных смесей флуоресценция более устойчива. Предложены пиперидиновый (рН 11,5) [213] и боратный буфер (рН  $\approx$  13) [558], которые позволяют получать более воспроизводимые и точные результаты.

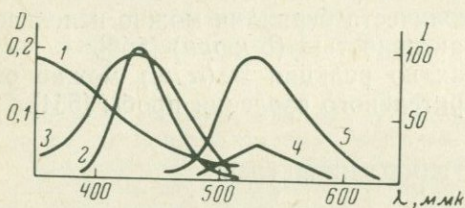


Рис. 25. Спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции растворов морины и его комплекса с бериллием:

Спектры поглощения растворов морины (1) и комплекса с бериллием (2); 3 — спектр возбуждения комплекса с бериллием; спектры флуоресценции растворов морины (4) и комплекса с бериллием (5)

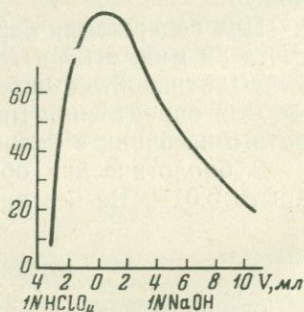


Рис. 26. Влияние концентрации щелочи на интенсивность флуоресценции комплекса бериллия с морином

Влияние концентрации морины на интенсивность флуоресценции подробно изучено [213, 560, 567, 568]. С увеличением концентрации морины интенсивность флуоресценции сначала растет, достигая максимума приблизительно при  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$  (рН 11,5; 0,5  $\mu\text{г}$   $\text{Be}$ ). Однако при дальнейшем увеличении концентрации морины интенсивность падает вследствие поглощения реагентом возбуждающего излучения. Флуоресценция растворов морины зависит от степени очистки реагента [213] (наиболее чистые препараты дают наименьшую флуоресценцию).

При флуориметрическом определении значительных концентраций бериллия лучше использовать максимальную концентрацию морины. При низких содержаниях бериллия чувствительность можно увеличить за счет уменьшения концентрации морины. Однако использование меньших количеств реагента уменьшает выход комплекса бериллия и требует более строгого контроля условий определения рН, концентрации реагентов, присутствующих солей и температуры [213].

Недостаток метода — неустойчивость щелочных растворов морины по отношению к кислороду воздуха. Окисление морины катализируется ионами Cu, Ag, Mn, присутствующими в растворе в «следовых» количествах. Флуоресценция растворов соединения бериллия с морином достигает максимального значения через 5 мин. и остается практически постоянной в течение 20 мин., затем довольно быстро падает [321a]. Для стабилизации растворов вводят станнит или комплексоны [322]. Интенсивность флуоресценции проб и эталонных растворов измеряют через одинаковые промежутки времени [213, 558]. Присутствие алюминия в больших количествах, хотя и вызывает некоторое уменьшение интенсивности флуоресценции, приводит к повышению устойчивости растворов бериллий-моринового комплекса [322]. В присутствии этилового и метилового спиртов интенсивность флуоресценции увеличивается [321, 321a].

Для повышения интенсивности флуоресценции Лайтинен и Кивало [560] вводят в анализируемый раствор значительные количества хлорида или сульфата натрия, однако, согласно данным Флоренса [559], это нецелесообразно, так как высокие концентрации хлорида способствуют более быстрому уменьшению флуоресценции со временем.

Мориновый метод благодаря высокой чувствительности, несмотря на указанные недостатки, можно считать одним из наиболее перспективных методов определения бериллия. Многие исследователи для повышения надежности и чувствительности метода вводят буферные смеси, повышают степень очистки морины, а также используют подбор возбуждающего излучения, комбинации первичных и вторичных светофильтров, постоянный стеклянный стандарт флуоресценции [213, 322, 558].

В качестве раствора сравнения часто применяют стандартные флуоресцирующие растворы сульфата хинина в разбавленной серной или хлорной кислоте. Интенсивность флуоресценции сульфата хинина постоянна в 0,01—0,2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Определение 0,2 мкг Ве/11 мл при оптимальных условиях возможно с точностью 0,8% [213].

Ошибка определения 0,1—5 мкг Ве не более 5% [567]. Меньшие концентрации его определяются с точностью 10—20%.

Флуоресцентную реакцию с морином дают также Li, Zn, Ca, Sc, Y, La, Th и Zr. Кроме того, редкоземельные элементы и хром уменьшают интенсивность излучения вследствие сильного поглощения света. Мешают также элементы, образующие в щелочной среде нерастворимые гидроокиси (Al, Ca), соосаждающие часть бериллия и приводящие к его потере.

Фториды, оксалаты, фосфаты, тартраты и ванадаты немного ослабляют флуоресценцию [319].

Использование для возбуждения флуоресценции не ультрафиолетового, а более длинноволнового облучения, например с

$\lambda \approx 430$  мкк, повышает чувствительность реакции с морином, так как многие присутствующие в анализируемом растворе вещества, в том числе и комплексон III, поглощают в видимой области слабее, чем в ультрафиолетовой. Флуоресценция лития в присутствии комплексона III также проявляется при возбуждении ультрафиолетовым светом, но гасится при возбуждении спектра при помощи лампы накаливания с фиолетовым фильтром ( $\lambda \approx 436$  мкк) [558]. Са и Zn маскируются комплексонами III. Th, Zr, U, Y, Sc обнаруживают флуоресценцию и в присутствии комплексона [558, 559]. Редкоземельные элементы сильно снижают интенсивность флуоресценции комплекса бериллия с морином даже в присутствии комплексона III. Поэтому в анализируемый раствор вводят диэтилтриаминпентауксусную кислоту, которая связывает в комплекс иттрий, скандий и редкоземельные элементы [322].

Определение 0,05 мкг Ве возможно без отделения мешающих элементов. Допустимо содержание в анализируемом растворе (рН 13, боратный буфер, в присутствии комплексона III и аскорбиновой кислоты) до 5 мг Al, Ca, Mg, Mn, Mo, Cd, Pb, Zn, до 30 мкг Cr и 350 мкг Fe [558].

Щербовым и Плотниковой [558] предложена методика определения 0,05 — 1,0 мкг ВеО в рудах без предварительного отделения мешающих элементов.

0,1 г руды разлагают смесью кислот и сплавлением с карбонатом и тетраборатом натрия. Плав выщелачивают разбавленной  $H_2SO_4$ , раствор разбавляют до 100 мл водой при содержании 0,002—0,10% бериллия и до 250 мл при содержании 0,01—0,25%. К аликвотной части раствора прибавляют 2 мл раствора, содержащего комплексобразующие агенты (1 мг  $K_2S_2O_8$ , 2,5 г аскорбиновой кислоты, 2,5 г лимонной кислоты и 5 г комплексона III в 100 мл раствора), и нейтрализуют 5%-ным раствором NaOH по конго красному. Затем вводят 1 мл боратного буферного раствора (28,6 г  $H_3BO_3$  и 96 г NaOH в 1 л), прибавляют 1 мл 0,02%-ного раствора морина в этиловом спирте и через 5 мин. измеряют интенсивность флуоресценции на спектрофотометре с флуоресцентной приставкой, используя в качестве первичного светофильтра фиолетовое стекло ФС-1 в сочетании с желтым ЖС-4 и ЖС-11, в качестве вторичного — 40%-ный раствор  $K_2CrO_4$ . Возможно также визуальное сравнение флуоресценции со шкалой эталонных растворов.

Для повышения чувствительности флуориметрического определения рекомендуется предварительное отделение бериллия от мешающих элементов [322, 559—561].

В рудах с низким содержанием бериллия ( $\leq 0,001\%$ ) бериллий определяют с морином после выделения его с фосфатом титана в качестве коллектора [561]. При определении бериллия в силикатах, глинах, а также окислах, фосфатах и в сплавах Силл и Уиллис [322] отделяют его от мешающих элементов экстракцией в виде ацетилацетоната в хлороформ в присутствии комплексона III или диэтилтриаминпентауксусной кислоты (ДТРА). Флуориметрическое определение рекомендуется ими в

пиперидиновом буферном растворе, содержащем ДТРА и триэтанолламин. ДТРА устраняет влияние скандия и редкоземельных элементов, а также элементов, способствующих окислению морина. Чтобы предотвратить поглощение бериллия стенками посуды в щелочном растворе, к анализируемому раствору добавляют алюминий, который затем может быть замаскирован триэтанолламином. В качестве внутреннего кислотно-основного индикатора удобно использовать кислый раствор хирина.

Метод позволяет определить до  $10^{-7}\%$  бериллия в металлах и сплавах (Cu, Zr, Al, U), соединениях редкоземельных элементов, рудах и воздушной пыли [322].

К 0,5 мл раствора (после отделения мешающих элементов экстракцией и разложения ацетилацетона конц.  $\text{HClO}_4$ ) прибавляют 1 мл раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (4 мг/мл Al) и 3 мл раствора ДТРА и триэтанолламина (13 г ДТРА и 10 мл 20%-ного раствора триэтанолламина растворяют в 50 мл воды, прибавляют 20 мл раствора, содержащего 60 г NaOH и 320 г  $\text{NaClO}_4$  в 250 мл; смесь разбавляют водой до 500 мл). Далее прибавляют три капли 0,1%-ного раствора хирина в 1%-ной  $\text{HClO}_4$  и нейтрализуют конц.  $\text{HClO}_4$  до появления синей флуоресценции в ультрафиолетовом свете и затем каплю избытка. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 1 N раствор NaOH до исчезновения флуоресценции. Затем вводят 5 мл буферного раствора, содержащего в 500 мл 15 г ДТРА, 75 мл пиперидина и 20 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и добавляют 1 мл 0,0075%-ного спиртового раствора морина; перемешивают, термостатируют и разбавляют раствор до метки. Раствор выдерживают при постоянной температуре и измеряют интенсивность флуоресценции через 20 мин. Аналогичным образом готовят и измеряют стандартные растворы.

Мориновый метод используют для определения бериллия в рудах и породах [316, 317, 322, 402, 558, 561—565а], в металлах и сплавах [322, 566], в пробах воздуха [213, 322, 559, 567, 568], биологических материалах [213, 322, 560, 568а] и минеральных водах [569].

Предложен метод определения бериллия, основанный на гашении флуоресценции его моринового комплекса салицилатами [402а].

### Определение бериллия с 3-окси-2-нафтойной кислотой [326, 326а]

Бериллий образует с 3-окси-2-нафтойной кислотой соединение с синей флуоресценцией в ультрафиолетовом свете. Чувствительность реакции — 0,002 мкг/мл. Флуоресценция возникает в кислых растворах, начиная с pH 2,5. Мешают реакции Fe, Th и U. Медь даже в больших концентрациях не мешает, поэтому метод удобен для определения бериллия в бронзе. Оптимальные условия определения бериллия в медных сплавах следующие: pH 3—4 (устанавливают при помощи 2 N раствора ацетата натрия), присутствие комплексона III для устранения влияния Al, Fe. Интервал определяемых концентраций составляет 0,02—0,2 мкг

Ве/мл. При определении 1,5—2,2 *мкг Ве/мл* используют 0,5 *мл* 0,0001 *М* водного раствора реагента и 1—3 *мл* 0,0001 *М* раствора комплексона III. Общий объем анализируемого раствора 10 *мл*.

При определении 0,1—0,02 *мкг Ве/мл* пользуются более разбавленным раствором реагента, так как зеленая флуоресценция последнего уменьшает чувствительность определения бериллия.

Ошибка определения для 2% бериллия в бронзе 0,05 абс. %.

#### Определение бериллия с 8-оксихинальдином

Мотодзима [332] предложил экстракционно-флуоресцентный метод определения бериллия для концентраций 0,3—3 *мкг* в 40 *мл* раствора.

Интенсивность флуоресценции оксихинальдината в ультрафиолетовом свете со временем гасится. Определению бериллия мешают Al, Fe и другие элементы.

Относительная ошибка 10% (в присутствии 10—20 *мг* алюминия и железа).

8-Оксихинальдинат бериллия экстрагируют хлороформом при pH 8,0. Для этого к 35 *мл* слабокислого раствора добавляют 5 *мл* 10%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 2 *мл* 1%-ного раствора 8-оксихинальдина, устанавливают pH  $8 \pm 0,2$  при помощи 2 *N* раствора аммиака. Раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют хлороформом 5 раз порциями по 10 *мл* из объема 50 *мл*. Хлороформный экстракт осушают безводным сульфатом натрия. Интенсивность флуоресценции, вызванной ультрафиолетовыми лучами, измеряют на спектрофотометре с флуоресцентной приставкой и вольфрамовой лампой в качестве источника света. Первичный фильтр пропускает лучи с  $\lambda = 360$  *мкм*, вторичный фильтр должен пропускать все лучи с  $\lambda = 430$  *мкм* и выше. (Флуоресценция хлороформного экстракта 8-оксихинальдината охватывает область 450—625 *мкм*). В качестве стандарта флуоресценции используют раствор сульфата хинина в 0,1 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Прибор устанавливают на нуль пропускания шкалы по хлороформу и на 100 (или 50) по раствору сульфата хинина. Растворы бериллия для получения калибровочной кривой готовят путем такой же обработки, как и в случае пробы.

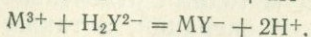
## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Отделение бериллия от сопутствующих элементов — одна из самых трудных и важных задач в аналитической химии этого элемента и в большинстве случаев необходимый этап при его определении.

Наиболее часто требуется определять бериллий в присутствии Fe, Al, Mg, Zn, Mn, Ti, Zr, реже Mo, W (в рудах и продуктах обогащения), Cu, Ni, Co, Fe, Al, Mg (в сплавах). Все возрастающее значение бериллия в ядерной технике вызвало необходимость разработки методов отделения его от U, Th и элементов с большим сечением захвата нейтронов (редкоземельные элементы, бор). Особую трудность представляет отделение следов бериллия от больших количеств других элементов. Эта проблема возникает при определении содержания бериллия в биологических пробах, в воздухе, в горных породах, а также при выделении радиоактивных изотопов. В этих случаях обычно используют соосаждение микроколичеств бериллия с коллекторами, избирательную экстракцию или ионный обмен с применением маскирующих средств. Для более эффективного разделения часто комбинируют несколько методов.

Введение в практику химического анализа комплексонов, в частности, этилендиаминтетрауксусной кислоты, значительно упростило отделение бериллия. С развитием экстракционных и хроматографических методов с использованием комплексонов многие методы определения, основанные на предварительном выделении мешающих элементов, устарели или стали второстепенными (оксихинолиновый, содовый, танниновый и др.).

С двух- и трехвалентными катионами комплексон III реагирует согласно следующим уравнениям реакций:



$\text{MY}^{2-}$  и  $\text{MY}^-$  — очень устойчивые комплексные ионы. Ниже приводятся константы устойчивости комплексонов некоторых элементов ( $\mu = 0,1$ ) [570, 571]:

Состав комплекса	$\log \beta_1$	Состав комплекса	$\log \beta_1$
$\text{BeY}^{2-}$	10,8	$\text{MnY}^{2-}$	13,79
$\text{MgY}^{2-}$	8,69	$\text{AlY}^-$	16,15
$\text{CaY}^{2-}$	10,96	$\text{FeY}^-$	25,1
$\text{SrY}^{2-}$	8,63	$\text{LaY}^-$	15,50
$\text{BaY}^{2-}$	7,76	$\text{NdY}^-$	16,61
$\text{ZnY}^{2-}$	16,50	$\text{ScY}^-$	23,1
$\text{CuY}^{2-}$	18,80	$\text{Y}^-$	18,09
$\text{NiY}^{2-}$	18,62	$\text{InY}^-$	24,95
$\text{FeY}^{2-}$	14,22		

В щелочной среде устойчивость этих комплексов понижается вследствие образования гидроксо-комплексов, например  $\text{MY}^- + \text{OH}^- = \text{MOHY}$ . Установлено, что в слабокислой среде ( $\text{pH} \sim 2$ ) существует ион  $\text{BeHY}^-$  ( $\log \beta_1 = 8,8$ ) [572]. В нейтральной среде образуется комплекс  $\text{BeY}^{2-}$  ( $\text{pH} 7,5$ ), а при  $\text{pH} > 7,5$  — гидроксо-комплексонат —  $\text{Be}(\text{OH})\text{Y}^{3-}$  ( $\log \beta_1 = 5,2$ ). При увеличении  $\text{pH}$  выше 9,3 происходит разрушение гидроксо-комплексоната и выпадение гидроксиды бериллия [571]. Комплексонат бериллия  $\text{BeY}^{2-}$  более прочен, чем соответствующие комплексы щелочноземельных металлов и магния, однако в отличие от них аммиак осаждает полностью гидроксид бериллия в присутствии комплексона. Это может быть объяснено низкой растворимостью  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Устойчивость комплексоната можно охарактеризовать разностью показателей константы нестойкости и произведения растворимости, которая для гидроксиды бериллия очень мала [571].

Осаждение гидроксиды бериллия аммиаком в присутствии комплексона III впервые использовал Пршибил [573] для отделения его от Fe, Al, Ca, Mg и других элементов. Кроме бериллия, не образуют достаточно прочных комплексонатов Ti и U(VI), которые также осаждаются аммиаком.

Маскирующее действие комплексона III используется в других методах отделения, основанных на осаждении труднорастворимых соединений бериллия (фосфатном [84, 574], а также при осаждении органическими реагентами [367—369]).

Кроме комплексона III, для маскировки мешающих элементов используют нитрилотриуксусную [291, 574а], диэтилентриаминпентауксусную [322] и 1,2-диаминциклогексантетрауксусную [585а] кислоты. Диэтилентриаминпентауксусная кислота устраняет мешающее влияние Sc, Y и редкоземельных элементов.

### ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Экстракционные методы извлечения бериллия из сложных смесей и отделения его от других элементов имеют преимущества перед остальными методами отделения благодаря быстроте и простоте выполнения операций, а также значительной избирательности действия. Они позволяют извлекать микрограммо-

вые количества бериллия, отделять его от значительно превосходящих количеств сопутствующих элементов и концентрировать в органической фазе.

Описаны методы экстракции бериллия в виде соединения с  $\beta$ -дикетонами (ацетилацетоном [185, 188, 397—399, 575—583], теноилтрифторацетоном [213, 584]) и в виде солей жирных кислот — масляной и перфтормасляной [585—589]. Экстракционные методы использованы для выделения следовых количеств бериллия из органических материалов [433, 577, 578], отделения бериллия от алюминия и железа [204, 213, 575], а также определения его в сплавах [575] и рудах [587], для выделения и очистки радиобериллия  $\text{Be}^7$  [583, 584].

Наибольшее практическое значение имеет экстракция ацетилацетоном в присутствии комплексона III.

### Экстракция бериллия в виде соединений с $\beta$ -дикетонами

Экстракция бериллия в виде ацетилацетоната. Внутрикомплексное соединение бериллия с ацетилацетоном лучше растворимо в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и т. д., чем в воде. Подобные соединения ацетилацетон образует со многими другими металлами.

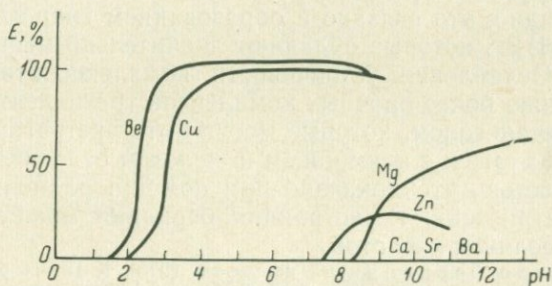


Рис. 27. Кривые экстракции Be, Cu, Mg, Zn, Ca, Sr и Ba 0,1 M раствором ацетилацетона в бензоле в зависимости от pH водного раствора

На рис. 27 представлена зависимость экстрагируемости от pH ацетилацетонатов бериллия и некоторых двухвалентных элементов в бензол. Как видно, ацетилацетон количественно экстрагирует бериллий при pH 4—8, магний экстрагируется частично, а кальций, стронций и барий не экстрагируются совсем. Аналогичным образом при изучении экстракции ацетилацетонатов хлороформом было показано [398, 579], что, кроме бериллия, почти количественно экстрагируются Al, Fe, Ga, Hf, In и U в широком интервале pH; Cu, Mn, Zn, Y экстрагируются частично; Cd, Co, Mg, Ni, Sr, Ba не экстрагируются [397, 579]. Присутствие

комплексона III повышает избирательность экстракции. В этом случае экстракция протекает количественно лишь для бериллия и урана [397]. Алюминий и железо экстрагируются при этом в виде ацетилацетонатов хлороформом лишь частично.

На различной устойчивости ацетилацетонатов и комплексонатов и разной растворимости их в органических растворителях основаны экстракционные методы отделения бериллия от мешающих элементов. Впервые ацетилацетонатная экстракция из растворов, содержащих комплексон III, была применена Адамом с сотр. [188] для предварительного отделения бериллия от алюминия, железа и других элементов при спектрофотометрическом определении бериллия непосредственным измерением оптической плотности хлороформного экстракта.

Алимариным и Гибало [575] разработан метод отделения бериллия от алюминия и железа и определения бериллия в бронзе, основанный на экстракции ацетилацетоната бериллия четыреххлористым углеродом. Ацетилацетонат бериллия в присутствии комплексона III полностью извлекается в органическую фазу при pH 9. Концентрация комплексона III не оказывает заметного влияния на степень извлечения бериллия. Экстракцию производят в три цикла.

Алюминий и железо в слабокислой и слабощелочной среде не экстрагируются; при pH 12 они извлекаются в органическую фазу. Очевидно, это связано с образованием гидроксо-комплексов  $[M(OH)]^{2-}$ , которые обладают значительно меньшей устойчивостью. Ослабление устойчивости комплексонатов приводит к образованию более прочных комплексов трехвалентных металлов с ацетилацетоном, которые могут быть экстрагированы. 4—20 мг BeO из смеси с алюминием и железом отделяются практически полностью, что доказано при помощи радиоизотопа  $Fe^{59}$  и колориметрически. Реэкстракция бериллия может быть осуществлена соляной кислотой.

Отделение бериллия от железа [575]. К 15 мл раствора сульфата бериллия и хлорида железа (pH 2—3) в делительной воронке приливают 5 мл 15%-ного раствора ацетилацетона, 7 мл 0,05 M раствора комплексона III, две капли конц. раствора аммиака и 7 мл  $CCl_4$ . Содержимое воронки встряхивают в течение 5 мин., отделяют органический слой и повторяют экстракцию дважды, добавляя те же реагенты (кроме комплексона III). Бериллий реэкстрагируют из  $CCl_4$  добавлением 20 мл воды и 15 мл HCl. Водный слой отделяют, раствор упаривают до половины объема и осаждают бериллий аммиаком, затем прокалывают гидроокись до BeO.

Железо можно экстрагировать из сильно аммиачной среды.

Отделение бериллия от алюминия проводят так же, как и в случае отделения от железа. Объем раствора, содержащего эти элементы, должен быть равен ~10—15 мл (pH 4—5). Экстракцию повторяют трижды. Затем реэкстрагируют бериллий в водный слой соляной кислотой и определяют его в виде BeO.

К оставшемуся после отделения Be раствору прибавляют 4—5 мл конц. аммиака, 5 мл ацетилацетона, 7 мл  $CCl_4$  и экстрагируют алюминий, повторяя эту операцию трижды. Реэкстракцию алюминия в водный слой производят также соляной кислотой, подобно бериллию.

Силл и Уиллис [213] исследовали экстракцию микрограммовых количеств бериллия ацетилацетоном в присутствии комплексона III. На рис. 28 представлена зависимость степени экстракции 2,5 мкг и  $10^{-4}$  мкг бериллия от pH водного раствора. Экстракцию производят из растворов объемом 80 мл, содержащих 3 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 мл 10%-ного раствора комплексона, следы  $\text{Be}^{77}$ , ацетилацетон. pH устанавливают при помощи раствора аммиака. Для экстрагирования использовано 10 мл хлороформа. Продолжительность экстракции 2 мин.

В этих условиях за одну операцию переходит в раствор 99%  $\text{Be}$  в интервале pH 6—11 при использовании 0,25 мл ацетилацетона и pH 4,5—11 при использовании 2,5 мл ацетилацетона. Концентрация бериллия заметно не влияет на степень извлечения.

Мерилл, Хонда и Арнольд [10, 204] изучали экстракцию бериллия ацетилацетоном из силикатных пород, морских осадков и природных вод.

При содержаниях  $n \cdot 10^{-4}\%$  бериллия в исследуемых объектах 4-кратной экстракцией  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  в присутствии комплексона III извлекается 60—75% бериллия. Для извлечения еще меньших количеств ( $10^{-6}\%$ ) следует брать навески  $> 2$  г. Необходимым условием экстрагирования при этом является добавление окиси бериллия в качестве носителя. Рекомендуемая величина pH при экстрагировании равна 5—7.

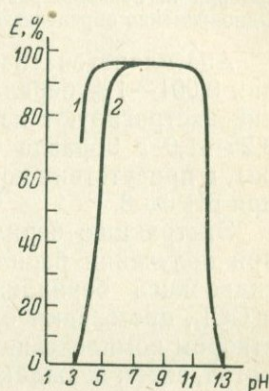


Рис. 28. Зависимость экстракции бериллия ацетилацетоном от величины pH раствора в присутствии комплексона III:

- 1 — 2,5 мл ацетилацетона;  
2 — 0,25 мл ацетилацетона

К  $\sim 2$  г анализируемого материала добавляют  $\text{Be}^{77}$  без носителя, отделяют сульфат кальция и кремневую кислоту путем обработки пробы сначала смесью  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2-кратным выпариванием, затем сплавлением сухого остатка с 8 г  $\text{KHSO}_4$  в течение 3 мин. и выщелачиванием плава 20 мл воды с несколькими каплями конц.  $\text{HCl}$ . Раствор, объединенный с промывными водами, нейтрализуют концентрированным раствором  $\text{NaOH}$  (pH  $\approx 1$ ).

В первой экстракции к пробе раствора добавляют 20 мл смеси, приготовленной растворением 2 мл ацетилацетона в 30 мл 21%-ного водного раствора комплексона III, и устанавливают pH 5—6. Через 15 мин. (необходимых для образования комплекса с бериллием) экстрагируют комплекс двумя порциями  $\text{CCl}_4$  по 15 мл. Добавляют 8 мл конц.  $\text{HCl}$  и упаривают объединенный экстракт. Затем добавляют 4 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и упаривают досуха. Остаток растворяют в воде.

К полученному раствору добавляют 30 мл 10%-ного раствора комплексона III, устанавливают pH 7, добавляют 5 мл 5%-ного раствора ацетилацетона, через 10 мин. экстрагируют 15 мл  $\text{CCl}_4$ . Упаривают так же, как и в первой стадии. Экстрагирование повторяют с 20 мл 10%-ного раствора комплексона III.

Остаток после обработки кислотами растворяют в 5 мл воды. В раствор, полученный после третьего экстрагирования, добавляют 1 мл 10%-ного раствора комплексона III и 0,5 мл 5%-ного раствора ацетилацетона. Экстракцию производят на этот раз 10 мл хлороформа. Избыток ацетилацетона удаляют 2-кратной обработкой хлороформного экстракта порциями по 20 мл 0,1 M раствора NaOH. Содержание бериллия находят фотометрическим методом, измеряя поглощение раствора ацетилацетонатного комплекса в хлороформе. Одновременно определяют активность экстракта.

Ацетилацетонатная экстракция использована при определении 0,001—1% бериллия в рудах и горных породах [576]. Бериллий экстрагируют из раствора (полученного после разложения 0,25—1,0 г образца бифторидом калия и выщелачивания плава), в присутствии комплексона III четыреххлористым углеродом при pH 6—8.

Экстракцию бериллия в виде ацетилацетоната применяют и при получении бериллия высокой чистоты [580]. Для очистки гидроокись бериллия растворяют в растворе ацетилацетона в  $CCl_4$ , промывают органический слой водой и насыщенным раствором комплексона III. Реэкстрагируют бериллий азотной кислотой, затем осаждают гидроокись бериллия.

В литературе описано также определение бериллия в алюминиевых сплавах, чугунах и сталях [410, 411], в нефтеносных [532a] и минеральных водах [581] после предварительного отделения его при помощи ацетилацетонатной экстракции. Торибара и Чен [433] использовали метод экстракции с ацетилацетонном для концентрирования бериллия при определении микрограммовых количеств в биологических материалах. Экстрагентом служит бензол; pH раствора 4—5.

Выделение бериллия из биологических проб при помощи ацетилацетона с применением комплексона III использовано в работах [213, 577]. Имеются данные о непрерывной экстракции бериллия в виде ацетилацетоната [596].

Предложен метод разделения меди, цинка и бериллия в виде ацетилацетонатов методом противоточного распределения [582]. Для этой цели использована аппаратура с 48 ячейками. При pH 0,82 коэффициент распределения для Be равен 0,7852, для Cu — 6,2342, для Zn — бесконечно велик. Достигнуто отделение бериллия от меди на 99,9%, от цинка — на 100%.

Ацетилацетонатную экстракцию используют и для изоляции бериллия от осколочных элементов и урана [583], для очистки радиоизотопов без носителя [584]. В ряде случаев экстракционные методы применяют в сочетании с хроматографическими [581, 583].

Экстракция бериллия в виде теноилтрифторацетоната<sup>1</sup> [213, 584]. Растворы теноилтрифторацетоната

<sup>1</sup> Свойства теноилтрифторацетона рассматриваются в работах [591—593].

бериллия устойчивы к действию окислителей и восстановителей, нелетучи в обычных условиях.

На рис. 29 приведены кривые скорости экстракции  $\text{Be}(\text{TТА})_2$ . При  $\text{pH} \sim 6$  экстракция бериллия происходит довольно быстро, при  $\text{pH} 4$  скорость экстракции гораздо меньше. Оптимальное

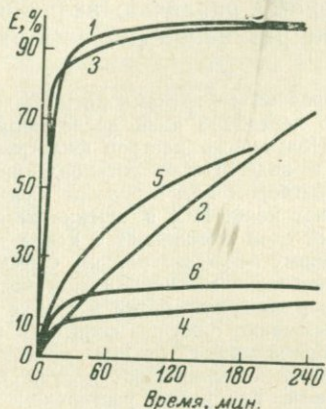


Рис. 29. Кривые скорости экстракции бериллия, алюминия и железа 0,01М раствором теноилтрифторацетона в бензоле при различных  $\text{pH}$ :

1 и 2 — Be,  $\text{pH}$  6,7 и 4,3; 3 и 4 — Al,  $\text{pH}$  5,0 и 3,4; 5 и 6 — Fe,  $\text{pH}$  4,5 и 3,4

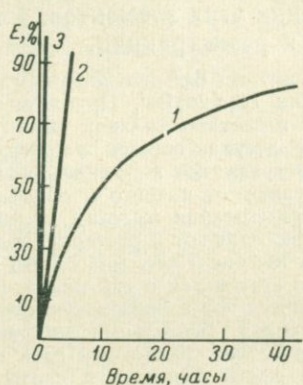
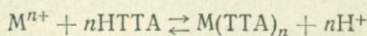


Рис. 30. Скорость реэкстракции бериллия (1), алюминия (2) и железа (3) конц.  $\text{HCl}$  из 0,01 М растворов теноилтрифторацетонатов в бензоле

значение  $\text{pH}$  при экстрагировании комплекса  $\text{Be}(\text{TТА})_2$  в бензол  $\sim 7$ . Железо медленно экстрагируется в виде теноилтрифторацетоната при  $\text{pH} 6,4$ , а с уменьшением  $\text{pH}$  скорость экстракции увеличивается (оптимальное значение  $\text{pH}$  2—3). Алюминий быстрее экстрагируется при  $\text{pH} 5,5$ ; медь — при более высоком значении  $\text{pH}$  [584].

Реэкстракция бериллия протекает очень медленно (см. рис. 30).

Константы равновесия реакции образования комплексов некоторых металлов с ТТА вычислены путем измерения активности бериллия в органической фазе и водном растворе:



Комплекс	K
$\text{Be}(\text{TТА})_2$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Al}(\text{TТА})_3$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}(\text{TТА})_2$	$1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cu}(\text{TТА})_2$	$4,8 \cdot 10^{-2}$

Константы устойчивости  $\text{Be}(\text{TТА})^+$  и  $\text{Be}(\text{TТА})_2$  равны  $3,5 \cdot 10^5$  и  $1,25 \cdot 10^{11}$ , соответственно [594].

Экстракция бериллия теноилтрифторацетоном использована Болломеем и Вишем [584] для отделения и очистки радиобериллия  $\text{Be}^7$  без носителя. Отделение бериллия от других элементов осуществляется благодаря некоторому различию величины рН экстракции этих элементов, а также различной скорости их экстракции и реэкстракции.

Радиоизотоп  $\text{Be}^7$  получают бомбардировкой дейтронами литиевой мишени по реакции  $\text{Li}(d,2n)\text{Be}^7$ . Приблизительно через 200 дней после иррадиации бериллий извлекают соляной кислотой. Полученный раствор фильтруют, выпаривают досуха, остаток растворяют в воде. После установления рН 6 раствор встряхивают в течение 2 час. с раствором ТТА в бензоле. Бензольный слой отделяют от водного и обрабатывают конц.  $\text{HCl}$  в течение нескольких минут (реэкстракция железа). Бензольный слой смешивают с новой порцией ТТА и присоединяют к раствору, полученному после экстракции. Смесь встряхивают в течение 3 час. (рН 6). Во время второй экстракции активность водного слоя становится очень малой. Раствор содержит литий и другие неэкстрагирующиеся ионы. Бензольную фазу промывают один раз конц.  $\text{HCl}$  (2 мин.) и затем водой. Бензольный экстракт обрабатывают равным объемом  $\text{HCl}$  в течение 72 час. Кислотный слой отделяют и выпаривают досуха. Остаток содержит хром, бериллий и следы железа. Его снова растворяют в воде и экстрагируют раствором ТТА при рН 2,5 дважды по 2 час. При этом экстрагируется железо и 0,1—1% бериллия.

Экстракция бериллия в виде теноилтрифторацетоната из растворов, содержащих комплексон III, происходит количественно и позволяет полностью отделить микрограммовые количества от больших количеств алюминия [213]. Однако скорость экстракции  $\text{Be}(\text{TТА})_2$  очень мала. Вместе с тем экстрагирование при помощи ТТА в хлороформ обеспечивает более полное отделение от алюминия, чем ацетилацетонатная экстракция.

Бензоилацетон и дибензоилметан в качестве экстрагентов для бериллия [590, 595] не обладают избирательностью и экстрагируют большинство других элементов, например щелочноземельные элементы [590].

В присутствии комплексона III дибензоилметан экстрагирует бериллий при рН 5—10 (никель экстрагируется при рН 8—10, цинк — при рН 9—10) [595].

#### Экстракция бериллия органическими кислотами

В табл. 22 приведены данные, касающиеся экстракции бериллия некоторыми кислотами алифатического ряда. Алюминий также экстрагируется этими кислотами.

Бутираты бериллия получили практическое использование в экстракционном методе [585—587а]. Бутираты экстрагируются эфиром, бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом. При рН  $\sim 9$  в хлороформ при 4-кратной экстракции переходит 99% бериллия [585].

К 20 мл раствора соли бериллия (1,30—1,53 мг ВеО/мл) добавляют аммиак до pH 9,3—9,5, смешивают раствор с 10—15 мл 80%-ной масляной кислоты и встряхивают его в течение 3—5 мин. с 50 мл хлороформа. Алюминий и железо количественно экстрагируются масляной кислотой. Из водных растворов масляной кислоты хлороформом можно извлечь железо при pH 3,9 и алюминий при pH 3,4.

Галкина и Маркман [587] экстрагируют бериллий в виде бургирата хлороформом в присутствии комплексона III для отделения мешающих элементов при определении бериллия в рудах. При этом достигается отделение бериллия от Al, Fe, Mg, Ti, Sn, Sb, Zr и Cr.

После разложения 0,25—1 г руды обработкой HF и сплавлением с  $\text{KNF}_2$  и выщелачивания плава в разбавленной HCl гидроокиси металлов осаждают аммиаком.

Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в HCl. Перед экстракцией раствор упаривают до 3—5 мл, добавляют 5 мл насыщенного раствора NaCl, 5—15 мл 15%-ного раствора комплексона III и соляную кислоту до слабнокислой реакции. Затем раствор нагревают для связывания хрома в комплексонат, устанавливают pH 9—10 и вводят 15 мл масляной кислоты; снова нагревают и после охлаждения дважды экстрагируют хлороформом (порциями по 15 мл). Объединенные экстракты промывают насыщенным раствором NaCl и реэкстрагируют бериллий

30 мл теплой  $\text{HNO}_3$ . Водный слой отделяют, а органический обрабатывают еще раз 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и водой. В кислотных вытяжках определяют бериллий осаждением в виде гидроокиси или фотометрически с бериллоном II.

Экстракция бериллия третичными аминами в присутствии щавелевой, малоновой, малеиновой, янтарной, фталевой и салициловой кислот исследована в зависимости от концентрации кислоты и pH раствора [204a]. Наибольший коэффициент распределения получен в случае щавелевой кислоты. Экстракция бериллия три-изооктиламино происходит в кислой среде в виде соединения  $\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)\{\text{NH}(i = \text{C}_8\text{H}_{15})_3\}_2$ . Экстракция бериллия в присутствии салициловой кислоты н.амиловым спиртом протекает в виде комплекса  $\text{BeSal}$ , вероятно, содержащего воду [597a].

Перфторкарбоновые кислоты, очевидно, также могут использоваться в качестве экстрагентов. В литературе имеются указания на применение перфтормасляной кислоты и ее солей для экстракции бериллия [588, 589]. Наиболее полно экстракция бериллия протекает при pH 3—4. Зависимость экстрагируемости

Таблица 22

Экстракция бериллия хлороформом в присутствии карбоновых кислот\* [597]

Кислота	Концентрация кислоты, моль/л	Экстракция бериллия, %
Уксусная	5,0	3,3
Пропионовая	5,0	2,1
Масляная	2,0	87,5
	3,0	92,3
	4,0	91,7
Гексановая	Хлороформ не добавляют	100
Октановая	То же	100

\* Бериллий экстрагируется, по-видимому, в виде оксикарбоксилатов.

бериллия в виде перфторкарбоната эфиром от величины рН водного слоя представлена графически на рис. 31 [589]. Экстракция происходит, вероятно, в виде основной соли [588]; фториды и сульфаты препятствуют полному извлечению бериллия. Трехвалентные металлы также экстрагируются перфторкарбоксилатом натрия. Метод использован для отделения больших количеств бериллия от микрограммовых количеств магния.

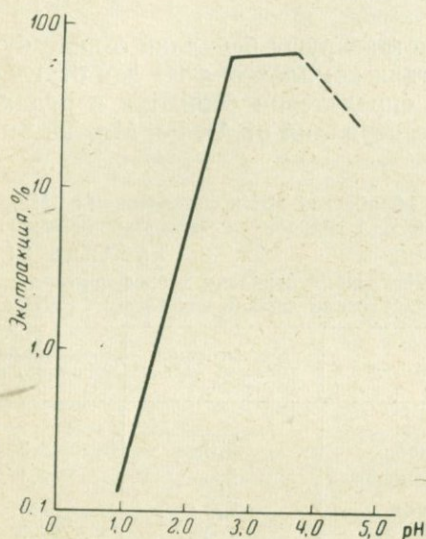


Рис. 31. Зависимость экстрагируемости бериллия перфторкарбонатом натрия от величины рН раствора [591]

Экстракция бериллия 8-оксихинолином и его производными

8-Оксихинолинат бериллия растворим в органических растворителях и может быть экстрагирован четырёххлористым углеродом и метилизобутилкетон [327]. Спектрофотометрическим методом было установлено, что в нейтральной водно-спиртовой среде Ве реагирует с 8-оксихиноли-

ном с образованием растворимого комплексного соединения, в котором отношение Ве : Ох = 1 : 2 [328]. Экстракция 8-оксихинолинатного комплекса бериллия метилизобутилкетон [327]. Экстракция 8-оксихинолином количественно протекает из аммиачного раствора (рН 9,2).

Изучение распределения 8-оксихинолината бериллия между водой и хлороформом показало, что бериллий можно полностью экстрагировать в органическую фазу (рН 10, 5), причем полнота извлечения зависит от концентрации 8-оксихинолина в неводной фазе [598]. Экстракция бериллиевого комплекса происходит медленно вследствие образования основных солей, поэтому следует производить экстрагирование спустя некоторое время после смешения реагирующих компонентов. Алюминий и многие другие элементы экстрагируются в более кислой среде и могут быть отделены в этих условиях от бериллия.

Для отделения алюминия, железа и титана экстракцией в виде 8-оксихинолинатов к 40 мл слабокислого раствора соли бериллия, содержащего не более 20 мг Al, 20 мг Fe и 10 мг Ti, добавляют необходимое количество 5%-ного раствора 8-оксихинолина в уксусной кислоте, затем устанавливают рН раствора 4,5—5 при помощи 2N раствора ацетата аммония. 8-Оксихинолинаты и избыток 8-оксихинолина экстрагируют 5 раз хлороформом порция-

ми по 10 мл. Оставшийся водный раствор осторожно нагревают и упаривают до 40 мл. В этом растворе удобно определять содержание бериллия спектрофотометрически с 8-оксихинальдином.

Бериллий количественно экстрагируется производным 8-оксинолина — 8-оксихинальдином [332, 327, 329] из растворов с рН 7,5—8,5. Однако большинство элементов, в том числе Fe, Al, Zn, Cu и другие элементы, также экстрагируются в этих условиях.

Кида, Абэ и др. [412] экстрагировали 8-оксихинальдиновый комплекс бериллия хлороформом в присутствии комплексона III. При извлечении 2 мг Ве комплексон III устраняет мешающее действие 50 мг железа, 20 мг алюминия и 100 мг меди. Отделение бериллия от галлия и индия можно произвести, экстрагируя эти элементы при различной величине рН раствора (3,9; 5,5 и 8,1, соответственно) [329].

8-Оксихинальдин применяется главным образом для спектрофотометрического определения бериллия в хлороформном растворе, полученном экстрагированием комплекса бериллия.

### Экстракция бериллия другими экстрагентами

В качестве экстрагентов для бериллия использованы алкилфосфорные эфиры [599, 600—600в].

Сравнение кривых экстрагирования бериллия и алюминия ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой в керосине показало [599], что при рН 2,2 ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота экстрагирует 70% бериллия и 12% алюминия (фактор отделения равен 17). Экстрагирующийся нейтральный комплекс имеет состав, соответствующий отношению Ве : ДЭГФ = 1 : 2.

Гарди и др. [600] сравнили экстрагирующие свойства ряда моно- и диалкилфосфатов (ди-н.бутилфосфата, ди-н.октилфосфата, ди-изооктилфосфата и др.). Экстракция бериллия производилась из водных растворов  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HF}$ . Коэффициенты распределения бериллия (с применением  $\text{Be}^{7+}$ ) между водными растворами кислот и растворами моноалкилфосфатов ( $\text{H}_2\text{MAF}$ ) и диалкилфосфатов ( $\text{HDAF}$ ) и органическим растворителем измерены в зависимости от времени экстракции, природы и концентрации минеральной кислоты, структуры и концентрации эфира алкилфосфорной кислоты.

Было установлено, что бериллий экстрагируется диалкилфосфатами из 2M растворов минеральных кислот преимущественно в виде комплекса  $\text{BeA}_2(\text{HA}_2)$  (где  $\text{A} = (\text{RO})_2\text{POO}^-$ ), а из растворов с более высокой концентрацией кислоты экстрагируются комплексы, содержащие анион кислоты [600].

Коэффициент распределения бериллия зависит от природы органического растворителя (хлороформ < толуол < бензол <

< четыреххлористый углерод < керосин). С увеличением длины цепи  $K_d$  увеличивается, например в ряду: н.децилфосфат > > н.октилфосфат > н.бутилфосфат. Увеличение разветвленности алкильной цепи приводит к уменьшению экстракции; например, такое изменение наблюдается в ряду эфиров: н.октиловый > > изооктиловый > 2-этилгексильный.

Таблица 23

Распределение  $Be^{7}$  в системе  $HNO_3$  — ДАФ — толуол [600]

Эфир	Концентрация $HNO_3$ , $N$	Время установления равновесия, мин.	$K_{dBe}$
Дибутиловый . . . . .	0,25	15	34,5
	2,0	90	0,74
	10,0	30	0,55
Диэтилгексильный . . . . .	0,25	600	19,0
	2,0	1200	0,35
	10,0	350	0,15
Ди-н.этиловый . . . . .	0,25	10	51,0
	2,0	15	1,15
	10,0	10	0,74
Днизооктиловый . . . . .	0,25	30	28,0
	2,0	200	0,59
	10,0	60	0,30
Ди-н.дециловый . . . . .	0,25	45	54,0
	2,0	60	1,02
	10,0	60	0,61
Днизодециловый . . . . .	0,25	90	30,2
	2,0	60	0,61
	10,0	30	0,30

В табл. 23 приведены коэффициенты распределения бериллия в системах  $HNO_3$  — алкилфосфат — толуол.

Разделение бериллия и алюминия в кислой среде происходит более полное в случае диалкилфосфатов [600а].

Экстракция бериллия из кислых сульфатных растворов представляет интерес с точки зрения извлечения его из щелоков, получающихся при переработке флотационных концентратов [600а, 600б].

Наибольшая селективность при разделении бериллия и алюминия была достигнута при использовании в качестве экстрагента ди-(2-этилгексил)-фосфата. Дибутил-, диамил-, дициклогексилфосфаты образуют осадки с алюминием при рН 1—3 [600а].

Добавление октанола к раствору диалкилфосфата в керосине повышает избирательность извлечения бериллия.

Исследовано разделение бериллия и алюминия путем непрерывной противоточной экстракции на опытной установке с использованием ди-(2-этилгексил)-фосфата, гептадецилфосфата и додецилфосфата и в качестве растворителя — керосина. Коэффициенты разделения бериллия и алюминия при рН 0 для указанных алкилфосфатов составляют соответственно 5,0; 5,8 и 160.

Разделение бериллия, алюминия и железа с использованием смеси моно- и дидодецилфосфорных кислот (в полиалкилбензоле) наиболее полно происходит в растворах, содержащих 10 г/л  $H_2SO_4$  [600в].

При рН 7—8 бериллий количественно экстрагируется додецилфосфатами. Добавление комплексона III позволяет полностью отделить бериллий от алюминия при этом значении рН [600в].

Бирман и Мак-Коркелл [597] произвели сравнительное изучение экстракции бериллия и алюминия различными экстрагентами (дибутилфосфатом, карбоксилатами, роданидом) и влияния органических растворителей. Лучшим для разделения бериллия и алюминия эти авторы считают роданид аммония. По данным других авторов [601], из растворов, содержащих более 7 моль/л  $NH_4SCN$  (рН 2—3), в органическую фазу (эфир, н.амиловый спирт) бериллий также экстрагируется с большим выходом.

При двукратной экстракции из раствора роданида аммония метилизобутилкетон (рН 3,0) коэффициент разделения бериллия и алюминия равен 19,5. Ниже приведены данные об экстракции роданидов бериллия и алюминия метилизобутилкетон в зависимости от концентрации роданида [602]:

Концентрация $NH_4SCN$ , моль/л	Экстракция, %	
	Be	Al
0,5	2,9	0,2
1,0	14,4	1,1
7,0	86,6	—

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для отделения и концентрирования бериллия часто используют ионообменную и распределительную хроматографию.

Отделение бериллия методом ионного обмена

Благодаря очень малому ионному радиусу и большому размеру гидратированного иона, бериллий сравнительно слабо сорбируется катионитами из кислых растворов и весьма легко вымывается разбавленными растворами кислот. Различие в сорбции позволяет использовать ионообменный метод для отделения бериллия от большого числа сопутствующих элементов.

Стрелов [602a] определены коэффициенты распределения бериллия и других элементов на ионите AG-50WX8 из солянокислых растворов их солей (см. ниже):

Катион	Коэффициент распределения				
	0,1 N HCl	1 N HCl	Катион	0,1 N HCl	1 N HCl
Be <sup>2+</sup>	255	13,33	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	5460	19,20
Ca <sup>2+</sup>	3200	42,29	Al <sup>3+</sup>	8200	60,8
Mn <sup>2+</sup>	2230	20,17	Fe <sup>3+</sup>	9000	35,45
Zn <sup>2+</sup>	1850	16,03	Ti <sup>4+</sup>	>10 000	11,86

О разделении смесей бериллия с алюминием и железом см. работы [603—611].

Хонда [603] исследовал поглощение алюминия, бериллия и лития *n*-оксибензилсульфокислотой.

Смесь 42 мг/л Al, 16 мг/л Be и 20 мг/л Li пропускают через колонку с ионитом. Десорбируют сначала 0,1 N HCl, затем 0,05 N раствором CaCl<sub>2</sub> и, наконец, 4 N HCl. В этих условиях первый элюат содержит литий, второй — бериллий и третий — алюминий.

Какихана [604] разделял алюминий и бериллий на катионите (фенолсульфоновая кислота), насыщенном кальцием.

По данным работ [605], смеси бериллия и алюминия (1 : 8 и 1 : 4) разделяются в растворах 0,5—0,7 N серной кислоты на ионите FN. Бериллий в этих условиях смолой не поглощается.

Стрелов [606] разработал метод отделения бериллия от железа, алюминия (а также тория, циркония и др.) с использованием катионита AG-50WX8 из ~0,2 N солянокислых растворов. Анализируемый раствор пропускают через колонку (l = 19—20 см, d = 1,9—2,0 см) с 20 г смолы в H<sup>+</sup>-форме. Бериллий десорбируют 375 мл 1N HCl или 425 мл 1,2N HNO<sub>3</sub>. Для вымывания алюминия необходимо 500 мл 3N HCl, а для вымывания железа — 300 мл 2N HCl. Отделение бериллия от железа, особенно, если последнее присутствует в концентрации более 60 мг, эффективнее протекает, если в качестве элюента используется 1,2N HNO<sub>3</sub>.

Для разделения смесей бериллия с алюминием и железом обычно используются катиониты амберлит IR-112 [612], амберлит IR-120 [614], СБС [608]. Предложены также диаллилфосфатная смола [613] и силикагель [615].

С увеличением рН растворов сорбция бериллия на катионитах возрастает, что объясняется образованием основных многоядерных комплексов бериллия [603, 615a]. Бериллий сорбируется в виде ионов Be<sup>2+</sup> только при рН < 2,2. Поглощение особенно резко возрастает при рН 4. Сравнение количества поглощенного бериллия смолами КУ-1 и КУ-2 с их обменной емкостью позволяет предположить, что поглощение бериллия происходит в виде комплексов Be[Be(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>2+</sup> (например при рН ~ 5 значение *n* близко к 4) [615a].

На рис. 32 представлена зависимость коэффициента распределения бериллия между смолой дауэкс-50X8 и раствором от pH [204].

Вероятно, сорбцией гидроксо-комплексов объясняется и медленное вымывание бериллия из колонки (по сравнению с магнием) раствором хлорида аммония. Вместе с тем вымывание бериллия кислотой происходит быстро благодаря разрушению гидроксо-комплексов.

Анионный обмен бериллия в кислых растворах практически отсутствует. В растворах соляной кислоты на смоле АВ-17 сорбируется всего 1,7% Be [119]. Однако бериллий сорбируется на анионите (дауэкс-1) из растворов хлорида лития [607]. Коэффициент распределения бериллия в 13 M растворе LiCl равен 8. Магний не сорбируется из раствора хлорида лития на ионите дауэкс-1. Отсутствие анионного обмена бериллия в сильнокислых растворах делает очень перспективным отделение бериллия таким методом. Ниже для сравнения приведены коэффициенты распределения некоторых других элементов в 12 M растворе HCl на ионите дауэкс-1:

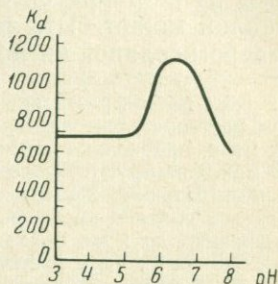


Рис. 32. Зависимость коэффициента распределения бериллия между смолой дауэкс-50X8 в Na-форме и раствором от величины pH

Катион	$K_d$	Катион	$K_d$
Sc <sup>3+</sup>	2	Au <sup>3+</sup>	6000
Mn <sup>2+</sup>	4	Fe <sup>3+</sup>	50 000
Co <sup>2+</sup>	80	Ga <sup>3+</sup>	50 000
Zn <sup>2+</sup>	80		

Эффективно разделение бериллия и сопутствующих элементов хроматографическими методами, в которых используется различная устойчивость комплексных соединений этих элементов. В литературе имеются сведения о применении комплексона III [204, 612—615], щавелевой кислоты [204, 608, 616—617], сульфосалициловой кислоты [486, 618], карбонатов [619, 620], лимонной кислоты [621, 621a] и других комплексообразующих агентов [609] для отделения бериллия от алюминия, железа, щелочноземельных металлов, урана и др.

Ионообменное отделение бериллия с использованием оксалатов. Оксалатный комплекс бериллия менее прочен, чем соответствующие комплексы Fe, Al, Th, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, и устойчив лишь в нейтральных или слабощелочных растворах. Разделение оксалатов этих элементов возможно в кислых рас-

ворах. Сравнение констант устойчивости комплексных оксалатов бериллия, алюминия и железа дано в табл. 6 (стр. 31).

Рябчиков и Бухтиаров [608] при определении бериллия в бронзах предварительно отделяют медь электролитическим путем и разделяют железо, алюминий и бериллий на катионите СБС из раствора оксалатов при рН 4,4—5. Сорбированный бериллий может быть затем вымыт из колонки разбавленным раствором соляной кислоты.

0,5 г сплава растворяют при нагревании в 25 мл 30%-ной HCl и в полученном растворе электролитически выделяют медь. К раствору, освобожденному от меди, прибавляют аммиак до слабого запаха, нагревают до 70°С и через 10 мин. фильтруют. Осадок на фильтре (гидроокиси Be, Al и Fe) промывают 4 раза горячей 2%-ным раствором  $NH_4NO_3$ , затем растворяют горячей 20%-ной соляной кислотой. Фильтр промывают несколько раз горячей водой. Упаривают до 1 мл, охлаждают, разбавляют 25 мл воды. К раствору прибавляют 40 мл 2%-ного раствора щавелевой кислоты, две капли раствора метилоранжа и аммиак по каплям до перехода красной окраски в желтую (рН 4,4). Раствор пропускают через колонку с катионитом СБС в водородной форме со скоростью 2 мл/мин. При этом Be поглощается катионитом, а Al и Fe переходят в фильтрат. Колонку промывают водой (5—7 мл/мин) до отрицательной реакции на Fe с роданидом калия. Бериллий снимают с колонки 10%-ной HCl, которую пропускают со скоростью 4—5 мл/мин. Для полного извлечения бериллия требуется 250 мл HCl.

На различной устойчивости оксалатных комплексов основано также отделение бериллия от тория и урана [204]; по данным этой работы, для разделения удобен 4M раствор щавелевой кислоты.

Таблица 24

Ионообменное отделение бериллия от мешающих элементов с использованием оксалатных комплексов

Ионит	Отделяемые элементы	Объект	Условия отделения	Элюант для бериллия	Литература
Катионит СБС (НР)	Al, Fe	Бронзы	Щавелевокислый раствор (рН 4,4—5,0)	10%-ная HCl	[608]
Катионит дауэкс-50X8 (НР)	Al, Fe, Th, $UO_2^{2+}$ и др.	Морские осадки и воды	0,4 M раствор $H_2C_2O_4$	Ацетатный буферный раствор	[204]
Анионит дауэкс-1X10 R ( $C_2O_4$ ) *	Al	Силикатные породы и метеориты	0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,15 M HCl (рН 0,9)		[616]
Анионит АВ-16*	Fe, Al		Щавелевокислый раствор (рН 4,0—5,0)		[617]

\* Основная часть бериллия находится в первом элюате. Незначительные количества его, сорбированные смолой, вымываются 0,1M  $H_2C_2O_4$ —0,15 M HCl.

Бериллий отделяют от загрязнений алюминием в виде комплексного оксалата на анионитах дауэкс-1X10 [616] и АВ-16 [617].

25 мл смеси растворов 0,1 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 0,15 М  $\text{HCl}$ , содержащей около 14 мг  $\text{Be}^{2+}$  (рН 0,9), пропускают через колонку длиной 10 см и диаметром 1,25 см с анионитом дауэкс-1X10 со скоростью 1 мл/мин. Колонку промывают 50 мл смеси из 0,1 М раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 0,15 М  $\text{HCl}$ . Основная масса бериллия находится в первом элюате, а незначительные количества, сорбированные анионитом, полностью десорбируются промывным раствором.

Хроматографические методы отделения бериллия, в которых используется различная устойчивость оксалатных комплексов элементов, представлены в табл. 24.

Ионообменное отделение бериллия с использованием комплексона III. Сравнение устойчивости комплексонатов бериллия и других металлов приведено на стр. 126. Вследствие меньшей стабильности комплексоната бериллий количественно поглощается катионитами из растворов, содержащих комплексон III.

Отделение бериллия от алюминия в присутствии комплексона III весьма эффективно (отношение констант устойчивости  $\text{AlY}^- : \text{BeY}^{2-} = 10^6$ ). Сорбция бериллия на катионитах с последующим элюированием растворами комплексона обычно дает худшие результаты (особенно для отделения от алюминия) по сравнению с теми методами, в которых мешающие элементы связываются в комплексные соединения перед пропусканием через ионит. Поглощение бериллия катионитом дауэкс-50X8 в присутствии избытка комплексона и алюминия изучено при различных кислотностях раствора [204]:

рН	$K_d$	рН	$K_d$
5,1	1,5	3,5	17,3
4,72	7,4	3,2	19,5
4,25	13,6		

Для достижения полноты разделения бериллия и алюминия значение рН должно быть равным 3,5—4,0. При этом сорбируется лишь  $n \cdot 10^{-3}$  ммольа  $\text{Al/g}$  смолы.

В табл. 25 приведены данные ионообменного отделения бериллия в присутствии комплексона.

Кеннеди [613] предложил натрийдиаллилфосфатную смолу для разделения смесей бериллия и трехвалентных элементов. При пропускании растворов солей бериллия, содержащих  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{La}$  (а также  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  и др.), в присутствии комплексона III через катионит, предварительно промытый раствором комплексона III, бериллий полностью поглощается (рН 4,0); другие компоненты раствора переходят в элюат.

## Отделение бериллия от других элементов при помощи ионообменной хроматографии из растворов, содержащих комплексон III

Смола	Отделяемые элементы	Условия отделения	Элюант для бериллия	Примечание	Литература
Амберлит IR-120 (NaR)	Al, Fe, Ti (в присутствии $H_2O_2$ )	pH 3,5	150 мл 3N HCl и 100 мл воды	Метод использован для анализа берилла	[612]
Амберлит IR-112 ( $NH_4R$ )	Al, Fe, Ti, Cu, Ni, Co, Th	pH 3,5—4,3; избыток комплексона III	3N HCl (100 мл)		[614]
Полимеризованный диаллилнатрий-фосфат (NaR)	Fe, Al, La, Ca, Sr, $Cu^{2+}$ , Zn, $Mn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Pb^{2+}$	pH 4,0; 2,5%-ный раствор комплексона III; пропускная скорость 0,45 мл/мин	1,0N $HNO_3$ или 0,5M $NH_4F$ (20 мл)	Метод использован для отделения миллиграммовых количеств от соизмеримых количеств мешающих элементов и для концентрирования микрограммовых количеств бериллия	[388, 613]
Силикагель	Fe, Al, Mg, Mn, Zn	pH $\approx$ 7		Выделение следов бериллия из минерального сырья и вод	[569, 615]

Извлечение бериллия производят из 100 мл раствора, содержащего 2,5% комплексона III и по 2,5 мг каждого из отделяемых элементов. Скорость пропускания раствора через колонку длиной 8 см и диаметром 1 см равна 0,45 мл/мин. Бериллий полностью десорбируется 20 мл 1N  $HNO_3$  или 20 мл 0,5 M раствора  $NH_4F$ . Cd, Hg, Pb и Mn не сорбируются диаллилфосфатной смолой в указанных условиях. Уран также поглощается смолой, но может быть десорбирован раствором карбоната натрия.

Смит и Флоренс [388] считают метод ионообменного отделения бериллия при помощи аллилфосфатной смолы наиболее избирательным. Они проверили возможность его применения для извлечения 0,1—100 мкг бериллия, применив для контроля  $Be^7$ , и показали, что при этом происходит полное отделение его от 50 мг Fe, Al и Cu. Микроколичества бериллия лучше десорбировать 1 M раствором фторида аммония.

Было показано [614], что в присутствии комплексона III бериллий можно отделить на катионите амберлит IR-112 (в  $NH_4^+$ -форме) от Ti, Th, Fe, Cu, Ni, Co при pH 3,5—4,3. Сорбированный бериллий вымывается 100 мл 3N HCl.

Если использовать комплексон III в качестве элюанта для извлечения мешающих элементов после поглощения их ионитом амберлит IR-112, то отделения бериллия от алюминия и титана не наблюдается [614]. Железо может быть десорбировано 400 мл 0,5%-ного раствора комплексона III (pH 3,0). Cu, Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Th можно десорбировать 100 мл элюанта.

Бериллий не вымывается при пропускании до 1 л элюанта.

Шубертом [618] предложено ионообменное разделение смесей бериллия и урана, основанное на различной устойчивости сульфосалицилатных комплексов этих элементов. Бериллий образует более прочный сульфосалицилатный комплекс, чем уран.

Раствор, содержащий несколько микрограммов бериллия и 10 000-кратный избыток соли уранила, предварительно пропускают через колонку дауэкс-50 в  $H^+$ -форме (60—100 меш, высота колонки 12,5 см, диаметр 1 см). Затем бериллий десорбируют 0,1 М раствором сульфосалициловой кислоты с рН 3,5—3,8. Уран вымывают из колонки 0,1 М раствором сульфосалициловой кислоты при рН 4,6—4,7. Для количественного разделения следует строго контролировать величину рН.

Палей и Безрогова [486] пытались отделить бериллий от урана с использованием сульфосалициловой кислоты на катионите КУ-2 в  $H^+$ -форме.

Для разделения был использован 0,6 М солянокислый раствор солей бериллия и урана, который пропускали через колонку, содержащую 15—20 г смолы, со скоростью 0,5 мл/мин. Вымывание сорбированного на смоле бериллия производилось 0,02—0,025 М раствором сульфосалициловой кислоты (рН 2,7—3). По данным [486], 0,1—1 мкг Ве в присутствии ~1 г урана десорбируется со смолы 100—200 мл раствора элюанта всего на 50%. При увеличении количества раствора сульфосалициловой кислоты для промывания в элюат начинает поступать и уран, поэтому данный метод может служить, очевидно, лишь методом обогащения анализируемых проб бериллием.

В другом методе, рекомендованном для разделения бериллия и урана, использован анионообменный процесс из сильнокислых растворов соляной кислоты [485, 583]. Бериллий не поглощается анионитом из 9—12N HCl, в то время как уран, а также плутоний и другие элементы, образуют отрицательно заряженные комплексы и сорбируются (дауэкс-1, дауэкс-1X10).

Перед разделением к раствору добавляют несколько капель конц.  $HNO_3$  для окисления урана до шестивалентного. Колонку (высота 20 см, диаметр 1 см) с дауэкс-1 (200—400 меш) предварительно обрабатывают конц. HCl и пропускают 12 N раствор, содержащий бериллий и уран. Промывают колонку последовательно растворами 12, 11, 10 и т. д. до 5 N HCl. Практически весь бериллий находится в первом элюате. Вымывание урана из колонки начинается при промывании 5 N HCl [485].

Сильверман и Шиделер [295] разделяют бериллий и уран на анионите IRA-400 в сульфатной форме. Сульфат уранила при пропускании раствора с рН 1,5 количественно сорбируется анионитом. Таким путем удовлетворительно отделяются микрограммовые количества бериллия от 10 000-кратных количеств урана.

Флоренс [559] исследовал отделение бериллия от урана, железа и других элементов из 9N раствора соляной кислоты на сильнокислой смоле Д-ацидит-FF (из пермутита). Бериллий извлекается на 94—100%. Кроме урана и железа, на анионите сорбируются также медь и цинк.

Раствор пропускают через колонку (U-образного типа длиной 11,4 см, диаметром 0,64 см) со скоростью 1—2 мл/мин. Колонку промывают 40 мл 9 N HCl. Торий не поглощается смолой из 9 N HCl.

### Отделение от циркония и тория

Разделение бериллия и циркония возможно из 2N растворов соляной кислоты или из растворов комплексона III [622]. Сорбция бериллия и циркония из растворов HCl катионитом КУ-2 характеризуется кривыми рис. 33.

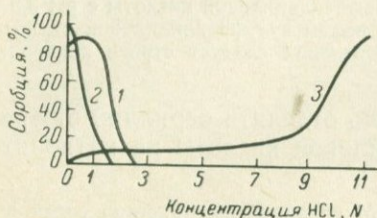


Рис. 33. Кривые сорбции бериллия и циркония из растворов соляной кислоты:

Сорбция бериллия (1) и циркония (2) на катионите КУ-2 в H-форме; 3 — сорбция циркония на анионите АВ-17 (в Cl-форме)

Колонку (высота 18 см, диаметр 1,2 см), заполненную катионитом КУ-2 в водородной форме, промывают 2 N HCl и пропускают через нее раствор бериллия и циркония в 2 N HCl со скоростью 2 мл/мин. Десорбируют бериллий 2 N HCl. Количество элюанта зависит от отношения Zr:Be. При отношении Zr:Be = 2000:1 для полного вымывания бериллия необходимо 50 мл 2 N HCl, при отношении 1:1—100 мл и при отношении 1:7000—500 мл. Десорбция циркония возможна при помощи 4 N HCl.

Такой же эффект разделения получается при использовании 2 N азотной кислоты.

Аналогичный метод, основанный на сорбции бериллия и циркония, а также тория из кислых растворов с последующим разделением путем промывания различным количеством элюанта, разработан Стрелов [606]. Разделение производят на смоле AG-50WX8 из 0,2N HCl, элюантом служат 1N или 1,2N HNO<sub>3</sub>. Цирконий количественно сорбируется катионитом из растворов, содержащих избыток комплексона III, тогда как бериллий сорбируется только из очень разбавленных растворов.

На рис. 34 представлена графическая зависимость сорбции циркония и бериллия от концентрации комплексона III.

Для разделения использован катионит КУ-2 в Na-форме и 2%-ный по комплексону III раствор с pH 5,5, содержащий бериллий и цирконий. Анализируемый раствор пропускают через колонку высотой 14 см и диаметром 1,2 см. Цирконий находится в элюате. Перед десорбцией бериллия, колонку промывают водой. Десорбция бериллия осуществляется 100 мл 3N HCl при отношении Zr:Be от 1:1 до 25:1 и 500 мл HCl при отношении Zr:Be = 1:800.

### Отделение от редкоземельных элементов

Предложено разделение бериллия и редкоземельных элементов на катионите AG-50WX8 в H<sup>+</sup>-форме [606] из 0,2N солянокислых растворов (см. стр. 138). Бериллий легче других элемен-

тов вымывается из ионообменной колонки и полностью удаляется 1*N* HCl. Для десорбции редкоземельных элементов необходимо применять более концентрированные растворы кислоты. Церий и иттрий могут быть извлечены при помощи 3 *N* HCl.

Получено удовлетворительное отделение 10 мг-экв бериллия от 10 мг-экв редкоземельных элементов (также алюминия и железа). Метод использован для анализа гадолиния. Mo (V), Au (III), As (III), Sb (III), Pt (IV) отделяются, если перед вымыванием бериллия десорбировать из колонки 0,5 *N* соляной кислотой.

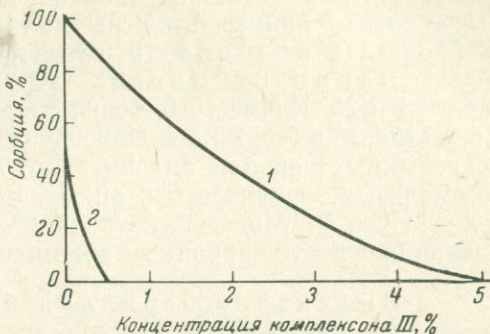


Рис. 34. Сорбция бериллия (1) и циркония (2) на катионите КУ-2 из растворов комплексона III

Титан количественно десорбируется с ионита AG-50W-X8 1*N* раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащим 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Бериллий в этих условиях не вымывается [623].

Отделение бериллия от тяжелых элементов с использованием гидратов окислов железа и марганца, диспергированных в ионообменной смоле

Лурье и Филиппова [624] впервые использовали ионообменные смолы для разделения амфотерных металлов от элементов, образующих основные гидроокиси. Как было позднее показано другими авторами [204], отделение амфотерных металлов, в том числе и бериллия, очень эффективно протекает на катионите с диспергированной гидроокисью железа (или марганца). Было изучено поглощение следов бериллия на смоле дауэкс-50X8 (200—400 меш) с диспергированной гидроокисью железа Fe(OH)<sub>3</sub>.

Смолу насыщают сначала ионами Fe<sup>3+</sup> промыванием раствором FeCl<sub>3</sub> и затем обрабатывают раствором аммиака (1 : 10) до получения красно-коричневой окраски по всей длине колонки. Использование колонок с Fe(OH)<sub>3</sub> позволяет концентрировать < 0,1 мкг Be из ~100 л морской воды [204].

При низких значениях рН бериллий поглощается смолой, но может быть легко элюирован разбавленным раствором соляной кислоты.

В 0,1—10 М растворах едкого натра бериллий остается в элюате в виде  $\text{BeO}_2^-$ . Тяжелые металлы сорбируются смолой с диспергированной гидроокисью железа. Этот метод можно использовать для отделения больших количеств бериллия от малых количеств примесей тяжелых металлов.

Методы, позволяющие отделять бериллий одновременно от многих элементов, перечислены в табл. 24 и 25. Кроме того, бериллий можно отделить от Co, Cu, Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Zn, Zr, U [559], которые сорбируются из сильнокислых растворов на анионитах; от Al, Fe, Y, Ce, Ga, La и редкоземельных элементов, Th, Zr, Sr, Ba на катионите AG-50WX8 [606]; от Cu, Ni, Mo, P на катионите СБС с использованием различной прочности карбонатных комплексов [620].

### Выделение бериллия на силикагеле

Отделение от железа и других элементов. Бериллий в микрограммовых количествах может быть полностью выделен на силикагеле из слабокислых, нейтральных или слабощелочных растворов (рН 4,5—9,5) [569, 615]. Сорбция происходит, очевидно, в виде коллоидальной гидроокиси или гидроксо-

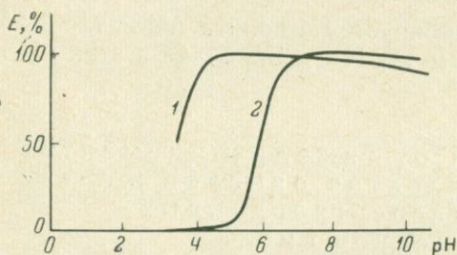


Рис. 35. Сорбция бериллия на силикагеле в зависимости от величины рН

1 — 8 мкг Ве / 100 мл; 2 — 8 мкг Ве / 100 мл +  
+ 10 мг F

комплексов. Разбавление раствора, из которого происходит сорбция бериллия, не имеет значения; даже из очень разбавленных растворов ( $10^{-7}$  моль/л) происходит количественное отделение бериллия. Вымывание раствора из колонки осуществляется разбавленной соляной кислотой.

Исследована [569] зависимость поглощения

бериллия на силикагеле от рН раствора в присутствии комплексообразующих агентов — комплексона III и тартратов. В присутствии избытка комплексона сорбция бериллия на силикагеле при рН 4,5—9,5 происходит полностью (см. кривая 1, рис. 35).

Десорбция бериллия протекает количественно при промывании колонки соляной кислотой (1:1 или 1:2). При пропускании комплексонсодержащих растворов бериллия с концентрацией 0,1—10 мкг отделение возможно с ошибкой  $\pm 5\%$ .

Из тартратных растворов бериллий сорбируется силикагелем в интервале рН 5,5—7,5. В слабокислых и нейтральных растворах присутствие тартратов не влияет на полноту выделения бериллия, но при более высоких значениях рН растворов результаты получаются заниженными.

Присутствие фторидов препятствует полному поглощению бериллия силикагелем в слабокислом растворе. Из растворов с  $pH > 6,5$  бериллий можно количественно выделить при 1000-кратном избытке фтора (см. рис. 35).

В указанных условиях можно отделить микроколичества бериллия от железа, меди и щелочноземельных металлов, присутствующих в значительном избытке ( $10^4$ ), и от 600-кратных количеств скандия, индия и лантана. Алюминий и хром в небольших количествах сорбируются силикагелем, уран и титан сорбируются полностью.

### Отделение бериллия методом распределительной хроматографии на бумаге

В основе метода хроматографии на бумаге лежит принцип распределения анализируемых веществ между двумя растворителями — подвижным и неподвижным. В зависимости от скорости перемещения различных элементов с подвижным растворителем происходит распределение хроматограммы на зоны, местоположение которых на хроматограмме характеризуется величиной  $R_f$ . Значительное различие величин  $R_f$  бериллия и большинства сопутствующих элементов делает возможным успешное разделение их при помощи хроматографии на бумаге.

Так, было установлено, что скорость перемещения бериллия в смеси растворителей — 80% н.бутанол и 20% конц. HCl — в 10 раз превышает скорость перемещения алюминия [625] или железа [626].

Положение зоны бериллия на бумаге, как и любого другого катиона, определяется составом подвижного растворителя, сортом бумаги, концентрацией вещества и природой посторонних примесей [225, 627].

Подвижными растворителями служат, как правило, соляная или азотная кислота и органические растворители (спирты). Увеличение концентрации соляной или азотной кислоты, входящих в состав растворителя, повышает величину  $R_f$  [627, 628]. Значения  $R_f$  большинства других элементов (Cu, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ti, Cr, Pb, Bi, U, Mn, Co, Ni) изменяются аналогично и только для Au, Zn, Cd, Sn значение  $R_f$  практически не меняется, а в случае Sb,  $Ta^{4+}$  — уменьшается (подвижный растворитель — смесь этанола, н.бутанола и HCl) [628, 629].

В табл. 26 приведены значения  $R_f$  бериллия и других элементов.

Методы хроматографии на бумаге для отделения бериллия главным образом полуколичественные. Однако имеются возможности повысить точность, а также расширить число одновременно анализируемых элементов (двумерная хроматография,

## Отделение бериллия от сопутствующих элементов методом хроматографии на бумаге

Состав подвижного растворителя	$R_f$ бериллия	Элементы	$R_f$	Бумага	Способ хро- матографи- рования	Литера- тура
Этиловый спирт и 10% (по объ- ему) 5 <i>N</i> HCl	0,77	Tl <sup>3+</sup> , Au <sup>3+</sup>	0,98; 0,96	Фильтроваль- ная, «синяя лента»	Восходящий	[225]
		Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	0,93			
		Hg <sup>2+</sup> , Zn, Sn <sup>2+</sup>	0,90			
		Sb <sup>3+</sup> , Bi	0,84; 0,72			
		In, Fe <sup>3+</sup>	0,65; 0,57			
		UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	0,57; 0,54			
		As <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Al	0,51			
		Cu <sup>2+</sup>	0,45			
		MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,37			
		Mn <sup>2+</sup>	0,34			
		Co <sup>2+</sup> , Mg	0,31			
		Ni <sup>2+</sup> , Th	0,17; 0,13			
		Sr	0,10			
		Pb <sup>2+</sup>	0,06			
Ba	0,04					
Zr <sup>4+</sup>	0,00					
Метилловый спирт — конц. HCl — H <sub>2</sub> O (80 : 10 : 10)	0,85	Mg	0,70	Шлейхер- Шульц 2043b	»	[627]
		Ca	0,47			
		Sr	0,26			
		Ba	0,11			

Таблица 26 (продолжение)

Состав подвижного растворителя	$R_f$ бериллия	Элементы	$R_f$	Бумага	Способ хро- матографиро- вания	Литера- тура
Метиловый спирт — н.бутило- вый спирт — 2,4,6-триметил- пиридин — 6N CH <sub>3</sub> COOH (40 : 20 : 20 : 20)	0,78—0,93	Ba	0,05—0,14	Ватман № 3ММ	Нисходящий	[630]
		Sr	0,17—0,27			
		Ca	0,44—0,51			
		Mg	0,55—0,64			
		Pb, Cr	0,55; 0,88			
		Cu, Mn	0,83; 0,66			
		Fe <sup>3+</sup> , Zn	0,91; 0,89			
		Al, Ni	0,88; 0,83			
Этиловый спирт—2N CH <sub>3</sub> COOH (80 : 20)	0,86	Li, Na, K, Mg, Ca, Sr	0,76; 0,56; 0,45 0,76; 0,68; 0,55	Ватман № 1	Восходящий	[631]
Изопропиловый спирт — пири- дин — вода — CH <sub>3</sub> COOH (8 : 8 : 4 : 1)	0,91	Ca	0,35	Ватман № 4	То же	[632]
		Mg	0,57			
		Sr	0,19			
		Ba	0,09			
Бензоилацетон — н.бутиловый спирт	0,33	Mg	0,06	Ватман № 1	Нисходящий	[633]
Бутиловый спирт, насыщенный 1N HCl	0,25	Sn <sup>4+</sup> , Tl <sup>3+</sup>	0,80; 0,76	Фильтроваль- ная	Восходящий	[225]
		Hg <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup>	0,72			
		Zn, Sb <sup>3+</sup>	0,70			
		As <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,46; 0,44; 0,40			
		Cd, In	0,38; 0,20			
		UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,12			
		Cu <sup>2+</sup> , Mg	0,06			
		Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , K, Rb, Cs	0,04			
		Al, Cr <sup>3+</sup> , Co, Ni, Ti, Ca	0,02			
		Ba, Sr	0,0			

Таблица 26 (окончание)

Состав подвижного растворителя	$R_f$ бериллия	Элементы	$R_f$	Бумага	Способ хро- матографи- рования	Литера- тура
н. Бутиловый спирт — конц. HCl (80 : 20)	0,3	Al	0,03	Ватман № 1	Восходящий	[625]
Метилэтилкетон — HCl (85 : 15)	0,58	Al	0,26	То же Шлейхер- Шулль 2043	Нисходящий »	[626] [226]
	0,55	Al	0,30			
Бутиловый спирт — конц. HCl (75 : 25)	0,28	Al	0,02	Фильтроваль- ная № 2 пл. 75 (Ленинград)	—	[634]
		Fe	0,00			
Изобутиловый спирт — HCl (75 : 25)	0,33	—	—	То же		
Ацетон — HNO <sub>3</sub> (уд. вес 1,33) (35 : 65)	0,45	Al, Ga	0,10	Ватман № 1	Восходящий	[635]
		Fe	0,12			
		Ca	0,20			
		Y, Ce	0,35			
		Mg	0,35			
		Zr	0,75			
		Th, U	1,0			
Изопропиловый спирт — аце- тон — конц. HCl (6 : 2 : 2)	0,60	U	0,83	То же	»	[636]
		Ti	1,00			
н. Бутиловый спирт, насыщен- ный 3N HCl	0,30	Bi	0,61	» »		[637]
		Cu	0,26			
		Cd	0,90			
		Al	0,07			
Метилэтилкетон — конц. HCl — H <sub>2</sub> O (75 : 15 : 10)	0,7	Al в присутствии комплексона III	—	» »	Восходящий	[638]
Этиловый спирт — 5N HCl (9 : 1)						
н. Бутиловый спирт — конц. HCl — H <sub>2</sub> O (10 : 3 : 7)	0,30	In	0,40	—	—	[629]
		Ge	0,54			
		Ga	0,70			

использование комплексонов). Преимущество распределительной хроматографии на бумаге — простота выполнения операций, возможность отделения очень малых количеств элементов. Особенно удобно использование этого метода в систематическом ходе качественного анализа вместо трудоемкой классической схемы. Открытие бериллия и других элементов на хроматограмме удобно осуществляется групповыми реагентами — 8-оксихинолином [627] или кверцетином [323].

Отделение от щелочноземельных элементов. Для разделения бериллия и щелочноземельных элементов используют в качестве растворителя смесь спиртов,  $\text{HCl}$  и воды [627], а также растворителей, содержащих пиридин и его производные [630, 632].

Зоммер [627] исследовал распределение бериллия и щелочноземельных металлов на бумаге (Шлейхер-Шулль № 2043) со смесью растворителей  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  (80:10:10) восходящим способом, время хроматографирования 3 часа. Хроматограмму проявляют 8-оксихинолином в аммиачной среде и затем наблюдают флуоресценцию в ультрафиолетовом свете. Реакция с 8-оксихинолином очень чувствительна (0,02  $\mu\text{кг}$   $\text{Be}/0,002$   $\text{мл}$ ). Открытию мешают  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$  и другие элементы, которые не отделяются в указанных условиях.

Разделение  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$  осуществляют [630] методом нисходящей хроматографии на фильтровальной бумаге Ватман № 3 из смеси метанол — *n*-бутанол — симметричный коллидин — 6*N* уксусная кислота (40 : 20 : 20 : 20).

На бумагу наносят 0,01  $\text{мл}$  анализируемого раствора хлоридов металлов и высушивают. Хроматографирование производят в течение 16—18 час. За это время фронт растворителя перемещается на 45—50  $\text{см}$ . После высушивания хроматограммы проявляют пятна бериллия 5%-ным раствором 8-оксихинолина в смеси метанола,  $\text{CHCl}_3$  и воды ( $\text{pH}$  9,4) и сравнивают флуоресценцию в ультрафиолетовом свете со стандартами, содержащими 0,1—10  $\mu\text{моля}$   $\text{Be}$  на полоске бумаги.

Такой метод позволяет определять 0,1  $\mu\text{моля}$   $\text{Be}$  в присутствии 100-кратных количеств одного или всех щелочноземельных металлов. Метод можно применить к анализу доломитов, кальцитов, почвы и т. д.

Отделение от алюминия и железа. Как видно из табл. 26, разделение смесей, содержащих бериллий и трехвалентные элементы, методом хроматографии на бумаге при соответствующих условиях может быть весьма эффективно. Хроматографирование на бумаге неоднократно использовалось для отделения бериллия от алюминия, железа и других элементов при анализе бериллиевых руд, горных пород и почв [637—640].

Руды разлагают сплавлением с карбонатом натрия или обработкой фтористоводородной кислотой.

Определение бериллия в рудах с содержанием 0,55—11,7%  $\text{BeO}$  было предложено [637] после отделения его на фильтровальной бумаге Ватман № 1 восходящим способом с использованием в качестве подвижного растворителя *n*-бутилового спирта, насыщенного 3*N*  $\text{HCl}$ . Перед хроматографированием бумагу обрабатывают тем же растворителем. Хроматографирование производили в течение 35—40 час. После высушивания хроматограммы и обработки ее газообразным аммиаком проявляют бериллий этанольным раствором 8-оксихинолина и идентифицируют по флуоресценции в ультрафиолетовом свете пятна бериллия на хроматограмме. Для определения содержания бериллий элюируют горячим 0,25*N* раствором  $\text{NaOH}$  и определяют фотометрически по хинализариновой реакции в ацетоновом растворе в присутствии сульфида натрия.

Ошибка определения составляет  $\sim 0,5\%$ .

Эдер и Элоун [638] отделяют бериллий от больших количеств алюминия и железа в присутствии комплексона III. Растворителем служит смесь метилэтилкетона, конц. соляной кислоты и воды (7,5:1,5:1) или эталона и 5*N* соляной кислоты (9:1). С использованием указанных растворителей и комплексона III получено удовлетворительное отделение бериллия от 200-кратных количеств алюминия и 100-кратных количеств железа (а также  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ).

Перед разделением бумагу Ватман № 1 пропитывают 5%-ным водным раствором комплексона III, избыток последнего удаляют, бумагу сушат и наносят на нее 0,01 мл подлежащего разделению раствора с содержанием 0,002—0,3 мкг  $\text{Be}$ . Хроматографируют по восходящему способу, поместив свернутую в виде цилиндра бумагу в стакан с 10—15 мл растворителя. Хроматографирование производят до тех пор, пока фронт растворителя не поднимется на 4 см. Содержание бериллия определяют при помощи эриохромцианина R.

Для разделения смесей элементов на бумаге можно использовать кольцевую баню Вейса [640а]. Кольцевая баня Вейса представляет собой нагревательный блок с температурой  $\sim 105^\circ\text{C}$ . Если поместить на баню круглый фильтр, нанести анализируемый раствор в его середину, промыть пятно  $\text{HCl}$  и растворителем, то пятно концентрически расплывается. На горячей поверхности бани растворитель испаряется, а растворенная в нем часть анализируемого вещества остается в виде четкого кольца.

Таким методом можно разделять сложные смеси. Бисвос и Дей [640б] исследовали разделение микрограммовых количеств бериллия, алюминия и магния на бумаге Ватман № 1.

Фильтр с нанесенной в его центре каплей раствора помещают на кольцевую баню и подсушивают. Наносят в центр пятна раствор морина, фиксируя таким образом бериллий в центре пятна. Промывают пятно 50%-ным водным раствором этанола, смачивают бумагу алюминоном и фиксируют алюминий в виде кольца (диаметром 2,2 см). Бумагу снова высушивают, добавляют новую порцию растворителя и обрабатывают бумагу магнезоном. Магний обнаруживается во второй кольцевой зоне (диаметром 2,5 см).

С использованием кольцевой бани разработана методика определения 0,05 мкг бериллия эриохромцианином R [641]. Для повышения избирательности метода применяют нитрилтриацетат натрия. В качестве подвижного растворителя использован 0,1*N*

раствор  $\text{HCl}$ . Определение производят в присутствии буфера (рН 9,8), этилендиамина и  $\text{HCl}$ . Избыток реагента удаляют промыванием фильтра водой. Сине-фиолетовую окраску кольца бериллия сравнивают с окраской стандартной серии.  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Th}$  мешают определению в количествах, более чем 10-кратные.

Ошибка определения  $\pm 7\%$ .

Электрохроматографическое отделение бериллия. Зайлер, Арц и Эрленмейер [642] применили комбинированный вариант хроматографического разделения на бумаге солей щелочноземельных металлов и бериллия. Эти смеси подвергались сначала хроматографированию восходящим методом (бумага Ватман № 1) в течение 13 час., затем хроматографированию в электрическом поле при напряжении 600 в, приложенном перпендикулярно движению ионов, и снова без электрического поля в течение 2 час. Электрохроматографирование позволяет разделять катионы и анионы.

Величины  $R_f$ , полученные для  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ , равны соответственно 0,79; 0,58; 0,42; 0,27; 0,16. Растворитель абсолютный этиловый спирт, 8N уксусная кислота, 1N ацетат аммония (8:1:1).

Маджумдар и Сингх [643] установили возможность отделения бериллия от  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Th}$  электрохроматографическим методом при использовании в качестве электролитов 0,1N растворы хлоридов и нитратов аммония или калия (напряжение 150 в, время хроматографирования 5 час.).

### **МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОСАЖДЕНИЯ**

Отделение макроколичеств бериллия от небольших количеств примесей можно осуществить путем осаждения его в виде гидроксида, фосфата или соединений с органическими реагентами. В присутствии комплексонов эти реакции отличаются весьма высокой избирательностью.

#### **Осаждение бериллия в виде гидроксида**

Гидроокись бериллия может быть осаждена аммиаком в присутствии металлов, образующих растворимые аммиачные комплексы ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и др.), а также в присутствии тех металлов, которые осаждаются при более высоких значениях рН, например  $\text{Mg}$ . Однако осажденная в таких условиях гидроокись бериллия сильно загрязнена за счет адсорбции примесей. При осаждении аммиаком создается довольно высокая концентрация гидроксильных ионов, что также способствует соосаждению примесей. Соосаждение примесей с гидроокисью бериллия зависит и от их природы, отношения концентраций бериллия и примесей, а также от температуры.

Морачевский и Новиков [644, 645] изучали осаждение малых количеств ряда элементов с гидроокисью бериллия радиохимическими методами. Согласно их данным, соосаждение стронция (100 мкг в 21 мл) с  $\text{Be}(\text{OH})_2$  (3,2 мг  $\text{BeO}$ ) в растворах с рН до 9,2 практически отсутствует; при увеличении рН до 9,5 в осадке гидроокиси обнаруживается  $\approx 2\%$  присутствующего в растворе количества стронция.

Избыток аммиака и увеличение времени соприкосновения осадка с раствором способствуют большему захвату стронция осадком. Аналогично действует уменьшение количества стронция в начальном растворе. Наоборот, уменьшить захват стронция гидроокисью бериллия можно путем введения избытка хлорида аммония и нагревания раствора.

Редкоземельные металлы осаждаются с гидроокисью бериллия приблизительно в той же области рН, в которой осаждаются эти металлы в отсутствие носителя. Захват кадмия осадком  $\text{Be}(\text{OH})_2$  происходит при рН 7—8 (рН полного выделения гидроокиси кадмия) [646]. В приведенных примерах характер влияния температуры, времени соприкосновения носителя с раствором, концентрация примесей на величину осаждения подтверждают адсорбционную природу захвата примесей гидроокисью бериллия.

Величина рН раствора при осаждении бериллия аммиаком равна 8,0—8,5; в этих условиях двухвалентные металлы (Mn, Zn, Co, Ni) сильно загрязняют осадок, и для удовлетворительного отделения его от примесей требуется 3- или даже 4-кратное осаждение.

С целью улучшения метода выделения гидроокисей из смеси двухвалентных металлов предложены органические основания, более слабые, чем аммиак, например для отделения бериллия от Mn, Co, Ni, Zn и щелочноземельных металлов применяют  $\alpha$ -пиколин [354, 355].

Концентрация гидроксильных ионов, которую обеспечивает в растворе  $\alpha$ -пиколин (рН 7,0), достаточна для количественного отделения гидроокиси бериллия, но недостаточна для осаждения Mg, Ca, Sr, Ba. В то же время  $\alpha$ -пиколин образует комплексные соединения с Mn, Zn, Ni и Co.

Наиболее эффективное отделение бериллия в виде гидроокиси в присутствии посторонних элементов достигается при помощи комплексона III. Гидроокись бериллия количественно осаждается в его присутствии при рН 9,5—9,8 [363]. В этих условиях большинство обычных сопутствующих элементов остается в растворе.

Соосаждение уменьшается в соответствии с увеличением устойчивости комплексонатов, как это было показано в ряду  $\text{Co}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$  [647].

Для более эффективного отделения бериллия в виде  $\text{Be}(\text{OH})_2$  от больших количеств мешающих элементов в присутствии комплексона III Пришибил [362, 573] рекомендует повторное осаждение  $\text{Be}(\text{OH})_2$  на холоду избытком аммиака.

К 100—120 мл нейтрального раствора, содержащего 50—150 мг  $\text{BeO}$  и любые количества других катионов, прибавляют 0,5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , избыток комплексона III и 15—20 мл раствора аммиака (1:1), при непрерывном перемешивании. Осадок гидроокиси фильтруют через 2—3 часа или лучше на следующий день и промывают 150 мл горячего 1%-ного нейтрального раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

В случае проведения повторного осаждения осадок растворяют в соляной кислоте, добавляют 3—5 мл 5%-ного раствора комплексона III и снова осаждают гидроокись бериллия.

Метод позволяет отделить бериллий от Al, Fe, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Zn и Si. В присутствии комплексона III вместе с гидроокисью бериллия осаждаются Ti, U, а также Sb и Bi [362]. Отделение бериллия от U и Ti возможно ионообменным методом (см. стр. 137) или химическим путем. Гидроокись титана осаждают из раствора карбонатного комплекса бериллия, а из фильтрата выделяют гидроокись бериллия, связав уран в оксалатный комплекс [648].

### Осаждение бериллия в виде фосфата

Бериллий может быть отделен от сопутствующих элементов в виде двойного фосфата бериллия и аммония в присутствии комплексона III. Хотя осаждение двойного фосфата стехиометрического состава требует строгих условий осаждения [определенная величина pH и определенный избыток осадителя  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ], фосфатный метод обладает преимуществом перед аммиачным благодаря меньшей адсорбционной способности  $\text{NH}_4\text{BePO}_4$  по сравнению с  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , а также возможности осаждения бериллия в присутствии фосфата.

Двойной фосфат получается в виде аморфного осадка, который переходит в кристаллический при нагревании. Соосаждение мешающих элементов с фосфатом из раствора комплексона III меньше, чем с гидроокисью бериллия [647].

Двукратное осаждение фосфата бериллия и аммония позволяет отделить бериллий от Al, Fe, Cr, Mn, Zn, Co, Ni, Cu, Pb, V, Mo и щелочноземельных металлов [84]. Хром удерживается в растворе в виде комплексоната только при нагревании. Отделение от титана возможно при одновременном присутствии в растворе комплексона III и перекиси водорода [649].

В присутствии больших количеств титана из горячих растворов происходит также осаждение фосфата титана [650], особенно если в растворе присутствуют Fe, Cr и Cu. Поэтому в присутствии значительных количеств титана бериллий отделяют от мешающих элементов сначала на холоду; кристаллический осадок

фосфата получают при пересажении из горячего раствора [650, 651].

Олово не отделяется от бериллия комплексно-фосфатным методом.

О фосфатном методе см. также стр. 165.

Горюшиной и Арчаковой [387] разработан метод отделения бериллия в виде арсената от алюминия (1:8), железа (1:15), меди (1:50), а также от Ca, Mg, Zn, Ni, Co, Mo, W, Zr и Ti (в присутствии перекиси водорода) с использованием комплексона III. Фосфор не мешает при отношении  $\text{BeO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 5$ .

Разделение рекомендуется проводить в ацетатном буферном растворе с pH 5,2. Для полного отделения от указанных количеств железа, алюминия и других элементов достаточно однократного осаждения.

Пиртя и Константиnescу [360] осаждают бериллий в присутствии комплексона III в виде соединения карбонатного комплекса с гексаминокобальтом, при этом в растворе остаются Fe, Al, Ti, Cu, Cd, Zn, Co, Ni, Mn, Mg и Ca.

Избирательно осаждают бериллий в присутствии комплексона III или при определенной кислотности раствора 1,3-диметилгександион [366, 652], ацетоацетанилид [367], 2-окси-нафтойный альдегид [368], н.бензоилфенилгидроксиламин [370], купферон [369], коричная кислота [372a] (см. табл. 13).

С органическими реагентами получают плотные кристаллические осадки. Благодаря большому молекулярному весу комплексов, образуемых бериллием с этими соединениями, многие из них пригодны для осаждения полумикроколичеств бериллия. Применение органических реагентов в анализе сложных смесей рассматривается в гл. V.

Отделение бериллия от марганца, никеля, кобальта и цинка с коричнеокислым аммонием [372a]. Бериллий осаждают реагентом при pH 3,5—4,0 в виде  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}=\text{CN}-\text{COOBe}(\text{OH})$ .

К 80—90 мл кислого раствора, содержащего не более 100 мг  $\text{BeO}$ , прибавляют 10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (если присутствует цинк — 50 г последнего) и устанавливают pH 3,5—4,0 нейтрализацией раствора разбавленным раствором аммиака до появления мути, которую растворяют тремя каплями  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,12).

Раствор нагревают до кипения, осаждают бериллий 5%-ным раствором коричнеокислого аммония, прибавляя его сначала (до выделения осадка) со скоростью 25—30 капель в 1 мин., затем со скоростью 50—60 капель в 1 мин. После отстаивания фильтруют, подогревая раствор с осадком на водяной бане и стараясь не переносить осадок на фильтр. Промывают 2—3 раза декантацией горячей промывной жидкостью (20 мл реагента и 280 мл воды). Если присутствует также и цинк, промывают сначала смесью 20 мл реагента и 10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , разбавленной до 100 мл, а затем промывной жидкостью указанного выше состава.

В осадке соли бериллия содержится не более 0,01 мг  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$ .

Более старые методы разделения — щелочной и метод карбонатного сплавления — не являются количественными. Щелочной метод отделения бериллия от алюминия [653—658] основан на различной растворимости гидроокисей этих элементов в щелоках.

При растворении смеси гидроокисей бериллия и алюминия в щелочи и кипячении полученного раствора осаждается гидроокись бериллия; алюминий остается в виде алюмината в растворе. Однако осадок гидроокиси бериллия, полученный таким образом, содержит значительное количество алюминия. С другой стороны, гидроокись бериллия заметно растворима в растворах щелочи [654]. Поэтому щелочной метод не может обеспечить полноты разделения [272, 659].

Тананаев и Щеглова [57] показали, что гидроокись бериллия начинает растворяться в щелоках только при избытке последних, равном 0,025 моль/л, а гидроокись алюминия растворяется в избытке. Однако таким путем получить гидроокись бериллия, не содержащую алюминия, нельзя. Щелочной метод может быть применен лишь для предварительного отделения основной массы алюминия от бериллия.

В карбонатном методе [660] использовано продолжительное сплавление окиси бериллия с карбонатом натрия. При выщелачивании плава горячей водой гидроокись бериллия находится в нерастворимом остатке; алюминий переходит в раствор. Железо и цирконий остаются с бериллием [232, 660]. Другие авторы [661] считают метод ненадежным. Выщелачивание холодной водой приводит к частичному переходу в раствор и бериллия. Метод не дает точных результатов и требует большой затраты времени, так как одного сплавления часто бывает недостаточно.

#### Отделение бериллия путем осаждения мешающих элементов

Тананаев и Талипов [171] предложили фторидный метод отделения бериллия от Al, Fe, Mg и Ca, основанный на различной растворимости их фторидов. При действии 30%-ного раствора фторида натрия на смесь элементов фторобериллат натрия  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  остается в растворе. Серная кислота мешает полному отделению бериллия этим методом [662].

По данным Блешинской и Абрамовой [662], для более полного осаждения железа в виде  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  (осадитель 3%-ный раствор фторида натрия) pH раствора должно быть 8—9.

В другой работе [663] рекомендуют осаждать алюминий и железо при pH 5,5 на холоду насыщенным раствором NaF или KF.

Методы отделения бериллия с 8-оксихинолином [358а, 664—670], таннином [349, 671—675], хлористым водородом [676—678] подробно рассмотрены во многих руководствах [401, 402, 650,

679—681]. Эти методы не являются надежными, трудоемки и применимы лишь для отделения ограниченного числа мешающих элементов.

Однако метод с 8-оксихинолином все-таки можно применять для разделения бериллия и алюминия при условии, что относительное содержание последнего невелико. Отделение железа 8-оксихинолиновым методом не является полным [662].

В большинстве случаев при отделении алюминия от бериллия 8-оксихинолином требуется переосаждение 8-оксихинолината алюминия вследствие адсорбции последним бериллия. При наличии больше 0,1 г окиси алюминия ее предварительно отделяют другим методом, например в виде  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  из смеси равных объемов эфира и соляной кислоты действием газообразного хлористого водорода [676]. Щавелевая кислота препятствует полному осаждению алюминия 8-оксихинолином [668].

Для отделения алюминия и других мешающих элементов с 8-оксихинолином к нейтральному раствору, содержащему не более 0,1 г каждого из элементов в 100 мл, прибавляют избыток 5%-ного раствора 8-оксихинолина в 2 N уксусной кислоте и 6—8 г ацетата аммония. Раствор нагревают с осадком в течение 5—10 мин. при 70° C; после охлаждения осадок отфильтровывают.

Осаждение алюминия таннином в присутствии винной кислоты использовано для отделения небольших количеств алюминия ( $>0,02$  г  $Al_2O_3$ ), а в уксуснокислом растворе также Fe, Cr, Ga, Th, Ti и Zr. Результаты разделения зависят от точного установления необходимой величины pH.

Бикарбонатный метод [682, 683] отделения, основанный на осаждении алюминия и железа бикарбонатом натрия, не может служить для количественного разделения [357, стр. 74]. То же относится и к методу разделения карбонатом аммония.

Не получили практического использования и методы отделения Ti, Zr, Th от бериллия селенистой кислотой из кислых растворов [684].

Подробно эти методы рассмотрены в руководстве Фрезениуса и Яндера [357].

Очень перспективно использование органических реагентов. Осаждение бериллия 2,2-диметилгександионом-3,5, ацетоацетанилидом, купфероном, 2-оксинафтоиным альдегидом возможно в присутствии алюминия, железа и других мешающих элементов, замаскированных комплексоном III. Кроме того, для разделения бериллия и мешающих элементов при помощи органических соединений можно использовать различную устойчивость их комплексов при изменении кислотности среды.

Отделение купфероном известно уже давно [685, 686]. В кислой среде купферон осаждает Fe, Cu, Ti, U (IV), Zr, Hf, V, Nb, Ta. Купферон количественно осаждает бериллий при pH 4,6—6,8 [369]. Однако купферон неустойчив к действию света и кислорода воздуха, поэтому применять его не всегда удобно.

Железо, алюминий, титан и многие другие металлы можно отделить от бериллия при помощи другого производного фенол-гидроксиламина — *n*-бензоилфенилгидроксиламина [370]. Разделение основано на различии растворимости внутрикомплексных соединений бериллия и этих элементов при соответствующих рН (бериллий осаждается реагентом при  $\text{pH} \approx 6$ , алюминий и железо — при  $\text{pH} 4,0$ ). В интервале  $\text{pH} 3-6$  осаждаются также Th, Sc и редкоземельные элементы. В более кислой среде происходит осаждение Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Sb, Sn. В присутствии комплекса III реагент осаждает также Al, Fe, Ti, V, Mo, Nb, U, Sn [687].

Дас и Шоум [370] рекомендуют отделять титан из бериллия с *n*-бензоилфенилгидроксиламином (величина рН осаждения титана равна 1).

Раствор объемом 300 мл, содержащий бериллий и титан, нейтрализуют 6*N* раствором аммиака и добавляют 3—4 мл конц. соляной кислоты. Осаждают титан спиртовым раствором *n*-бензоилфенилгидроксиламина (0,4—0,7 г реагента в 10 мл спирта) при непрерывном перемешивании. Осадок отфильтровывают через 45 мин.

Для определения алюминия и бериллия и их разделения предложен эмбелин [688]. Алюминий осаждался эмбелином при  $\text{pH} 4,0-4,5$  в виде соединения  $\text{Al}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4)_3 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$ ; комплекс бериллия осаждается при более высокой величине рН (6,5—7,0).

К анализируемому раствору прибавляют 2 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , разбавляют водой до 100 мл, устанавливают  $\text{pH} 4,0-4,5$  и осаждают алюминий из нагретого до 60° С раствора 1%-ным этанольным раствором эмбелина (12—15 мл на каждые 0,01 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при перемешивании. Раствор с осадком выдерживают 30 мин. на водяной бане. Осадок отфильтровывают и промывают холодной водой.

Fe, Co, Ni, Mn осаждаются в виде сульфидов из кислых растворов.

Редкоземельные металлы и торий можно отделить от бериллия осаждением фторидов и оксалатов этих элементов.

Микрограммовые количества редкоземельных элементов отделяют фтористоводородной кислотой в присутствии носителя ( $\text{ThF}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{YF}_3$ ) [689—691].

Лернер и Пинто [692] осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой в присутствии тория в качестве носителя.

К раствору соли бериллия добавляют 100 мг порошкообразного нитрата тория, перемешивают до растворения и приливают раствор, полученный растворением 3 г щавелевой кислоты в 10 мл горячей воды. Затем нагревают до кипения, охлаждают и отфильтровывают осадок оксалатов тория и редкоземельных элементов. Для переосаждения осадок оксалатов переводят в раствор обработкой 15 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 1 мл 70%-ной  $\text{HClO}_4$  при нагревании. Упаривают почти досуха, растворяют сухой остаток и осаждают редкоземельные элементы и торий щавелевой кислотой.

Для отделения урана от бериллия (и циркония) предложен метод [693], основанный на осаждении двойного фторида

$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{UF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  бифторидом аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  на соли уранила в присутствии этилового спирта или муравьиной кислоты при облучении раствора солнечным светом (рН 2,0—2,5). При этой кислотности раствора бериллий не захватывается осадком двойного фторида. Осаждение в более кислой среде (рН 2,0) приводит к неполному осаждению урана [693].

К раствору, содержащему смесь нитратов уранила и бериллия, прибавляя 2,5 г  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , устанавливают рН 2,0—2,5 при помощи растворов аммиака и азотной кислоты, добавляют этиловый спирт до концентрации 20% (по объему) в конечном растворе и облучают полученный раствор рассеянным солнечным светом в течение 5—6 час. Осадок фторида отделяют. Однократное осаждение позволяет отделить 90—98% урана.

Уран осаждается также 8-оксихинолином при рН 5,7 или купфероном в 10%-ном растворе серной кислоты.

Концентрирование микрограммовых количеств бериллия осаждением с носителями. Отделение микроколичеств бериллия от больших количеств других элементов не достигается при осаждении его труднорастворимых соединений. Поэтому наряду с экстракционными и ионообменными методами отделения микрограммовых количеств бериллия и для концентрирования его используют методы соосаждения. Осаждение микрограммовых количеств бериллия с носителями происходит количественно. Однако соосаждение миллиграммовых количеств происходит неполностью. Например, при анализе биологических проб выделение 1 мкг бериллия (в 10 г костей) с фосфатом кальция количественное. При содержании бериллия от 0,1 мкг фосфат кальция соосаждает всего 70% бериллия [578].

Осаждение с носителями применяется в большинстве случаев в сочетании с другими методами изолирования бериллия. Метод соосаждения используют как метод концентрирования и отделения при анализе биологических проб [305, 514, 530, 560, 568а, 577], проб воздуха [512—514], при определении содержания радиоактивных изотопов бериллия в морских осадках и водах, а также метеоритах [204, 616].

Осадками-коллекторами для бериллия могут служить фосфаты кальция, марганца, титана, железа [265, 433, 512, 514, 530, 694, 695] и гидроокиси алюминия и железа [305, 388, 568а, 616, 696].

Наиболее полно бериллий выделяется с носителями в области рН, в которой происходит осаждение фосфата или гидроокиси бериллия. Осадки, образующиеся в кислой среде, не захватывают бериллий.

Цывина и Давидович [265] предложили метод избирательного соосаждения бериллия с фосфатом титана в присутствии комплексона III. Титан не образует прочного комплексоната и осаждается в виде фосфата в присутствии комплексона III. Бериллий

в количестве 5 мкг и более полностью соосаждается с фосфатом титана в ацетатном буферном растворе (рН 5,3). Мешающие элементы удерживаются в растворе комплексоном III.

При осаждении с фосфатом титана 5—1000 мкг бериллия в растворе могут присутствовать 50 мг Al, 7 мг Ca, 8 мг Mg, 0,5 мг Mn, 0,1 мг Cu, 0,1 мг Ni, 0,1 мг Zn, 0,1 мг Se, 15 мг Fe.

В осадке бериллий определяют колориметрическим методом с бериллоном II, титан предварительно связывают в бесцветный в щелочной среде комплекс с перекисью водорода [265].

Метод может быть применен к анализу силикатных руд с содержанием  $\leq 0,001\%$  бериллия [265, 561, 695].

К раствору, содержащему 5—1000 мкг бериллия и различные количества других элементов, прибавляют 2 мл 2%-ного раствора сульфата титана (4 мг Ti), 1—2 капли  $\text{HNO}_3$ , 10 мл 15%-ного раствора комплексона III и 10 мл 10%-ного раствора фосфата аммония. Полученный раствор нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому, добавляют 10 мл 15%-ного раствора ацетата натрия, нагревают и кипятят в течение 1—2 мин. Отфильтровывают осадок через 1—1,5 часа через плотный фильтр с мацерированной бумагой и промывают 2—3 раза холодной водой.

По данным других авторов [514], 0,05—0,25 мкг бериллия количественно осаждаются с фосфатом марганца в присутствии комплексона III в щелочной области. Содержание бериллия в осадке определено спектральным методом.

Лучшим осадком для концентрирования бериллия считают  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  [388, 696]. По данным Смита и Флоренса [388], при помощи 30 мг Fe (III) можно полностью извлечь 0,01—1 мкг Be из 1 л воды при рН 9—10.

Сигемацу и другие [696] использовали коллекторное осаждение бериллия с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в присутствии комплексона III для определения его в биологических материалах и природных водах.

Можно отметить ионообменный метод выделения малых количеств бериллия с использованием нерастворимых гидроокисей, диспергированных в смоле [204]. Бериллий поглощается катионитом дауэкс-50X8 с диспергированными в нем гидроокисями железа или марганца при рН 4,0, и затем может быть элюирован 3N соляной кислотой. Метод использован для выделения менее 0,1 мкг Be из 100 л морской воды.

Микрограммовые количества бериллия соосаждаются с органическими реагентами — метиленовым голубым и дубильной кислотой [696a]. Таким методом возможно определить бериллий в морской воде и биологических материалах в концентрации 0,1—0,01 мкг. Осаждение бериллия с метиленовым голубым и дубильной кислотой происходит при рН 8—10. Извлечение бериллия составляет 99—96%.

К 250 мл раствора добавляют несколько капель 10%-ного раствора дубильной кислоты, 20 мл 1%-ного раствора метиленового голубого, перемешивают.

вают и прибавляют 7 мл дубильной кислоты. После отстаивания фильтруют через бумажный фильтр Ватман № 541 и промывают 0,5%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рН 8). Осадок высушивают и прокаливают при  $500^\circ\text{C}$ . Остаток нагревают с  $\text{HClO}_4$  и растворяют в определенном объеме воды. Содержание бериллия определяют мориновым методом.

### **ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ БЕРИЛЛИЯ**

Высокий потенциал выделения бериллия позволяет количественно отделять его от многих металлов на платиновом [697—701] или ртутном [702—707] катодах. Практическое значение имеет выделение меди и железа, которым часто пользуются при анализе бериллиевых бронз [272, 698, 699] и сталей [704, 705].

Выделение меди на платиновом катоде проводят из кислых растворов при силе тока 3—4 а и напряжении 2—4 в. Очень кислая среда приводит к неполному выделению меди. Адамович [697] при анализе бронзы проводил дополнительное отделение меди после электролиза экстракцией ее в виде дитизоната.

Уран также можно отделить электроосаждением его на платиновом электроде из раствора, содержащего бериллий [701]. Электроосаждение урана из горячего ацетатного буферного раствора (рН 4,0) происходит количественно в виде гидратированной окиси. При силе тока 0,25 а и напряжении 3—4 в электролиз нагретого раствора ( $80\text{—}85^\circ\text{C}$ ) проводится для полного отделения урана в течение 2 час. Используют обычно сетчатый платиновый электрод.

В ряде случаев более удобно пользоваться отделением мешающих элементов от бериллия электролизом с ртутным катодом [568а, 702—707]. Преимуществом ртутного электрода является возможность отделения гораздо большего числа элементов благодаря более высокому значению перенапряжения водорода на ртути, чем на платине. На ртутном катоде выделяются Fe, Cr, Ni, Cd, Cu, Zn, Mo, Sn и многие другие металлы. Бериллий вместе с Al, Ti, Zr и U остается после электролиза в растворе.

Электролиз с ртутным катодом получил значительное распространение для отделения железа от бериллия, в том числе при анализе стали [704] и сплавов, содержащих железо [705]. Операции отделения весьма просты, не требуют введения посторонних реагентов и главное позволяют одновременно отделять большинство примесей. Амальгамы, образующиеся при выделении металлов на ртути, при желании могут быть растворены и проанализированы на содержание отделенных металлов. К недостаткам электролиза с ртутным катодом следует отнести необходимость очистки ртути.

Оптимальные условия электролиза при отделении железа от бериллия следующие: сила тока 3—4 а и напряжение 4—6 в. При этом можно выделить 0,5 г железа в течение 30—40 мин.

С увеличением катодной плотности (от 1 до 6  $a/dm^2$ ) время полного выделения примесей уменьшается. Кислотность раствора также влияет на скорость выделения Fe, Cr, Ni и Mn. Увеличение pH приводит к более высокому выходу по току; рекомендуется установить pH исходного раствора  $> 2,5$ . Увеличение объема раствора, загрязнение ртути железом уменьшают скорость выделения металлов.

Медь и никель выделяются на ртутном катоде быстрее, чем железо, а хром и марганец — медленнее [706].

Изучение выделения следовых количеств марганца на ртутном электроде из растворов сульфата бериллия и влияния различных факторов на скорость выделения приводится в другой работе [706а]. Кроме того, метод электролиза с ртутным катодом был применен Клемперером и Мартином [568а] для отделения железа от бериллия при анализе крови.

Федорчук [563] использовал метод при анализе руд, минералов и горных пород для отделения Cu, Fe, Mn и Zn.

### **ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ**

Известен метод отделения бериллия от алюминия и железа, основанный на летучести основных ацетата и формиата бериллия. Оксиацетат и оксиформиат возгоняются в вакууме без разложения. Возгонкой получают очень чистый оксиацетат бериллия, содержащий не более  $5 \cdot 10^{-4}\%$  примесей. Железо и алюминий при возгонке оксиацетата и оксиформиата находятся в нелетучем остатке. Цинк мешает отделению, так как ацетат его летуч.

Адами [708] предложено отделение алюминия и железа от бериллия возгонкой последнего в виде оксиформиата. Предварительно гидроокиси этих элементов обрабатывают муравьиной кислотой для перевода их в формиаты и выпаривают смесь на водяной бане. При нагревании в вакууме получают в возгоне оксиформиат бериллия. В присутствии титана и кремнекислоты бериллий возгоняется неполностью.

## Глава V

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ \*

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В МИНЕРАЛАХ, РУДАХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ КОНЦЕНТРАТАХ

##### Разложение бериллиевых минералов

Бериллиевые объекты обычно разлагают сплавлением с щелочными ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) и кислотными [ $\text{K}(\text{Na})\text{HF}_2$ ,  $\text{K}(\text{Na})\text{F}$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ] плавнями. Берилл и другие силикаты можно разложить сплавлением с избытком соды [171, 360, 363].

Осборн [709] изучал влияние продолжительности сплавления и соотношения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и берилла на степень разложения бериллия. Им показано, что большой избыток карбоната иногда приводит к образованию труднорастворимой формы гидроокиси бериллия, которая остается с кремневой кислотой. Одного сплавления часто бывает недостаточно; в таком случае остаток после растворения плава в соляной кислоте можно снова сплавить с содой. Некоторые авторы [710] рекомендуют разлагать двуокись кремния смесью серной и фтористоводородной кислот, а остаток после удаления кремния сплавлять с бисульфатом калия.

При щелочном сплавлении измельченный минерал смешивают в платиновом тигле с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в отношении 1:10, сплавляют при  $1000^\circ\text{C}$ , растворяют плав в  $\text{HCl}$  (1:1) и выпаривают раствор досуха. Остаток смачивают 5 мл  $\text{HCl}$ , растворяют горячей водой, отфильтровывают кремневую кислоту. В фильтрате определяют бериллий.

Карбонатное разложение применимо к минералам и рудам различного состава и целесообразно в случаях, когда необходим полный анализ минералов. Однако более удобным методом раз-

\* В настоящей главе не рассматриваются методы спектрального и радиоактивационного определения бериллия в минеральном сырье, промышленных материалах и биологических пробах, так как они изложены в соответствующих разделах гл. III.

ложения служит сплавление с фторидом натрия или кислыми фторидами с последующей обработкой плава серной кислотой. При этом кремний полностью удаляется в виде  $\text{SiF}_4$  [84, 256, 662, 711, 712].

Примерно 0,5 г пробы сплавляют в платиновой чашке с 10-кратным количеством бифторида калия сначала осторожно, затем при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  до получения прозрачного плава. После охлаждения плав обрабатывают трижды порциями по 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), нагревая каждый раз до прекращения выделения паров  $\text{SO}_3$ . Плавы выщелачивают 100 мл горячей воды, добавляют 10 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и нагревают до полного растворения осадка.

Бифторидный метод разложения пригоден для всех силикатов, в том числе для хризоберилла. Этот метод получил наибольшее распространение благодаря скорости проведения разложения, удаления кремния, а также сравнительно невысокой температуры сплавления.

Сплавление с фторидами щелочных металлов и выщелачивание плава водой позволяет извлекать бериллий в водную фазу в виде растворимого фторобериллата и отделять его от комплексных фторидов алюминия и железа, нерастворимых в воде. Такой вариант может быть использован, например, в ускоренном колориметрическом определении бериллия [159, 180]. Сен-Гупта [713] применил аналитический способ (после сплавления берилла с фторборатом натрия  $\text{NaBF}_4$ ) при определении бериллия в виде фторобериллата бария; преимущество метода в данном случае — отсутствие необходимости удаления фтора перед осаждением бериллия.

Щелочное сплавление с  $\text{NaOH}$  позволяет производить разложение в железных или никелевых тиглях. При анализе пегматитов, по данным [695], более воспроизводимые результаты определения бериллия получаются при разложении едким натром, чем при сплавлении с бифторидом калия.

Окислительные плавни, например  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , удобно использовать при содержании в рудах марганца, хрома и других окисляющихся металлов.

Минералы бериллия, представляющие собой фосфаты и бораты, можно разложить нагреванием с кислотами.

Методы разложения промышленных концентратов не отличаются от методов разложения минералов. Наиболее распространены фторидные и карбонатные способы вскрытия.

### Определение бериллия в минеральном сырье

В минералах и породах бериллию сопутствуют обычно  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ , щелочноземельные и щелочные металлы.

При весовом определении бериллия необходимо отделять все мешающие элементы или использовать маскирующее действие комплексонов.

Большое распространение получил комплексоно-фосфатный метод определения бериллия в минералах и рудах [84, 574, 712]. Этот метод следует рекомендовать при высоких содержаниях бериллия в анализируемом материале (5—15%).

Ошибка определения составляет  $\pm 0,5$ —1,5 отн. %.

Черников и Горюшина [84] считают наиболее надежным для получения осадка стехиометрического состава осаждение в ацетатно-буферной среде (рН 5,2) при строго определенном избытке осадителя. Для устранения мешающего действия других компонентов минералов и получения кристаллического двойного фосфата бериллия и аммония рекомендовано двукратное осаждение фосфата.

Титан связывают в комплекс с комплексоном III и перекисью водорода. При одновременном присутствии Ti, Cr, Cu отделяют первый при осаждении бериллия на холоду [84, 650, 651].

Определение бериллия в минералах и концентратах, содержащих титан [84], 0,5 г анализируемого минерала или концентрата сплавляют с 4—5 г  $\text{KHF}_2$  при 700—800°С до получения прозрачного плава. После окончательного разложения упариванием с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (см. стр. 165), выщелачивают плав 100 мл горячей воды, приливают 10 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и нагревают до полного растворения осадка. К полученному раствору добавляют 3 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 15 мл 15%-ного раствора комплексона III и 6 мл 2 М раствора двузамещенного фосфата аммония, затем (при охлаждении холодной водой) раствор аммиака (1:1) до появления исчезающей мути и, наконец, медленно, при перемешивании — 20 мл 15%-ного раствора ацетата аммония. Выдерживают стакан в холодной воде до осаждения твердой фазы и просветления раствора. После отстаивания осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают его 3—4 раза нейтральным 1%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Осадок растворяют на фильтре горячей  $\text{HCl}$  (1:4), собирая раствор в тот же стакан, в котором велось осаждение, и промывают фильтр несколько раз горячей водой.

К 100 мл полученного раствора прибавляют 1—5 мл 15%-ного раствора комплексона III, 2 мл 2 М раствора фосфата аммония, разбавленный раствор аммиака до помутнения раствора и 20 мл 15%-ного раствора ацетата аммония. Раствор с осадком нагревают до кипения, кипятят 2—3 мин. и оставляют на кипящей водяной бане до перехода аморфного осадка в кристаллический. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают нитратом аммония до полного удаления ионов хлора. Осадок прокаливают при 750—800°С до постоянного веса и взвешивают в виде  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Некоторые авторы устанавливают рН 5,2—5,5 при осаждении по изменению окраски индикаторов метилового красного [651] или бромкрезолового зеленого [712].

Паткар и Варде [712а] осаждают фосфат бериллия и аммония, используя мочевины для установления определенного рН раствора.

0,5 г берилла ( $>0,2\%$   $\text{BeO}$ ) сплавляют с  $\text{NaF}$  и затем разлагают конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Остаток после разложения растворяют в 100 мл воды, вводят 25 мл 10%-ного раствора комплексона III, 10 мл 20%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и каплю перекиси водорода. Раствор нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1) до образования осадка, который растворяют в нескольких каплях разбавленной  $\text{HCl}$ . Вводят 5 г мочевины, кипятят раствор в течение 30 мин., вводят несколько капель индикатора бромкрезолового зеленого, кипятят до синей окраски рас-

твора (рН 5,0—5,4) и выдерживают в течение часа на водяной бане. Осадок фильтруют через плотный фильтр, промывают 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (рН 5) и прокаливают до  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Пршибилом и Кухарским [361, 362] предложен комплексно-аммиачный метод определения бериллия в минералах.

После разложения пробы сплавлением с содой и удалением кремнекислоты к нейтральному раствору, содержащему не более 150 мг Ве в 100 мл, добавляют 0,5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и несколько миллилитров 40%-ного раствора комплексона III, чтобы полностью связать мешающие элементы. Добавляют 15—20 мл аммиака. Осадок отфильтровывают и промывают 100—150 мл раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . При большом относительном содержании примесей осадок пересаждают.

Брюэр [363] рекомендует прибавлять необходимое количество аммиака для полного осаждения в присутствии индикатора, например тимолового синего. Точка перехода окраски этого индикатора (рН 9,6) соответствует величине рН, при которой гидроокись бериллия количественно осаждается аммиаком в присутствии комплексона III.

Гидроокись бериллия осаждают [363] после разложения навески берилла сплавлением с содой и удаления  $\text{SiO}_2$  из раствора, содержащего 40 мл 10%-ного раствора комплексона III и нагретого до 80° С, аммиаком до голубой окраски тимолового синего. Раствор с осадком оставляют на ночь. Фильтруют, осадок промывают 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нейтрализованным по тимоловому синему. Осадок прокаливают и взвешивают в виде ВеО.

Ошибка определения бериллия в берилле  $\pm 0,5\%$ . Мешают определению титан, уран, большие количества ванадия.

Гидроокись бериллия с трудом отмывается от адсорбированных примесей, в том числе и щелочных металлов. Поэтому пересаживание гидроокиси необходимо. В случае очень больших количеств алюминия и железа лучше их предварительно отделить [361].

Определение бериллия в природных объектах весовым методом в виде комплексной соли основного карбоната и гексаминкобальта [360; 365]

Метод осаждения бериллия из раствора его карбонатного комплекса [75] можно использовать для анализа минералов. Влияние Al, Fe, Ti, Cu, Cd, Zn, Co, Mn и других элементов можно устранить добавлением комплексона III.

Ошибка определения до 2 отн. %.

0,2 г анализируемого минерала или концентрата разлагают сплавлением со смесью  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  [360] или лучше — с  $\text{KHF}_2$  [77]. Остаток от нагревания с серной кислотой растворяют в воде, добавляют 10—15 мл  $\text{HCl}$  и раствор разбавляют до 100—150 мл. Если раствор мутный, добавляют несколько капель перекиси водорода, нагревают и осаждают аммиаком гидроокиси (рН 9,3). Осадок после охлаждения отделяют, промывают на фильтре 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и растворяют горячей  $\text{HCl}$  (1:2). Фильтр промывают несколько раз водой.

Полученный раствор упаривают до 3—5 мл, прибавляют 0,5—1 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10—15 мл 15%-ного раствора комплексона III и затем 2—3 г карбоната ам-

мония или его насыщенный раствор до полного осаждения образующегося вначале осадка основного карбоната бериллия. Осаждают бериллий насыщенным раствором  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , добавляя сначала 1—2 мл этого раствора, 2—5 капель спирта, и оставляют, не перемешивая, образовавшиеся два слоя жидкости. Затем добавляют избыток реагента до желтой окраски раствора и перемешивают. Раствор разбавляют водой для понижения растворимости осадка таким образом, чтобы концентрация солей составляла 2—3%. Через 1,5 часа раствор фильтруют через тигель с фильтрующим дном № 3 или № 4. Стенки стакана и фильтр споласкивают сначала 0,2%-ным раствором реагента, затем 2—3 раза по 3 мл 60%-ным этиловым спиртом, содержащим 1 мл 2%-ного раствора  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  в 100 мл. После этого осадок промывают 3 раза 96%-ным спиртом и 2—3 раза эфиром. Осадок высушивают в вакуум-эксикаторе в течение 30 мин.

### Определение бериллия в берилле в виде фторобериллата бария

Сен-Гупта [713] разлагает берилл фтороборатом натрия  $\text{NaBF}_4$ , в результате чего кремний удаляется в процессе сплавления. При выщелачивании плава горячей водой бериллий переходит в раствор в виде фторобериллата натрия  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ , а комплексные фториды железа и алюминия остаются в нерастворимом остатке.

Из раствора фторобериллата бериллий осаждают в виде  $\text{BaBeF}_4$  горячим раствором  $\text{BaCl}_2$  (рН 4,0) (см. стр. 53).

Определение бериллия в рудах и продуктах их переработки с 2,2-диметилгександионом-3,5 [652]

Метод дает хорошие результаты при содержании от 0,1 до 3% бериллия в анализируемых объектах. Мешающие элементы связывают комплексом III. Алюминий, железо, титан, уран и редкоземельные элементы не осаждаются 2,2-диметилгександионом в присутствии комплексона III. Не мешают определению также значительные количества фтора и фосфата.

Относительная ошибка определения 1—2%.

0,25—1,0 г анализируемого материала разлагают сплавлением с 5-кратным количеством бифторида калия. Объем раствора, полученного после разложения, доводят до 100 мл, прибавляют к нему 40—100 мл 5%-ного раствора комплексона III, нейтрализуют аммиаком до рН 7—8 и приливают осторожно раствор 2,2-диметилгександиона-3,5 из расчета 20—30 мл на каждый миллиграмм бериллия. Раствор перемешивают добавлением 20—30 мл воды, оставляют на 2—4 часа или на ночь. Осадок отфильтровывают через тигель с фильтрующим дном № 4, промывают 4—5 раз холодной водой и высушивают при 50—55° С.

Определение бериллия с 3-ацетилгексаноном-2 см. [652а].

### Определение бериллия в берилле с ацетоацетанилидом [367]

0,05—0,1 г руды сплавляют с 2—3 г карбоната натрия в течение 15 мин. После охлаждения плав выщелачивают водой, фильтруют и остаток промывают несколько раз горячей водой. Обрабатывают остаток соляной кислотой

и выпаривают досуха с 2—3 мл  $\text{HClO}_4$ . Обрабатывают остаток 3—4 N  $\text{HCl}$ , кипятят, фильтруют и промывают горячей водой. Остаток прокаливают в платиновом тигле и разлагают 5 мл  $\text{HF}$  и несколькими каплями конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Остаток прокаливают и сплавляют с бисульфатом калия. Плав растворяют в воде и фильтрат присоединяют к фильтрату, полученному после сплавления с содой. В растворе осаждают Ве-ацетоацетанилид в присутствии 1 г комплексона III (см. стр. 54) при pH 8,0.

Относительная ошибка определения 1,5—2,5%.

Аналогичным образом можно проанализировать берилл, определяя бериллий в виде купфероната [369].

В анализе минералов и руд использовано также осаждение бериллия в виде гидроокиси после отделения алюминия и железа в виде комплексных фторидов [171, 663].

Ошибка определения бериллия этим методом составляет 0,2—0,3 абс. %, вследствие неполного отделения бериллия и железа.

Весовое определение бериллия в минеральном сырье после отделения мешающих элементов 8-оксихинолиновым, карбонатным и другими методами см. в работах [401, 679, 681, 714, 715].

Косвенный комплексно-арсенатный метод [387]

Бериллий осаждают в виде арсената (pH 5,2) и титруют арсенат иодометрическим способом. При однократном осаждении арсената в присутствии комплексона III достигается отделение бериллия от больших количеств Al, Fe, Cu, Ni, Ti и Zr (стр. 156).

Метод применим для анализа руд с содержанием бериллия  $>2\%$ .

Относительная ошибка  $\pm 1,5—2\%$ .

0,5 г анализируемого материала разлагают сплавлением с бифторидом калия (см. стр. 165). Плав выщелачивают после удаления фтора горячей водой, переносят в стакан емкостью 300 мл, разбавляют до 70—80 мл, прибавляя 10 мл  $\text{HCl}$  (1:1), и нагревают до полного растворения осадка. К полученному раствору добавляют 2 мл 3%-ной перекиси водорода, 7 мл 15%-ного раствора комплексона III, 10 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 5 г  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ . После растворения солей приливают аммиак (1:1) до появления мути, не исчезающей при перемешивании раствора. Затем добавляют медленно при помешивании 20 мл 15%-ного раствора ацетата аммония. Раствор с осадком кипятят 2—3 мин. и выдерживают в кипящей водяной бане до перехода осадка в кристаллический. По охлаждении осадок отфильтровывают и промывают на фильтре холодным нейтральным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до отсутствия арсенат-иона в промывных водах (проба с  $\text{AgNO}_3$ ).

Промытый осадок растворяют на фильтре в горячей  $\text{HCl}$  (1:3), собирая фильтрат в стакан, и промывают фильтр той же кислотой. Полученный раствор переносят в коническую колбу с притертой пробкой и споласкивают стенки стакана  $\text{HCl}$  (1:3). Общий объем раствора должен быть 150 мл.

К охлажденному раствору добавляют 5 г  $\text{KJ}$ , закрывают колбу пробкой и через 5 мин. медленно титруют выделившийся иод 0,1 N раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В конце титрования добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора.

1 мл 0,1 N раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответствуют 0,000451 г Ве.

Анализ минералов на содержание бериллия можно осуществить косвенным фосфатным методом [389, 390] путем двукратно осаждения фосфата бериллия и аммония в ацетатном буферном растворе в присутствии комплексона III и титрования отделенного и растворенного осадка фосфата перхлоратом висмута. Метод более трудоемок, чем арсенатный. Предложенный Уэлейсом [716] метод объемного определения бериллия, основанный на осаждении гидроокиси бериллия после разложения руды и растворении  $\text{Be}(\text{OH})_2$  в избытке фторида натрия с последующим титриметрическим окончанием, очень трудоемок.

### Колориметрические методы определения бериллия в природных объектах

Колориметрические методы применяют при анализе руд, горных пород, шлаков и продуктов с содержанием 0,001%  $\text{BeO}$ .

Практическое использование получили два метода — хинализариновый [230, 232, 277, 650, 694, 695] и бериллоновый [265, 403, 650, 659, 717, 717a].

Бериллон II более надежный реагент, чем хинализарин. Известна простая методика определения бериллия в рудах при помощи бериллона II [265], включающая концентрирование бериллия путем осаждения его с носителем фосфатом титана и одновременное отделение его от мешающих элементов с комплексом III.

В присутствии комплексона III значительные количества мешающих элементов удерживаются в растворе при осаждении бериллия с фосфатом титана. Содержание алюминия, например, может превосходить содержание бериллия в 10 000 раз. Осаждение производят из ацетатного буферного раствора (рН 5,3) (см. стр. 160). Влияние титана при фотометрическом определении бериллия устраняется связыванием его в бесцветный в щелочной среде комплекс с перекисью водорода. В таком виде присутствие титана не влияет на интенсивность окраски соединения бериллия с бериллоном II. Некоторое количество алюминия соосаждается с фосфатом титана, но не оказывает влияния на результаты колориметрирования. Олово осаждается с титаном и в больших количествах мешает определению бериллия.

0,5 г тонкоизмельченной руды при содержании 0,001—0,02%  $\text{BeO}$  или 0,2 г при большем содержании окиси бериллия разлагают сплавлением с бифторидом калия. Охлажденный плав переносят 50—60 мл  $\text{HCl}$  (1:19) в стакан емкостью 200 мл и нагревают до полного растворения. К охлажденному раствору добавляют 2 мл 0,2%-ного раствора соли  $\text{Ti}$ , 1—2 капли  $\text{HNO}_3$ , 10 мл 15%-ного раствора комплексона III и 10 мл 10%-ного раствора фосфата аммония. Раствор нейтрализуют разбавленным раствором аммиака, оставляя реакцию слабокислой по метиловому оранжевому, и добавляют 10 мл 15%-ного раствора ацетата натрия. После охлаждения раствора (1—1,5 часа) осадок отфильтровывают через плотный фильтр с мацерированной бумагой

и промывают на фильтре 2—3 раза холодной водой. Осадок на фильтре растворяют в 10—20 мл горячей HCl (1 : 4), промывают фильтр 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, где велось осаждение. К раствору добавляют 2,5 мл 3%-ной перекиси водорода и затем нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH, прибавляя его по каплям до обесцвечивания желтой окраски титанового комплекса.

Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 50, 100 или 250 мл, в зависимости от содержания бериллия. К нему добавляют 2,5 мл (на 100 мл раствора) 20%-ного раствора NaOH, чтобы раствор получился 0,5%-ным по NaOH. Затем разбавляют водой до метки и перемешивают. Из полученного раствора отбирают аликвотную часть 5—20 мл (в колориметрируемом растворе должно содержаться от 2 до 18 мкг BeO). В цилиндры для колориметрирования добавляют 0,5%-ный раствор NaOH до 20 мл и вводят 1 мл 0,01%-ного водного раствора бериллона II и перемешивают. Окраску сравнивают с серией стандартных растворов или фотометрируют раствор (красный светофильтр 600 мкм) по отношению к щелочному раствору бериллона. Калибровочную кривую строят для концентраций 5—25 мкг BeO в объеме 25 мл.

Можно производить колориметрирование по методу стандартных серий. Ошибка определения  $\pm 10\%$ .

Определение бериллия в рудах фотометрическим методом с бериллоном II можно произвести после отделения мешающих элементов путем экстракции бериллия в виде бутирата хлороформом [587] или ионообменным методом [610]. Руду предварительно разлагают сплавлением с бифторидом калия или содой. Из раствора, не содержащего кремневой кислоты, осаждают гидроокиси бериллия, алюминия и железа аммиаком, растворяют их в соляной кислоте и производят экстракцию бутирата (стр. 133) или пропускают раствор через колонку с катионитом КУ-2 в водородной форме (длина колонки 9 см, диаметр 0,9 см, скорость пропускания 0,5 мл/мин). Бериллий (и титан) десорбируют 150—200 мл 0,5 N раствора HCl. В фильтрате определяют бериллий с бериллоном II.

Определение бериллия в почвах [717]. Бериллий экстрагируют фторидом аммония, а затем колориметрируют часть раствора с бериллоном II в присутствии комплексона III и N,N'-ди-(2-оксиэтил)глицина для устранения мешающего действия других элементов. Таким путем можно определить в почвах  $\geq 0,5 \cdot 10^{-4}\%$  Be.

Хинализариновый метод не уступает по чувствительности бериллоновому, но менее точен из-за неустойчивости щелочных растворов хинализарина и его комплекса с бериллием. Для повышения устойчивости окраски хинализарина предлагают вводить в раствор сульфид натрия [277].

Алюминий оказывает большее влияние в этом методе, чем в методах с бериллоном. Отделение мешающих элементов при анализе минералов хинализариновым методом можно произвести также соосаждением бериллия с фосфатом титана в присутствии комплексона III и последующим извлечением бериллия раствором едкого натра [650, 694]. Содержание бериллия опре-

деляют по методу колориметрического титрования при добавлении  $\text{Na}_2\text{S}$  к анализируемой смеси сульфида натрия и комплексона III [650]. Титан и соосажденный с ним алюминий снижают чувствительность хинализариновой реакции бериллия.

Определение бериллия в минералах с использованием 2 - феноксихинизарин - 3,4' - дисульфокислоты [250]. Основную часть мешающих элементов, главным образом железо, отделяют ионообменным методом на амберлите IR-120 в присутствии комплексона III или электролизом с ртутным катодом. Оставшиеся после этих операций количества мешающих элементов можно замаскировать при помощи кальциевой соли ЭДТА.

При разложении берилла сплавлением с содой и отделении кремния дегидратацией кремневой кислоты некоторое количество бериллия захватывается осадком и должно быть определено колориметрически после удаления кремния в виде  $\text{SiF}_4$  (действием  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

После отделения мешающих элементов из раствора, содержащего бериллий ( $\text{pH}$  2—3,5), отбирают 5—20 мл (что должно соответствовать содержанию бериллия от 5 до 35 мкг) в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют 10 мл раствора кальциевой соли ЭДТА, [18,6 г комплексона III и 12 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 350 мл воды, добавляют 6 мл конц. раствора аммиака ( $\text{pH}$  4,3) и разбавляют до 500 мл]. Затем прибавляют 10 мл 0,1%-ного водного раствора реагента к 5 мл 4 М раствора ацетата аммония; разбавляют водой, проверяют величину  $\text{pH}$  при помощи  $\text{pH}$ -метра и устанавливают ее равной  $6,0 \pm 0,1$ . Фотометрируют через час при 550 мкм по отношению к раствору реагента.

Этим методом определено в берилле 4,55% Be (с максимальным отклонением 0,04%), весовым методом найдено 4,42% Be.

Кроме того, в анализе берилла применяют альберон [297], *n*-нитробензолазоарсинол [256, 257, 261], *N*-резорцин [277, 650]. Для определения микроколичеств бериллия в урановых рудах используют алюминон в присутствии комплексона III [292].

Чувствительность цветных реагентов недостаточна при определении бериллия в рудах и горных породах с содержанием  $\leq 0,0005\%$ .

Более чувствительны флуоресцентные методы определения бериллия с морином [563—565, 569] (см. стр. 119).

Анализ природных объектов, содержащих бериллий, можно осуществить также спектральными [497—504] и активационными методами [533—547].

Метод радиометрического титрования бериллия двузамещенным фосфатом аммония ( $\text{P}^{32}$ ) разработан Алимариным и Гиба-ло [79]. Метод применим для 0,7—9 мг бериллия.

Ошибка  $\sim 2$  отн. %.

Бериллий входит в состав многих сплавов в качестве легирующей добавки. Для приготовления специальных сплавов используется основная часть бериллиевой продукции. Важнейшими сплавами бериллия являются сплавы на основе меди (бериллиевые бронзы). Содержание бериллия в бронзах может изменяться от долей процента до 2,5%, а в лигатурах — до 8%. Очень распространены алюминиевые и магниевые сплавы с присадками бериллия от 0,005 до 0,5%. Бериллий является также компонентом в сплавах с Fe, Ni, Co, Ti и входит в состав легированных сталей, например хромоникелевых и хромомолибденовых. Содержание бериллия в этих сплавах колеблется в широких пределах — от 0,001% до нескольких процентов. Определение бериллия в сплавах производится, в зависимости от содержания, весовыми и колориметрическими методами после отделения основы и мешающих элементов или с введением маскирующих средств. Широко применяются спектральные методы анализа сплавов [442—473].

### Растворение сплавов

Пробы сплавов для анализа отбирают в виде стружки. Перевод медных, никелевых, кобальтовых сплавов в растворимое состояние осуществляют обработкой их азотной кислотой при нагревании; железные, алюминиевые и магниевые сплавы растворяют в соляной кислоте.

### Определение бериллия в бронзах

Возможными примесями в бронзах являются Al, Fe, Ti, Ni, Si. Медь можно отделить предварительно электролизом [698, 699] или в виде сульфида и купфероната [719]. Электролитическое осаждение меди удобно тем, что в этом методе исключается захват бериллия. Однако при электролизе медь может выделяться неполностью. Железо, кобальт и никель также осаждаются на ртутном катоде.

Алимарин и Гибало [575] отделяют компоненты бронз от бериллия избирательной экстракцией бериллия в виде ацетилацетоната четыреххлористым углеродом из водного раствора (рН 9), содержащего комплексон III.

Рябчиков и Бухтиаров [608] применяют к анализу бронз хроматографический метод отделения алюминия и железа при помощи катионита СБС, используя различную устойчивость оксалатных комплексов этих элементов и бериллия.

Медь можно и не отделять, если осаждают бериллий в присутствии избытка комплексона. Горюшиной [699] сопоставлены два способа анализа бериллиевых бронз фосфатным методом. По

первому из них медь отделяют электролизом и бериллий затем осаждают в виде двойного фосфата с аммонием. Во втором способе медь (а также Fe, Ni, Co и другие элементы) маскируются комплексом III. В последнем случае требуется двукратное осаждение.

0,5 г бронзы растворяют на холоду в 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1), раствор кипятят до удаления окислов азота и разбавляют водой до 150 мл. Затем прибавляют 5 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выделяют большую часть меди электролизом до обесцвечивания раствора (сила тока 2—3 а). После электроосаждения меди раствор упаривают до 100 мл, добавляют 5 мл 15%-ного раствора комплексона III, 3 мл 2 М раствора двузамещенного фосфата аммония, аммиак (1:1) до помутнения раствора и 20 мл 15%-ного раствора ацетата аммония. Переводят осадок в кристаллическую форму, фильтруют и заканчивают определение так же, как при анализах минерального сырья.

Если медь предварительно не удалена, к раствору (80—100 мл), полученному после растворения бронзы, прибавляют 20 мл раствора комплексона III, 6 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и осаждают фосфат обычным образом. Осадок растворяют на фильтре  $\text{HCl}$  (1:4) и осаждают в фильтрате фосфат в присутствии 5 мл раствора комплексона III.

Определение бериллия в бронзах возможно осаждением его в виде гидроокиси с использованием маскирующего действия комплексона III. Аналогично фосфатному методу, медь следует удалить электролизом, или осадить гидроокиси бериллия и других элементов аммиаком (медь при этом остается в растворе в форме растворимого аммиачного комплекса).

Осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте (1:1) и из полученного раствора, к которому прибавлено 20—30 мл 0,1 М раствора комплексона III, осаждают бериллий аммиаком [680].

Определение бериллия 2-окси-1-нафтольным альдегидом в бронзе [368]. 2-Оксиафтоный альдегид (см. табл. 13) осаждают бериллий в присутствии избытка комплексона из растворов, содержащих медь, железо и другие металлы.

Относительная ошибка определения  $\sim 2\%$ .

0,15 г образца растворяют в  $\text{HNO}_3$  (1:1) при нагревании, прибавляют 10%-ный раствор аммиака до выпадения осадка и несколько капель конц.  $\text{HCl}$  до получения прозрачного раствора. После этого приливают 7—8 мл 15%-ного раствора комплексона III и воду из расчета, чтобы после прибавления 25 мл спиртового раствора 2-оксиафтоного альдегида жидкость содержала 50% спирта. Раствор нагревают до  $70^\circ\text{C}$  и прибавляют к нему по каплям при непрерывном энергичном помешивании 10%-ный раствор аммиака до появления желтоватой мути, которая почти сразу переходит в кристаллический осадок (раствор при этом становится изумрудно-зеленым). Через 30 мин. осадок фильтруют через стеклянный фильтр № 2 или № 3, промывают 3 раза 50%-ным спиртом и высушивают при  $110^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

Весовые методы определения бериллия в бронзах обобщены в табл. 27.

Кроме того, для анализов медных сплавов можно использовать весовой метод определения бериллия по Пиртя [360, 365]

## Весовые методы определения бериллия в бронзах

Метод	Условия определения	Относительная ошибка, %	Литература
Осаждение 2-окси-1-нафтойным альдегидом	Осаждают бериллий в присутствии меди (и других элементов), замаскированных комплексом III . . . . .	~2	[368]
Осаждение в виде $[\text{CO}(\text{NH}_3)_6][\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CO}_3)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Растворяют пробу, содержащую 1—2 мг Ве, в $\text{HNO}_3$ , выпаривают, растворяют, прибавляют 1 г $\text{NH}_4\text{Cl}$ и 10—15 мл 15%-ного раствора комплексона III. Осаждают бериллий, как описано при анализе минералов (стр. 167) . . .	До 2	[360, 365]
Осаждение в виде двойного фосфата бериллия и аммония	Медь удаляют электролизом или производят двукратное осаждение фосфата в присутствии комплексона III . .	1,5	[699]
Осаждение в виде $\text{Be}(\text{OH})_2$	1. От мешающих элементов бериллий отделяют экстракцией в виде ацетилацетоната . .	$\pm 0,5$	[575]
	2. Мешающие элементы удаляют ионообменным методом	$\pm 1-2$	[608]
	3. Медь удаляют электролизом или сероводородным методом; алюминий и железо — 8-оксихинолиновым методом . . . . .		[55, 666, 698, 719]

в виде комплексной соли гексаминкобальтихлорида и основного карбоната бериллия (см. табл. 27) и объемный арсенатный метод [387]. Определение бериллия в бронзах объемным арсенатным методом аналогично определению бериллия этим методом в минералах и продуктах их переработки, см. стр. 169. Метод пригоден для определения  $>2\%$  бериллия.

Осаждение двойного арсената бериллия и аммония производят [после разложения 0,5 г сплава 15—20 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1)] из раствора объемом 40—50 мл, содержащего 10 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5 г арсената аммония и 22 мл 15%-ного раствора комплексона III.

Бериллий (при содержании 1—5%) в медных сплавах можно определить и другим косвенным объемным методом — броматометрическим титрованием 8-оксихинальдина та бериллия, избира-

тельно осаждающегося в присутствии комплексона III. Комплексон III предотвращает осаждение Cu, Zn, Co, Cd, Mn, Al, Fe, Cr, Zr, а также Ti в присутствии перекиси водорода [720].

Ранее рекомендовалось определять бериллий в сплавах весовым методом в виде  $\text{Be}(\text{OH})_2$  после отделения меди, а затем алюминия и железа в виде 8-оксихинолинатов [55, 666, 719].

Фотометрические методы определения бериллия в бронзах. Фотометрические методы применяются при низких концентрациях бериллия в медных сплавах — от 2% и менее. Подобно определению бериллия весовыми методами, в этих методах также возможно предварительное отделение основы или определение бериллия без отдаления основы сплава и других примесей при использовании маскирующих агентов. В табл. 28 перечислены реагенты, рекомендованные для колориметрического определения бериллия в бронзах.

Лучше всего изучен алюминон как реагент для определения бериллия в медных сплавах [285, 287, 289, 721]. Определение бериллия при помощи этого реагента можно производить без отделения меди и легирующих металлов, если маскировать их комплексонам III. При добавлении к анализируемому раствору 100 мг последнего можно устранить влияние до 1 мг Cu, Ni, Co, W и до 0,05 мг Al, Fe, Ti и Zr [721].

Комплексон III в количестве 100 мг не влияет на интенсивность окраски комплекса бериллия с алюминоном. Высокая маскирующая способность комплексона по отношению к меди, при определении в ней бериллия при помощи алюминона, делает очень удобным этот метод для анализа медных (а также никелевых) сплавов.

0,1 г сплава растворяют в небольшом количестве  $\text{HNO}_3$  (1 : 5) или в 5—7 мл конц. HCl в присутствии перекиси водорода и нагревают до полного растворения сплава, добавляя, если требуется, перекись водорода. Упаривают досуха, сухой остаток растворяют в 0,5 мл HCl (1 : 3), разбавляют 15—20 мл воды и переносят прозрачный раствор в мерную колбу емкостью 100—250 мл.

Аликвотную часть раствора (5—20 мл) отбирают в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до 30 мл, прибавляют 5%-ный раствор комплексона III из расчета 1,2 мл на 10 мг меди и 2 мл избытка; затем прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора с pH 5,2 мл 0,4%-ного раствора алюминона, перемешивают и разбавляют полученный раствор водой до метки. Фотометрируют через 15—20 мин. при 515 мкм.

Приготовление раствора алюминона [721]. 1 г алюминона растворяют в 50—70 мл воды, добавляют 2 г бензойной кислоты, растворенной в 25 мл спирта, и прибавляют 100 мл ацетатного буферного раствора с pH 5. Фильтруют раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки. Раствор сохраняется в склянке из темного стекла в течение 7—10 дней.

Адамович и Юцис [289] проводили определение Be из ацетатного буферного раствора с pH 4,4. Для стабилизации алюминона, часто выпадающего в осадок, используют желатин [287, 292а].

## Фотометрические методы определения бериллия в бронзах

Реагент	Условия определения	Относительная ошибка, %	Литература
Алюминон	Маскируют основу и примеси комплексом III; фотометрируют при $\lambda = 515-520$ мкм	До $\pm 5$	[285, 287, 289, 332а, 721, 724]
Альберон	Определение проводят без отделения мешающих элементов, в присутствии комплекса III. рН 4,4—4,8. Фотометрируют при $\lambda = 570$ мкм	2	[297]
Азофуксин GN	Медь отделяют электролизом или в виде аммиачного комплекса после осаждения $\text{Be}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ аммиаком. Описан вариант определения по методу колориметрического титрования	0,02 абс.	[680]
Эриохромцианин R	Влияние мешающих элементов устраняют комплексом III и цианидом калия (рН 9,7—9,8). Фотометрируют при $\lambda = 512$ мкм . . . . .	До $\pm 4$	[300]
Торон	При содержании 0,05% $\text{Be}$ отделяют его экстракцией или отделяют медь электролизом		[270, 697]
2-Феноксихинизарин-3,4'-дисульфокислота	Медь должна быть удалена. Умеренные количества других элементов маскируются кальциевой солью ЭДТА, рН $6,0 \pm 0,1$ . Фотометрируют при $\lambda = 550$ мкм . . . . .	$\pm 5$	[250]
Хинизарин-2,6-дисульфокислота	Медь не отделяют, используют тиосульфат в качестве маскирующего агента . . . . .	—	[249]

Другие реагенты — альберон, эриохромцианин R — также могут применяться при определении бериллия в бронзах без отделения основы. Альберон (см. табл. 10) позволяет проводить определение бериллия в присутствии 1000-кратных количеств меди, связанной в комплексонат (рН 4,4—4,8).

Азофуксин предложен Барской [274] как реагент для определения бериллия в сплавах. Медь (и никель) удаляют электролитическим путем и гидроокиси железа, алюминия, бериллия осаждают аммиаком. Рекомендован вариант колориметрического титрования. Анализ бериллиевых бронз см. также в разделе «Спект-

ральные методы определения бериллия». Известен также метод радиометрического титрования [79].

Для определения 1,5—2% бериллия в бронзах разработан косвенный пламенно-фотометрический метод [723]. Определение бериллия в этом методе производят по гашению им излучения стронция в ацетиленово-воздушном пламени. Метод дает хорошие результаты при определении 1,5—2% бериллия в бронзах.

Бериллий предварительно отделяют от других элементов в виде гидроокиси в присутствии комплексона III.

Пробу, содержащую 1—5 мг бериллия, растворяют в азотной кислоте, кипятят до удаления окислов азота, добавляют 50 мл 5%-ного раствора комплексона III и осаждают  $\text{Be}(\text{OH})_2$  раствором аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют на фильтре в  $\text{HCl}$  (1 : 1), затем прибавляют 10 мл раствора  $\text{SrCl}_2$  (750 мкг  $\text{Sr}/\text{мл}$ ), разбавляют водой до 25 мл и фотометрируют на спектрофотометре Цейсса с интерференционным светофильтром для выделения линии  $\text{Sr}$  460,7 мкм. Сравнивают результаты фотометрирования с результатами, полученными для стандартного раствора, содержащего 300 мкг  $\text{Sr}/\text{мл}$ . Содержание бериллия определяют по калибровочному графику для концентраций 1—6 мг  $\text{Be}$ .

При определении бериллия в меди и сплавах на ее основе используют и титрование бериллия сульфосалицилатом и салицилатом натрия [723а]. Медь отделяют в виде  $\text{CuSCN}$ . Другие мешающие элементы маскируют комплексонам III. Конечную точку определяют при помощи альберона.

### Определение бериллия

#### в алюминиевых и магниевых сплавах

В алюминиевых сплавах содержится до 10% бериллия. В магниевых сплавах содержание бериллия обычно невелико.

Для определения бериллия в легких сплавах применяют те же методы, что и при анализе бронз и природного сырья. Переведение алюминиевых и магниевых сплавов в раствор осуществляется разбавленной соляной кислотой (1 : 2—1 : 4).

Весовое определение бериллия в алюминиевых сплавах можно производить комплексоно-фосфатным методом [84].

Для анализа берут навеску, соответствующую примерно содержанию 30 мг  $\text{Be}$  в растворе, разлагают ее 25 мл  $\text{HCl}$ . Осаждение фосфата бериллия и аммония в первый раз производят в присутствии 25 мл 15%-ного раствора комплексона. Осаждение должно быть двукратным (подробно см. стр. 155). Определение в виде гидроокиси в присутствии комплексона III также требует двукратного осаждения.

Другим весовым способом — в виде комплексной соли гексаминкобальта и основного карбоната бериллия [360, 365] — можно проанализировать алюминиевые сплавы с ошибкой  $\pm 2\%$  при однократном осаждении.

В руководстве [680] приведена методика весового определения бериллия в алюминиевых сплавах после отделения основы в виде

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ . Оставшийся алюминий и железо осаждают 8-окси-хинолином, бериллий определяют в фильтрате аммиаком. Из объемных методов для определения бериллия в алюминиевых сплавах применимы косвенный иодометрический метод титрования после осаждения бериллия комплексон-арсенатным способом [387] и косвенный броматометрический метод титрования 8-оксихинальдина после выделения его комплекса с бериллием из раствора, содержащего комплексон III [720].

Фотометрическое определение бериллия в алюминиевых сплавах при помощи бериллона II см. в работах [264, 404].

Мешающее действие алюминия сказывается в бериллоновом методе меньше, чем в других методах. В щелочной среде (рН 12—13), в которой развивается максимальная окраска бериллонового комплекса, алюминий находится в растворе в виде алюмината и не влияет на результаты определения бериллия при соотношении  $Be : Al = 1 : 50\,000$ . Не мешают определению  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Cd$ . До 10%  $Mg$ , >5%  $Cu$ , >15%  $Mn$ , >1,5%  $Fe$  и >1%  $Ti$  мешают определению, но при растворении сплава в щелочи могут быть отделены в виде гидроокисей.

Относительная ошибка определения 3,5—4%.

1 г алюминиевого сплава растворяют без нагревания в 50 мл 20%-ного раствора  $NaOH$  (в случае трудно растворяющихся сплавов можно нагреть раствор в конце операции). Щелочной раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки водой, перемешивают и дают отстояться. Часть жидкости после отстаивания фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата, и отбирают аликвотные части отфильтрованного раствора в мерные колбы емкостью 100 мл: при определении тысячных долей процента отбирают 25 мл, сотых долей — 5 мл и десятых долей процента — 1 мл. Затем разбавляют водой до объема 30—40 мл, нейтрализуют  $HCl$  (1:1) до появления мути, которую растворяют добавлением 5%-ного раствора  $NaOH$  или 1—2 капель 20%-ного раствора  $NaOH$ .

В подготовленный слабощелочной раствор приливают 20 мл 0,5%-ного раствора  $NaOH$  (или 10 мл для аликвотной части, равной 25 мл), 10 мл 0,02%-ного водного раствора бериллона II. Раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и через 10 мин. измеряют светопоглощение на фотокolorиметре ФЭК-Н-57 с оранжевым светофильтром при  $\lambda = 620$  мкм,  $l = 50$  мм. В качестве раствора сравнения используют раствор, приготовленный из чистого алюминия или сплава, не содержащего бериллия, обработанного таким же образом, как и анализируемая проба. Содержание бериллия определяют по калибровочным кривым, построенным для интервалов концентрацией 0,001—0,02; 0,01—0,12; 0,05—0,7 и 0,5—6%  $Be$ .

Растворы для построения калибровочных кривых готовят из различных количеств типовых растворов, содержащих 0,00001 г  $Be/мл$  и 0,001 г  $Be/мл$ .

Мик и Бэнкс [414] предложили для определения бериллия в алюминиевых сплавах сульфосалициловую кислоту, образующую с бериллием бесцветное соединение с максимумом поглощения в ультрафиолетовой области (317 мкм). Оптимальная величина рН фотометрируемого раствора 9,2—10,8. В присутствии комплексона III алюминий не мешает определению, мешают медь и железо, которые следует удалить. Из анионов мешают нитраты.

и фосфаты. Предел определяемых концентраций бериллия — 0,0015—0,23% Be.

Спектрофотометрическое определение бериллия с сульфосалициловой кислотой можно использовать и при анализе сплавов магния, содержащих 0,002—1% Be [415]. Влияние магния устраняют комплексом III, а железа — солянокислым гидроксиламином.

Ошибка определения  $\sim 2,5\%$ .

К аликвотной части раствора, полученного после растворения сплава в HCl (1:1), добавляют 2 мл 10%-ного раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 20 мл 0,5 M раствора комплексона III, 10 мл 0,01 M раствора сульфосалициловой кислоты, устанавливают pH 10,0—11,0 при помощи аммиака и разбавляют до 100 мл.

Спектрофотометрируют при 320 мкм по отношению к холостому раствору.

Сигемацу и Табуси [399], а также Мателли и Вицентини [411] использовали при анализе алюминиевых сплавов экстракционно-фотометрический метод с ацетилацетоном. Бериллий предварительно экстрагируют в виде ацетилацетоната хлороформом при pH 7—8. Алюминий и другие компоненты сплава маскируют при этом комплексом III. Избыток ацетилацетона перед измерением поглощения раствора ацетилацетонатного комплекса бериллия удаляют промыванием экстракта 0,1 N раствором едкого натра.

Кроме того, для определения бериллия в алюминии и его сплавах использованы торон [270, 272], эриохромцианин R [300], азофуксин GN [680], *n*-нитробензолазорсин [725], хинализарин [725, стр. 148], алюминии [332а, 725, стр. 146; 726], 2-феноксикинализарин-3,4'-дисульфокислота [250]. Методы с использованием перечисленных реагентов предусматривают предварительное отделение мешающих элементов [250, 272, 300, 680] или выделение бериллия при помощи избирательной экстракции [270, 726]. Эти реагенты не имеют преимуществ перед бериллоном II как по чувствительности, так и по возможности использования маскирующих средств.

В качестве реагентов для фотометрического определения бериллия в магниевых сплавах предложены 8-оксихинальдин [413], азофуксин [680], эриохромцианин R [299]. Во всех случаях необходимо отделение основы сплава. Хотя магний не взаимодействует с эриохромцианином R, определение бериллия в его присутствии возможно лишь в том случае, если содержание бериллия в сплаве  $> 0,01\%$ . При содержании бериллия  $< 0,01\%$  следует отделить магний (а также Al, Fe и Ti), так как высокая концентрация солей сильно снижает чувствительность реакции.

Целесообразнее всего отделять небольшие количества бериллия осаждением его с коллектором  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , поскольку этот метод обеспечивает наибольшую полноту выделения. При осаждении бериллия с алюминием из аммиачного раствора достига-

ется отделение от меди, остающейся в растворе в виде растворимого комплекса с аммиаком. Если алюминий в сплаве отсутствует, то добавляют 1% его к раствору в виде хлорида.

После отделения гидроокисей и растворения их в щелочи можно определить бериллий в полученном растворе с азофуксином (рН 12) по способу колориметрического титрования [680].

Ошибка определения 0,0003 абс. %.

Спектрофотометрическому определению бериллия с 8-оксихинальдином [413] мешают  $> 15 \text{ мг Mg}$  и  $> 0,1 \text{ мг Al}$ . Поэтому при определении  $\sim 0,02\%$  бериллия в сплавах магния рекомендовано коллекторное осаждение бериллия с алюминием из аммиачного раствора, а затем отделение алюминия экстракцией 8-оксихинолината хлороформом (см. стр. 134). Небольшие количества алюминия — до  $0,100 \text{ мг}$  — не мешают определению. Cu, Cd и Fe можно замаскировать цианидом.

После отделения мешающих элементов экстрагируют 8-оксихинальдинат бериллия хлороформом (рН  $8 \pm 0,2$ ) и измеряют поглощение хлороформного экстракта при  $380 \text{ мкм}$ .

### Определение бериллия в сталях и жаропрочных сплавах

Кроме бериллия, в специальных сталях могут присутствовать Cr, Ni, Co, Mo, W, Ti, Mn, Al и Si.

Из весовых методов для определения бериллия в сталях использовано осаждение аммиаком в присутствии комплексона III, связывающего другие компоненты стали [727] и осаждение 2-окси-1-нафтольным альдегидом (также в присутствии комплексона III) [728]. В других работах [680, 704, 729, 730, 731] приводятся методы с отделением основы и легирующих металлов (обзоры методов определения бериллия в сталях см. также в работах [733—735]).

Определение бериллия в стали с 2-окси-1-нафтольным альдегидом [728]. Метод позволяет проводить весовое определение бериллия без отделения всех остальных металлов.

Относительная ошибка определения бериллия в стали 1,5%.

0,1—0,3 г стали растворяют в 5—10 мл конц. HCl и раствор выпаривают досуха. К остатку прибавляют 5—10 мл горячей воды. Осадок карбидов фильтруют и промывают несколько раз горячей водой до общего объема 20—25 мл. Добавляют от 0,5 до 2,5 г комплексона III и несколько капель аммиака. После растворения комплексона III прибавляют 20—25 мл 2%-ного раствора 2-окси-1-нафтольного альдегида, нагревают до  $70^\circ \text{C}$  (не выше) и добавляют 25%-ный раствор аммиака до появления темно-вишневой окраски раствора и несколько капель избытка. Через 15 мин. фильтруют выделившийся желтый осадок через тигель с фильтрующим дном № 3, промывают 50%-ным спиртом, высушивают при  $110^\circ \text{C}$  и взвешивают.

Если бериллий в стали определяют в виде гидроокиси, даже в присутствии комплексона, лучше предварительно отделить железо. Отделение очень удобно осуществить электролитическим методом с ртутным катодом. При этом вместе с железом отделяются Cu, Ni, Co и другие металлы [704]. В растворе после электролиза бериллий может быть осажден в присутствии комплексона III аммиаком [680]. В равной степени можно рекомендовать и осаждение бериллия в виде двойного фосфата с аммонием.

Если присутствует кремний, его удаляют при растворении сплава в соляной кислоте (с добавлением  $\text{HNO}_3$ ) и дегидратации кремневой кислоты [680, 729, 731]. Вместе с кремнием в остатке будут находиться Nb, Ta и W.

Рекомендовано осажждать бериллий в присутствии комплексона III аммиаком в фильтрате после отделения двуокиси кремния [727].

Если в стали присутствует титан, последний будет находиться в осадке вместе с гидроокисью, так как он осаждается аммиаком в присутствии комплексона III. При наличии титана его связывают в комплексо-пероксидный комплекс или вносят поправку на его содержание в прокаленной окиси бериллия. Для этого последний сплавляют с пиросульфатом и определяют содержание титана в растворе колориметрическим путем с перекисью водорода [363].

Другие методы анализа сталей с предварительным отделением железа сероводородным [730] и щелочным [729] методом, а алюминия — 8-оксихинолиновым [730] громоздки и ненадежны.

Для определения низких концентраций бериллия в стали разработаны методы с применением цветных реагентов — алюминона [735a], азофуксина [680], торона [273], эриохромцианина R [300], 2-феноксихинизарин-3,4'-дисульфокислоты [250], а также экстракционно-фотометрический метод с ацетилацетоном [410].

Экстракционно-фотометрический метод определения бериллия в стали [410]. Метод основан на избирательной экстракции ацетилацетоната бериллия в присутствии комплексона и измерении поглощения хлороформного экстракта. Метод позволяет определять 0,005—0,044% Be в стали.

Ошибка определения не превышает 3% при определении 1 мкг Be в присутствии 0,05 мкг Al, 0,5 мкг  $\text{UO}_2^{2+}$ , 0,5 мкг Ti и соизмеримых количеств других элементов.

0,25 г стали или чугуна растворяют в 10 мл конц.  $\text{HClO}_4$  и раствор разбавляют до 250 мл водой. Из полученного раствора отбирают 1—2 мл, добавляют к отобранной пробе 5 мл 20%-ного раствора лимонной кислоты, 10 мл 5%-ного раствора комплексона III и 10 мл 20%-ного раствора NaCl. Устанав-

ливают рН 7,0—7,5 и экстрагируют ацетилацетонат бериллия 10 мл  $\text{CHCl}_3$ . Органическую фазу дважды промывают 0,1 *N* раствором  $\text{NaOH}$  порциями по 50 мл. Спектрофотометрируют при 295 мкм, используя в качестве раствора сравнения хлороформ.

В методе с использованием азофуксина [680] бериллий (вместе с Al, Fe, Cr) отделяют в виде гидроокиси. После растворения осадка в разбавленной соляной кислоте определяют бериллий с азофуксином в щелочной среде колориметрическим методом.

Магний и никель отделяются в виде растворимых аммиачных комплексов при осаждении гидроокисей.

Метод определения бериллия, основанный на фотометрировании комплекса бериллия с эриохромцианином R ( $\lambda = 512$  мкм, рН 9,8), был применен к анализу сталей и железа. При содержании 0,1% бериллия в стали можно не отделять железо и другие элементы, а маскировать их с комплексом III, цианидом калия и лимонной кислотой. Однако при содержаниях бериллия  $< 0,01\%$  чувствительность метода и результаты получаются неудовлетворительными.

Торон также не следует рекомендовать, так как железо мешает и должно быть предварительно отделено [273]. Авторы, предложившие этот метод, отделяли основную массу железа эфирной экстракцией, а оставшуюся часть — растворением гидроокиси бериллия едким натром [273]. Метод, кроме того, мало чувствителен.

Ошибка определения  $\sim 2$  отн. %.

Определение бериллия в сталях см. также (стр. 98).

Определение бериллия в титановых сплавах в а. х. Для определения бериллия в титановых сплавах предложены колориметрические методы с использованием бериллона II [736], азофуксина [737] и *n*-нитробензолазорсина [262].

*n*-Нитробензолазорсин обладает невысокой чувствительностью и вследствие этого рекомендуется для колориметрического определения значительных количеств бериллия (0,25—1%) [262]. Определение бериллия производят в щелочном (цитратно-боратном) буферном растворе.

Влияние компонентов титановых сплавов (Al, Fe, Cr, Mg, V), образующих окрашенные соединения с реагентами или выпадающих в осадок в щелочном растворе, устраняют при помощи комплекса III. Чтобы предупредить осаждение титана, в раствор вводят перекись водорода.

Присутствие комплекса титана с ЭДТА и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочном буферном растворе не влияет на интенсивность окраски комплекса бериллия и *n*-нитробензолазорсина. Удовлетворительные результаты были получены при анализе титановых сплавов, содержащих до 6% Al, 2,5% Mo, 4% V, 2,5% Fe и 2,5% Cu.

Относительная ошибка определения 2%.

5 г пробы растворяют в HCl (1:1) или 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Раствор охлаждают и разбавляют до 100 мл. Отбирают аликвотную часть, содержащую 0,05—0,06 мг Be, не более 5 мг Mg, 20 мг Ca, 10 мг Fe, 35 мг Al и не более 100 мг Ti. Раствор переносят в коническую колбу емкостью 125 мл, разбавляют приблизительно до 15 мл, добавляют 15 мл 3%-ной перекиси водорода и 5 мл ~18%-ного раствора комплексона. Величину pH раствора устанавливают равной 5,5 при помощи 2 N раствора NaOH или HCl. Через 5 мин. добавляют 10 мл буферного раствора, перемешивают и оставляют на 5 мин. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл 0,03%-ного раствора красителя в 0,1 N NaOH, доводят объем до 100 мл водой и через 10 мин. фотометрируют при 515 мкм, используя для сравнения раствор, содержащий, кроме бериллия, все остальные компоненты.

Содержание бериллия находят по калибровочной кривой, построенной для серии стандартных растворов, содержащих 0,05—0,7 мг Be/100 мл раствора.

Приготовление буферного раствора. 116 г лимонной кислоты, 58,7 г безводного бората натрия и 216 г едкого натра растворяют в воде и разбавляют раствор до 2 л.

Бериллон II рекомендован для определения бериллия в сплавах титана Цывиной и Коньковой [736]. Ими разработано два варианта анализа без отделения и с отделением основы. Первый вариант пригоден при содержании бериллия не менее 0,02%, а второй — при более низком содержании бериллия в сплаве. Титан отделяют ионообменным методом с катионитом КУ-2 из раствора комплексона III и перекиси водорода, которые удерживают титан в растворе при пропускании его через катионит. Бериллий может быть снят со смолы 3 N HCl.

Относительная ошибка определения бериллия  $\pm 5\%$ .

Ход определения (для содержания бериллия  $< 0,02\%$ ).

0,5 г сплава растворяют при нагревании в 50 мл HCl (1:1) и разбавляют в мерной колбе до 250 мл. Затем отбирают 25 мл полученного раствора, прибавляют к нему 10 мл 3%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и нейтрализуют раствор до pH 3 20%-ным раствором NaOH. Прибавляют 10 мл 5%-ного раствора комплексона III, разбавляют водой до 90—100 мл и пропускают через катионит КУ-2 в Na<sup>+</sup>-форме (длина колонки 180 мм, диаметр 10 мм). Колонку промывают 50 мл воды и затем 50 мл 3 N HCl. Фильтрат, содержащий бериллий, упаривают и определяют содержание бериллия визуально, сравнивая окраску со стандартными растворами бериллия.

Определение бериллия в присутствии титана производят в присутствии перекиси водорода, связывающей титан в пероксидный комплекс, не мешающий определению бериллия.

Определение бериллия в ниобиевых сплавах. Метод определения бериллия в сплавах ниобия по реакции с алюминоном разработан Цывиной и Огаревой [290]. Влияние металлов, содержащихся в сплавах, устраняют введением комплексона, для устранения гидролиза ниобия добавляют винную кислоту.

Относительная ошибка определения  $\pm 5\%$ .

0,1 г сплава прокалывают при 700—800°С в платиновом тигле и затем сплавляют с 1,5—2,0 г H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Плав выщелачивают 10 мл 10%-ной винной кислоты, добавляют 20—30 мл воды и нейтрализуют раствором аммиака (1:3) до pH 6 по универсальному индикатору. Жидкость фильтруют в мерную колбу

емкостью 100 мл. Затем отбирают аликвотную часть 5—20 мл в мерную колбу емкостью 50 мл, вводят 10 мл ацетатного буферного раствора (с pH 5), 2 мл 5%-ного раствора комплексона III и 2 мл 0,4%-ного раствора алюминона (приготовление реагента, см. стр. 176). Раствор разбавляют водой до метки и через 20 мин. фотометрируют при 506 мкм, используя для сравнения раствор, содержащий ниобий и все реагенты, кроме бериллия в тех же количествах.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И ВОЗДУХЕ

Бериллий и его соединения обладают высокой токсичностью [738, 739]. Допустимые содержания бериллия в воздухе очень малы (см. стр. 106), а допустимые дозы бериллия в органах тела не должны превышать доли микрограмма на 1 г веса тела. Поэтому необходимо контролировать содержание бериллия в воздухе и в биологических тканях, применяя чувствительные аналитические методы его определения. Для этой цели часто применяют спектральные и спектрохимические методы [529—532, 740]. О спектральных методах определения бериллия в воздухе и биологических объектах см. стр. 106—112.

Реже для анализа воздуха на содержание бериллия применяют колориметрические [291, 578] и флуоресцентные методы [213, 322, 559, 567, 568].

Преимущество спектрального определения бериллия в воздухе заключается прежде всего в возможности применения автоматических приборов — регистраторов, — позволяющих осуществлять непосредственное продувание воздуха через зону разряда.

Анализ биологических объектов на содержание следовых количеств элементов — одна из труднейших задач аналитической химии. Недостаточная чувствительность аналитических методов для определения таких низких количеств бериллия требует тщательного отделения сопутствующих элементов и концентрирования определяемого элемента. При анализе биологических проб (кровь, кости, легкие, печень и т. д.) пробу разлагают и удаляют органические материалы, а затем отделяют бериллий и определяют его. Озоление органических проб можно произвести непосредственным сжиганием (сухое озоление) или при помощи кислот — азотной и серной или хлорной (влажное озоление).

Мягкие ткани (печень, селезенка, легкие) разлагают кислотами. Для этого помещают их в колбу Кьельдаля и разлагают смесью 100—150 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осторожно нагревают до прекращения реакции, затем кипятят, периодически добавляя азотную кислоту до полного окисления органических веществ. Для окончательного удаления следов органических материалов в конце разложения добавляют несколько миллилитров хлорной кислоты.

Пробы костей сжигают при 600° С.

Для отделения мешающих элементов осаждают бериллий на коллекторе [305, 512, 514, 530, 696] или экстрагируют его в виде ацетилацетоната бензолом [213, 433, 529]. Если проба содержит много кальция, основную массу его удаляют осаждением в виде сульфата из кислого раствора. Количественное отделение достигается ионообменным методом с использованием катионита да-уэкс-50 в Н-форме [578].

Для удаления железа (например при анализе крови) рекомендовали электролиз с ртутным катодом [577] или экстракцию 8-оксихинолината.

При извлечении микрограммовых количеств бериллия часто происходит заметная потеря его (20—30%). Торибара и Чен [433], применив разбавление пробы радиоизотопом  $\text{Be}^7$ , показали, что при экстракции ацетилацетоната бериллия наблюдается уменьшение активности раствора. По мнению Силл и Уиллиса [213], потери бериллия могут быть вызваны присутствием пиррофосфата, образующего растворимый комплекс с бериллием. Кипячение раствора с хлорной кислотой приводит к гидролитическому разложению пиррофосфатов бериллия и улучшает результаты экстракции бериллия.

Наиболее чувствительным методом определения бериллия является флуоресцентный мориновый метод [213, 322, 560]. Силл и Уиллис [213] детально исследовали применение этого метода к анализу биологических проб при извлечении бериллия ацетилацетонатной экстракцией без применения других способов удаления мешающих элементов. Экстракционное извлечение бериллия значительно проще и короче, чем соосаждение бериллия с коллекторами и электролитическое отделение железа и других мешающих элементов.

Двукратная экстракция в присутствии комплексона III обеспечивает практически полное извлечение  $10^{-4}$  мг Ве из биологических проб. Элементы, образующие флуоресцирующие комплексы с морином, экстрагируются ацетилацетоном лишь в следовых количествах.

#### Определение бериллия в костях [213]

1 г золы костей обрабатывают при кипячении 5 мл 72%-ной  $\text{HClO}_4$  в закрытом стакане. После растворения пробы упаривают полученный раствор до удаления большей части хлорной кислоты (до получения сиропообразного раствора), добавляют 3 мл 72%-ной  $\text{HClO}_4$  и 30 мл воды, затем кипятят, чтобы гидролизовать образующийся пиррофосфат. Раствор выпаривают до начала выделения паров кислоты, разбавляют до 25 мл водой и нейтрализуют до слабокислой реакции. Добавляют 40 мл 10%-ного раствора комплексона III и две капли 0,1%-ного раствора индикатора фенолового красного и, если необходимо, нейтрализуют аммиаком. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 125 мл (при объеме раствора 80 мл), добавляют 10 капель 0,25 мл ацетилацетона и энергично встряхивают для растворения реагента. Затем по каплям добавляют конц. раствор аммиака до перехода окраски индикатора в красную (если раствор мутнеет, его подкисляют, добавляют комплексон III

и снова нейтрализуют). Раствор экстрагируют дважды последовательно порциями хлороформа по 10 мл (время экстрагирования 2 мин.). Хлороформные экстракты сливают в делительную воронку и энергично встряхивают в течение 1 мин. с равным объемом промывной жидкости. Экстракты переносят в стакан емкостью 10 мл, в котором находится по 3 мл хлорной и азотной кислоты.

Промывной раствор экстрагируют 10 мл хлороформа с двумя каплями ацетилацетона, и полученный экстракт присоединяют к общему раствору. Стакан накрывают часовым стеклом и осторожно испаряют хлороформ. Когда бурная реакция между ацетилацетоном и азотной кислотой прекратится, продолжают нагревать до удаления основной массы хлорной кислоты. Объем раствора на этой стадии должен составлять 0,5 мл.

Далее определяют бериллий флуориметрически с морином в пиперидиновом буферном растворе с использованием хининсульфата в качестве кислотного основного индикатора и комплексона III или диэтилентриаминпентауксусной кислоты для устранения влияния других элементов (подробно см. стр. 123).

Определение бериллия в моче. Из больших проб мочи можно непосредственно осаждать бериллий с фосфатом кальция без выпаривания и разложения органических веществ.

Метод позволяет определять  $10^{-7}\%$  бериллия в костях и  $10^{-3}$  мкг Ве/мл мочи.

Аликвотную часть 1500 мл подкисленной мочи помещают в стакан емкостью 2 л и нагревают до кипения. Затем добавляют концентрированный раствор аммиака до получения нерастворяющегося осадка. Добавляют, чередуя, каплю 0,1%-ного раствора бромтимолового синего и несколько капель конц. аммиака, пока синяя окраска щелочной формы не будет наблюдаться вокруг капли индикатора. Раствор нагревают на паровой бане и выпаривают в течение 15 мин. Раствор декантируют от желатинообразного осадка, а оставшуюся жидкость фильтруют через фильтр с бумажной массой и тогда переносят на фильтр основную массу осадка. Добавляют 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 10 мл 72%-ной  $\text{HClO}_4$  маленькими порциями в стакан, в котором велось осаждение. Промывные воды сливают в стакан емкостью 250 мл, в который помещают осадок с бумагой. Стакан нагревают на плитке до удаления большей части азотной кислоты; если раствор стал черным, следует добавить для просветления несколько капель азотной кислоты.

Хлорную кислоту выпаривают до объема не менее 5 мл, добавляют 30 мл воды и сильно кипятят раствор, чтобы гидролизовать возможно получившийся пирофосфат. Упаривают раствор до появления паров хлорной кислоты. Добавляют 15 мл воды и доводят раствор до кипения. Затем добавляют к горячему раствору 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Охлаждают раствор, время от времени перемешивая его. Фильтруют сульфат кальция через маленькую воронку и промывают дважды маленькими порциями 5%-ного раствора сульфата аммония.

Проводят экстракцию, как указано для анализа костей, в присутствии 20 мл 10%-ного раствора комплексона III.

Если проба для анализа была небольшая (250 мг), то отделением сульфата кальция можно пренебречь. Определение заканчивают измерением флуоресценции моринового комплекса бериллия.

## Глава VI

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В БЕРИЛЛИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Разработка методов определения примесей в чистом металлическом бериллии и его соединениях — чрезвычайно важная проблема. Особо следует отметить необходимость надежных методов определения примесей кислорода, азота, углерода, так как даже ничтожные их количества являются одной из причин хрупкости металлического бериллия. В настоящее время имеется достаточно обширная литература, посвященная определению примесей в бериллии. Наиболее распространенными методами являются спектральный, радиоактивационный и экстракционно-фотометрический.

#### Спектральные и спектрохимические методы определения примесей в бериллии

Смит и Фассел [741] разработали метод одновременного определения 0,005—0,25% Al, 0,01—0,5% Ca, 0,005—0,1% Cr, 0,009—0,5% Fe, 0,01—0,5% Mg, 0,0005—0,1% Mn и 0,005—0,5% Si в дуге постоянного тока с относительной ошибкой  $\pm 5\%$ . Пробу переводят в окись, добавляют порошок графита, окись олова (внутренний стандарт) и гидроокись бария. Использование такой смеси обеспечивает стабилизацию горения дуги; присутствие 10% гидроокиси бария в смеси оказывает действие носителя, так как примеси полностью испаряются в течение 15—20 сек., за которые барий переходит в пламя дуги. Бериллий не может быть использован в качестве внутреннего стандарта вследствие большого различия в скорости испарения бериллия и примесей.

Поляков, Русанов и Блох [742] предложили методику анализа 19 элементов в бериллии. В соответствии с летучестью примеси были разделены на группы, для каждой из которых готовят серии стандартов: 1) В, Cr, Sn; 2) Al, Mg, Mn, Fe, Cu, Ni, Si, Pb; 3) Mo, W, Zn; 4) Ca, Ba, Li, Na, K. Для каждой группы подбирают (в зависимости от летучести) наиболее подходящие условия сжигания — режим разряда, форму электродов, количество пробы и носитель.

При определении Al, Fe, Si, Mg, Mn, Cu, Ni и Pb используют буферную смесь, состоящую из 25% гидроокиси бария, 73% графитового порошка и 2% SnO<sub>2</sub> (внутренний стандарт). Испарение 10 мг пробы, приготовленной смешиванием окиси бериллия с буферной смесью в отношении 1 : 1, производят из канала анода с глубиной кратера 3 мм, диаметром 2 мм. Возбуждение осуществляется дугой постоянного тока при силе тока 10 а.

Определение В, Cr и Sn проводят в присутствии окиси галлия в качестве носителя.

Чувствительность определения элементов этим методом составляет 10<sup>-2</sup>—10<sup>-4</sup>%.

Ошибка определения большинства элементов не превышает ± 10% [742, 743].

Щелочные металлы в бериллии определяют в дуге постоянного тока с использованием носителей Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl (при определении лития и калия) или AgCl (при определении натрия [742, 744]).

Для повышения чувствительности определения некоторых металлов в бериллии применяют методы испарения в вакууме и полый катод.

Метод испарения в вакууме был использован для определения бора в бериллии [482]. Окись бора полностью возгоняется при 1750—1800° С, концентрируется на медном аноде и сжигается в конденсированной искре. Таким способом можно определить до 3 · 10<sup>-5</sup>% бора с точностью ± 15%. Методика удобна для определения бора в чистых образцах бериллия.

В табл. 29 приведена чувствительность определения некоторых примесей в окиси бериллия, достигнутая при использовании газоразрядной трубки с полым катодом [745].

Пробы для анализа удобнее готовить в виде брикетов, помещаемых на дно полости электрода (4 × 15 мм). Давление гелия в разрядной трубке составляет 15 мм ртутного столба. Чувствительность определения Al, Fe, Ca, Co, Si, Mn, Cu, Na ограничена в данном случае чистотой спектральных углей, используемых в качестве катода.

Имеются также данные [746] об определении Mn, Fe, Mg, Cr, Cu и В в бериллии с использованием вращающегося дискового угольного электрода (диаметр 12 мм, толщина 2 мм) и в качестве источника возбуждения — конденсированной искры с пара-

Таблица 29

Чувствительность определения примесей в окиси бериллия с использованием полого катода

Элемент	Аналитическая линия, А	Чувствительность, %
Al	3092,7	1 · 10 <sup>-4</sup>
Fe	2599, 3020,6	1 · 10 <sup>-4</sup>
Ca	4226,7	5 · 10 <sup>-4</sup>
Co	3453,5	1 · 10 <sup>-4</sup>
Si	2881,6	1 · 10 <sup>-4</sup>
Mg	2852,2	3 · 10 <sup>-5</sup>
Mn	2801,4; 4030,7	3 · 10 <sup>-6</sup>
Cu	3247,5	3 · 10 <sup>-6</sup>
Na	3302,3	3 · 10 <sup>-4</sup>
Ni	3414,8; 3050,8	3 · 10 <sup>-4</sup>
Ag	3280,7	3 · 10 <sup>-6</sup>
Cr	2835,6	3 · 10 <sup>-5</sup>

метрами разряда: напряжение 60 в, сила тока 4 а, емкость 0,0033 мкф, индуктивность 0,08 мгн.

Чувствительность определения для бора —  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , меди и магния —  $3 \cdot 10^{-3}\%$ , хрома и марганца —  $5 \cdot 10^{-3}\%$ , железа —  $4 \cdot 10^{-3}\%$ . Точность метода  $\pm 10\%$ .

Определение редкоземельных металлов и иттрия в бериллии прямым спектральным методом недостаточно чувствительно, хотя бериллий и имеет несложный спектр. Предложено определение лантана и иттрия в Ве—Cu-сплавах [747] после растворения сплава в азотной кислоте, выпаривания раствора и прокаливания остатка до окислов при  $800^\circ\text{C}$ . Возбуждение спектров производят в дуге постоянного тока (12 а). При определении иттрия в качестве внутреннего стандарта применяют лантан, а при определении лантана — иттрий. В интервале концентраций 0,01—0,3% Y в качестве аналитических линий используют Y 3216—La 2808 Å, а в интервале 0,1—1,0% аналитической парой линий служит Y 3135—La 3104 Å. Метод применим и для определения 0,07—1,0% лантана, причем аналитическими парами линий являются La 3104—Y 3216 Å и La 4333—Y 3216 Å.

Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости 7,2—7,8%.

### Методы определения примесей после отделения основы

Для повышения чувствительности определения и возможности одновременного определения большего числа элементов предложены комбинированные спектрохимические методы, основанные на предварительном химическом отделении бериллия и последующем спектральном определении примесей.

Разработан метод одновременного определения 24 элементов в металлическом бериллии, который сначала отделяют экстрагированием в виде основного ацетата хлороформом [748]. При промывании хлороформного раствора 4 N HCl примеси переходят в водный раствор. После упаривания полученного раствора сиропобразную жидкость обрабатывают азотной кислотой, осаждают гидроокись бериллия, высушивают и прокаливают полученный осадок. Так получают порошкообразный концентрат примесей в окиси бериллия. Коэффициент обогащения равен 20—25.

В качестве источника возбуждения использована дуга постоянного тока. Для закрепления порошка в канале нижнего электрода (анода) смачивают его 20%-ным спиртовым раствором бакелита и подсушивают. Спектры всех примесей и эталонов фотографируют на одной фотопластинке.

Сравнение результатов спектрографирования обогащенной и необогащенной проб показало, что чувствительность определения в первом случае составляет  $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$ , во втором —  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$  (табл. 30).

Относительная ошибка определения  $\pm 20\%$ .

Химико-спектральное определение примесей в бериллии

Эле- мент	Аналитическая линия, Å	Чувствительность, %		Эле- мент	Аналитическая линия, Å	Чувствительность, %	
		без обо- гащения проб	с обога- щением проб			без обо- гащения проб	с обога- щением проб
Mg	2802,7	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Cu	3247,5	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	4226,7	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Ag	3280,7	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ba	4934,1; 2335,3	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Zn	3345,0	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Al	3082,2	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Cd	2288,0	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ti	3349,0	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Sn	2840,0	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
V	3184,0; 2688,0	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Pb	2833,1	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cr	2835,6	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Sb	2598,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Mo	2816,2	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Bi	3067,7	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Mn	2576,1	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Te	2385,8	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Fe	2599,4	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Ga	2874,2	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Co	3412,6	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	In	3956,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni	3050,8	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Tl	2767,9	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Зайдель и другие [749] предложили метод определения самария, европия и гадолиния в окиси бериллия с предварительным концентрированием редкоземельных элементов путем осаждения их с оксалатом кальция в присутствии лантана. Затем редкоземельные элементы отделяют в виде гидроокисей с лантаном в качестве носителя.

Сжигание пробы возможно в дуге переменного тока и искре. Пробы наносят на торцовую поверхность графитового электрода в виде раствора и высушивают на электроде. Сжигание рекомендуется проводить в атмосфере углекислого газа, чтобы исключить мешающее действие полос циана.

Чувствительность определения гадолиния в окиси бериллия  $2 \cdot 10^{-6}\%$ ; ошибка единичного определения  $\sim 15\%$ .

Аналитические пары линий, Å	Определяемое количество бериллия, мг
Gd 3422,47 — La 3376,33	$\sim 0,03$
Gd 3358,63 — La 3376,33	$> 0,03$
Gd 3032,85 — La 3104,59	$\sim 0,1$

Возможно отделение Eu, Dy, Gd и Sm от бериллия в виде фторидов [690, 691], которые количественно осаждаются с фторидами кальция и магния [691]. Смесь фторидов отделяют от бериллия, прокалывают, переводят в сульфаты и отделяют кальций и магний ионообменным методом.

Чувствительность определения самария —  $3 \cdot 10^{-5}$ , европия —  $5 \cdot 10^{-6}$ , гадолиния —  $1 \cdot 10^{-5}$ , диспрозия —  $5 \cdot 10^{-6}$ , эрбия —  $3 \cdot 10^{-6}$ , тулия —  $1 \cdot 10^{-6}\%$  [691].

Березин и Александрович [750, 751] разработали метод спектрального определения фосфора, серы, хлора и фтора в окиси бериллия.

При определении фосфора окись бериллия разбавляют угольным порошком в отношении 3:1 и смесь наносят при помощи коллодия на поверхность электрода, служащего анодом и приводящегося в поступательно-вращательное движение.

Чувствительность определения  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Аналитической парой служат линии Р 2136,2 — Вi 2133,6 Å. Ошибка воспроизводимости  $\pm 5-6\%$  [750].

Для определения серы, фтора и хлора использована техника полого электрода. Чувствительность определения серы —  $3 \cdot 10^{-3}$ , хлора —  $1 \cdot 10^{-3}$  и фтора —  $5 \cdot 10^{-3}\%$ . Используются аналитические линии S 5454, Cl 4794, F 7037 Å.

Относительная ошибка определения 15—20% [751].

#### Радиоактивационные методы определения примесей в бериллии и его соединениях

Радиоактивационное определение возможно для большого числа примесей.

Предложено определение Ba, Ni, Cu, As, Sb, Mn, Mo, Cd, Sn и Ag в металлическом бериллии по измерению активности продуктов захвата тепловых нейтронов —  $Ba^{139}$ ,  $Ni^{65}$ ,  $Cu^{64}$ ,  $As^{76}$ ,  $Sb^{12}$ ,  $Mn^{56}$ ,  $Mo^{99}$ ,  $Cd^{115}$ ,  $Sn^{121}$ ,  $Au^{198}$ . После облучения пробы в однородном потоке тепловых нейтронов указанные элементы отделяют экстракцией диэтилдитиокарбаминатных комплексов хлороформом [752].

Разработана методика активационного определения суммы редкоземельных элементов, рутения, палладия и платины с радиохимическим выделением этих элементов [753]. Предложен метод выделения и очистки  $Dy^{165}$ ,  $Ru^{108}$ ,  $Pd^{109}$ ,  $Pt^{197}$  на изотопных носителях с использованием экстракции трибутилфосфатом. Для измерения активности определяемых элементов применяют торцовые счетчики. Сумму редкоземельных элементов определяют по изотопу  $Dy^{165}$ . В различных образцах металлического бериллия определено  $6 \cdot 10^{-2}-3 \cdot 10^{-3}$  Ru,  $5 \cdot 10^{-5}-1 \cdot 10^{-5}$  Pd,  $6 \cdot 10^{-3}-1 \cdot 10^{-1}$  Pt,  $2,6 \cdot 10^{-4}-7 \cdot 10^{-4}\%$  суммы редкоземельных элементов. Возможно также  $\gamma$ -спектрометрическое определение продуктов нейтронной активации [754, 755].

Предложено определение Mg, Al, Ti, V, Mn, Rh, Eu, Dy, In и Ag путем быстрого измерения  $\gamma$ -активности после нейтронной активации 1—100 мг пробы в течение 10 сек. в потоке  $6 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·сек без химического выделения [754]. По активности

короткоживущих изотопов можно определить до 7 мкг магния ( $Mg^{127}$ ); 0,1 мкг алюминия ( $Al^{28}$ ); 1 мкг аргона ( $Ar^{41}$ ); 20 мкг титана ( $Ti^{51}$ ); 0,005 мкг ванадия ( $V^{52}$ ); 0,006 мкг марганца ( $Mn^{56}$ ); 0,02 мкг родия ( $Rh^{104}$ ); 0,04 мкг диспрозия ( $Dy^{165}$ ); 0,007 мкг европия ( $Eu^{152}$ ) и до 0,004 мкг индия ( $In^{116}$ ).

Хлор, бром, иод определяют после облучения  $\sim 1$  г пробы в течение 20 мин. в потоке  $8 \cdot 10^{11}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·сек и отгонки с носителями (HCl, HBr, HI) из раствора облученной пробы в серной кислоте. В дистилляте измеряют активность  $Cl^{38}$ ,  $Br^{80}$  и  $I^{128}$ . В случае других элементов пробы бериллия весом  $\sim 1$  г облучаются в течение 16 час. (поток  $8 \cdot 10^{11}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·сек) и подвергаются радиохимической очистке путем осаждения и экстракции трибутилфосфатом.

Метод нейтронной активации предложен также для определения  $10^{-2}$ — $10^{-4}\%$  серы и фосфора в окиси бериллия [756].

Определение кислорода и азота радиоактивным методом. Радиоактивационные методы определения кислорода и азота в металлическом бериллии наиболее чувствительны. Активация кислорода возможна заряженными частицами [ $H^3$ ],  $\gamma$ -лучами и нейтронами.

Таблица 31

Радиоактивационные методы определения кислорода в бериллии

Реакция получения радионуклида	Характер излучения	Период полураспада продуктов активации	Метод измерения	Чувствительность метода, %	Литература
$O^{16}(H^3, n)F^{18}$	$\beta$	100 мин.	Измеряют интенсивность $\beta$ -излучения $F^{18}$ . Фтор можно предварительно отделить в виде $H_2SiF_6$	$2 \cdot 10^{-4}$	[757—759]
$O^{16}(\gamma, n)O^{15}$	$\beta^+$ , $\beta^-$	126 сек.	Измеряют интенсивность $\gamma$ -излучения, возникающего в результате аннигиляции $\pm \beta$ при распаде $O^{15}$ . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$	[760, 761]
$O^{16}(n, p)N^{16}$	$\beta^-$ , $\gamma$	7,0 сек.	Измеряют интенсивность $\gamma$ -излучения, сопровождающего распад $N^{16}$ . . . . .	$1 \cdot 10^{-3}$	[762, 763]

В табл. 31 приведены реакции активации кислорода, на которых основаны методы его определения.

Реакция активации кислорода тритонами может обеспечить высокую чувствительность (до  $10^{-7}\%$ ) даже без предварительной химической очистки радионуклида [759]. Для получения тритонов, используют реакцию  $Li^6(n, \alpha)H^3$ . Достижение такой чувствительности возможно лишь в особо чистых образцах берил-

для и в том случае, если исключены примеси кислорода в литии, применяемом для получения тритонов.

Очень чувствительным является также метод, основанный на активации  $\gamma$ -излучением [760, 761]. В этом методе используются  $\gamma$ -лучи с энергией 30—40 Мэв. Получающийся в результате реакции радиоизотоп  $O^{15}$  имеет малый период полураспада, что исключает возможность радиохимического отделения.

Более просты в экспериментальном отношении методы нейтронной активации для определения кислорода, хотя они уступают по чувствительности первым двум методам. Обычно используется активация быстрыми нейтронами с энергией 14 Мэв. Чувствительность метода ограничена малым периодом полураспада продукта активации и зависит от наличия примесей и потока нейтронов.

Предложена специальная аппаратура для быстрого измерения активности облученной пробы [762]. Определению мешает фтор вследствие реакции  $F^{19}(n, \alpha)N^{16}$ .

Возможно также измерение  $\beta$ -активности  $N^{16}$ , получающегося в результате облучения кислорода нейтронами. Чувствительность метода 0,1% при потоке  $10^7$ — $10^8$  нейтрон/см<sup>2</sup>·сек [758].

Радиоактивационное определение азота основано на реакции  $N^{14}(\gamma, n)N^{13}$  [761]. Чувствительность определения азота этим методом при химическом выделении  $N^{13}$  составляет  $2 \cdot 10^{-5}$ , без химического разложения  $10^{-2}\%$  (линейный ускоритель 20 Мэв, 50 мка).

Весьма перспективна для анализа реакция  $N^{14}(n, p)C^{14}$  ( $\beta$ -излучение,  $1/2 T = 5568$  лет) [764].

### Фотометрические методы определения примесей в бериллии

Колориметрические методы позволяют определять  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$  примесей. В ряде случаев такая чувствительность получена без отделения бериллия. Для повышения чувствительности определения многих элементов применяют экстракционно-фотометрические методы [765—780]. Методы определения большого числа примесей разработаны Черниковым с сотр. [765] и Гиббитсом с сотр. [766, 768, 770—773, 775].

В табл. 32 приведены фотометрические методы определения в бериллии некоторых наиболее важных элементов.

Относительная ошибка фотометрических методов не превышает  $\pm 5\%$ .

### Прочие методы

Определение малых количеств алюминия в металлическом бериллии можно проводить полярографическим методом; алюминий отделяют предварительно экстракцией в виде 8-оксихинолината [790].

## Фотометрические методы определения примесей в бериллии

Элемент	Метод определения и концентрирования	Чувствительность, %	Точность, %	Литература
Al	Отделение примесей экстракцией диэтилдитиокарбаминатов и колориметрическое определение с 8-оксихинолином . . . . .	$5 \cdot 10^{-3}$		[765]
	Экстракция алюминия в виде 8-оксихинолината с последующим фотометрическим определением . . . . .	$2 \cdot 10^{-3}$	$\pm 5$	[778, 779]
Fe	Роданидный метод без отделения бериллия . . . . .	$5 \cdot 10^{-4}$		[765]
	Экстракция железа н. октилфосфинокисью и определение с 1,10-фенантролином ( $\lambda = 510$ мкм) . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$	$\pm 3$	[766, 767]
Cu	Роданопиридиновый метод без отделения бериллия . . . . .	$5 \cdot 10^{-3}$		[765]
	Экстракция меди в виде комплекса с 2,9-диметил-1,10-фенантролином (неокупероном) с последующим фотометрическим определением . . . . .		$\pm 5$	[768, 778]
Co	Экстракция меди в виде диэтилдитиокарбамината или дитизоната с последующим фотометрическим определением . . . . .	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 5$	[765, 769]
	Определение с нитрозо-R-солью без отделения бериллия . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$		[765]
Ni	Экстракция кобальта в виде диэтилдитиокарбамината и колориметрическое определение с нитрозо-R-солью . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$		[765]
	Экстракция в виде роданидного комплекса ацетилацетоном и фотометрическое определение Co в экстракте ( $\lambda = 625$ мкм) . . . . .		$\pm 2$	[771]
Ni	Определение с диметилглиоксимом без отделения бериллия . . . . .	$5 \cdot 10^{-4}$		[765]
	Экстракция никеля диметилглиоксимом или фурилдиоксимом с последующим фотометрическим определением . . . . .	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 5$	[778, 780]
Cd	Осаждение никеля бензотриазолом с кадмием в качестве носителя, отделение от других элементов на анионите и фотометрическое определение с диметилглиоксимом . . . . .		$\pm 3$	[775]
	Экстракция кадмия в виде диэтилдитиокарбамината и колориметрическое определение с дитизоном . . . . .	$2 \cdot 10^{-6}$		[765]
Mg	Осаждение кадмия бензотриазолом с никелем в качестве носителя, отделение от других элементов при помощи анионита, экстракция кадмия из элюата дитизоном . . . . .	$3 \cdot 10^{-5}$	$\pm 5$	[772, 774]
	Отделение бериллия экстракцией в виде перфторбутирата (рН 3—4) и спектрофотометрическое определение магния с Na-1-азо-2-окси-3-(2,4-диметилкарбоксанилидонафталин)-1-(2-оксибензол-5 сульфоната) ( $\lambda = 510$ мкм) . . . . .	$10^{-3}$	$\pm 2$	[776]
Zn	Экстракция диэтилдитиокарбамината с последующим определением с дитизоном . . . . .	$5 \cdot 10^{-4}$		[765]
Mn	Персульфатный и периодатный методы без отделения бериллия . . . . .	$(2,5-3) \cdot 10^{-4}$	$< 5$	[765, 781]
Cr	Окисление хрома до шестивалентного перманганатом калия и определение с дифенилкарбазидом . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$	$< 5$	[782, 778]

Таблица 32 (окончание)

Элемент	Метод-определения и концентрирования	Чувствительность, %	Точность, %	Литература
Ti	Определение с $H_2O_2$ без отделения бериллия или 2-7-дихлорхромотроповой кислотой	$5 \cdot 10^{-3}$		[765, 783]
	Экстракция в виде купфероната с последующим фотометрическим определением тимоловым методом	$1 \cdot 10^{-2}$	$\leq 5$	[784]
Mo	Роданидный метод без отделения бериллия	$5 \cdot 10^{-4}$		[765]
	Экстракция в виде роданидного комплекса и фотометрическое определение роданидным методом	$5 \cdot 10^{-4}$	$\pm 4$	[770]
W	Роданидный метод без отделения бериллия	$5 \cdot 10^{-4}$		[765]
	Экстракция роданидного комплекса с последующим фотометрическим определением		$\pm 4$	[770]
Ta, Nb	Осаждение купфероном с цирконием в качестве носителя, разделение анионообменным методом и определение в элюате Nb — с 8-оксихинолином, Ta — с пирогаллолом		$\pm 5$ Nb $\pm 10$ Ta	[773]
Si	Определение в виде гетерополисини, полученной восстановлением кремнемолибденовой кислоты без отделения бериллия	$2 \cdot 10^{-3}$		[765, 778] [785—787]
B	Экстракция бора в виде комплекса $HBF_4$ с бриллиантовым зеленым бензолом с последующим фотометрированием ( $\lambda = 656$ мкм)	$5 \cdot 10^{-4}$	До $\pm 10$	[777]
	Отделение бора отгонкой в виде борнометилового эфира и определение его с диаминхризазином ( $\lambda = 525$ мкм)			[788]
F	Отделение фтора отгонкой $H_2SiF_6$ из раствора $H_2SO_4$ и фотометрическое определение с использованием комплекса Zr и сульфобензилазо-диоксинафталин-сульфокислоты ( $\lambda = 590$ мкм)	$10^{-2}$		[789]

Флоренс и Исард [791] предложили быстрый метод определения  $2 \cdot 10^{-3}\%$  алюминия в бериллии с использованием осциллографической полярографии. Определение проводят в ацетатном буферном растворе (рН 3,40) в присутствии суперхром гранатового Y (5-сульфо-2'4'2-триоксиазобензола). Тяжелые металлы необходимо отделить электролизом со ртутным катодом. Разделение бериллия и алюминия не является необходимым.

Индий в бериллии также можно определить полярографически [792].

Об определении Fe, Al, Ca, Mg, Ti, Mn, Si и P в берилловой руде см. работу [793].

Для определения хлора в окиси бериллия можно использовать пирогидролитическую реакцию ( $1100-1200^\circ C$ ), в результате которой хлористый водород отгоняется током воздуха. Опре-

деление заканчивают фотометрическим роданидным методом [794]. Метод удобен для определения до  $2 \cdot 10^{-4}\%$  хлора. Возможно амперометрическое титрование хлор-ионов нитратом серебра после растворения пробы металлического бериллия в серной кислоте [795].

Сера, находящаяся в бериллии в виде сульфата, может быть переведена в сульфид восстановлением титаном в фосфорной кислоте [796]. Определение можно закончить фотометрическим методом (после поглощения  $H_2S$  раствором ацетата цинка) с фенилендиамином. Восстановление пробы бериллия смесью железа и олова и переводение серы в  $SO_2$  сжиганием в токе кислорода позволяет использовать иодометрическое определение серы (в концентрации  $> 10^{-3}\%$ ) [797].

Фиолетова [798] предложила для определения серы флуоресцентный метод, основанный на образовании сернокислого хирина ( $\lambda_{\text{макс}} = 365$  мкм).

Определение фосфора в рудах можно проводить осаждением его в виде фосфоромолибдата аммония [793].

Для определения общего содержания анионов ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ) в водных растворах бериллия предложен ионообменный метод. Катионы сорбируются из анализируемого раствора амберлитом IR-120, а затем элюат титруют раствором едкого натра [799].

#### Определение кислорода, азота и углерода в бериллии

Как уже было указано, наиболее чувствительными методами определения кислорода и азота являются радиоактивационные (стр. 193).

При анализе технических продуктов, содержащих более 0,01% кислорода, пригодны химические методы. Химические методы определения несложны, но не обеспечивают достаточной точности. Большинство химических методов основано на избирательном растворении металлического бериллия в бром-метанольном растворе [800], в растворе едкого кали [801], в растворе сернохлоридной меди в присутствии  $Hg_2Cl_2$  [802] и др.

Металлический бериллий быстро растворяется в бrome в метанольном растворе, а оставшаяся нерастворенной окись бериллия, отмытая от брома, может быть затем переведена в сульфат. Содержание бериллия в последнем может быть определено фотометрическим методом с *n*-нитробензолазоорсином [800], или бериллоном II [722].

Однако окись бериллия несколько растворима в бром-метанольном растворе, причем растворимость зависит от температуры получения анализируемых образцов. Так, в течение часа в бром-метаноле растворяется 0,20 мг  $BeO$ , прокаленной при  $500^\circ C$ , и только 0,008 мг  $BeO$ , прокаленной при  $1000^\circ C$ . Необхо-

димо, следовательно, предварительно нагревать анализируемые пробы в атмосфере гелия. Метод применим для определения 0,1—2,0% кислорода.

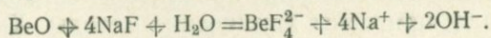
Содержание окиси бериллия можно определить по количеству растворившегося в едком кали металлического бериллия. Метод пригоден только для определения значительных количеств  $\text{BeO}$ .

Можно использовать различную скорость растворения металлического бериллия и окиси в растворе  $\text{HCl}$  [801]. Недостаток метода — возможное растворение окиси в соляной кислоте.

Уэллс [802] рекомендуют для определения окиси в бериллии смесь  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , в которой избирательно растворяется металл. Обработку сначала проводят при комнатной температуре, а затем при нагревании раствором сульфата меди (рН 4). Нерастворившуюся окись бериллия переводят в раствор при помощи фторида аммония, удаляют фтор и определяют бериллий титриметрическим или весовым методами. Таким путем можно определить 0,1—5%  $\text{BeO}$  с ошибкой до 15%.

Для определения связанного кислорода можно использовать реакцию бериллия с газообразным хлористым водородом и хлором. В этом случае бериллий образует летучий хлорид, после удаления которого оставшуюся окись можно определить обычными методами. Использование реакции получения  $\text{BeCl}_2$  для определения кислорода в металлическом бериллии не имеет никакого преимущества перед другими химическими методами.

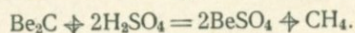
Простой метод предложен для определения кислорода во фториде и хлориде бериллия [175, 803]. Определение основано на взаимодействии окиси бериллия (или основного фторида) с фторидами натрия или калия по реакции



Выделяющуюся в результате реакции щелочь определяют ацидиметрически. Метод пригоден для определения 0,05% кислорода [803].

Определение азота и углерода в металлическом бериллии

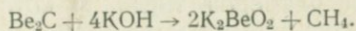
Азот, связанный с бериллием в нитрид  $\text{Be}_3\text{N}_2$ , определяют по микрометоду Кьельдаля [174]. Пробу металлического бериллия переводят в раствор при помощи конц.  $\text{HCl}$  или  $8N \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Образующиеся ионы аммония можно определить фотометрическим методом с реактивом Несслера [804]. Чувствительность определения связанного азота последним методом  $\sim 0,4 \cdot 10^{-2}\%$ . Для определения карбида бериллия пробу металлического бериллия растворяют в серной или соляной кислоте [805, 806]. Карбид бериллия реагирует с кислотой по реакции



Образовавшийся метан пропускают над окисью меди при  $850^{\circ}\text{C}$ , после чего двуокись углерода определяют газометрическим методом.

Чувствительность метода  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ; ошибка определения  $\pm 10\%$  [807].

При растворении в концентрированном растворе щелочи карбид бериллия также образует метан:



Эту реакцию используют для анализа бериллия путем газометрического определения  $\text{CO}_2$ , получающегося при окислении метана [174, 801].

Содержание свободного углерода в металлическом бериллии определяют путем растворения пробы в кислоте, отделения нерастворяющегося остатка (углерода), окисления его до  $\text{CO}_2$  прокаливанием в токе кислорода с газометрическим окончанием [801, 808, 809]. Чувствительность определения  $3 \cdot 10^{-3}\%$ . Точность  $\pm 10\%$ .

Методы определения карбида, нитрида, графита в бериллии, применяемая для этого аппаратура подробно изложены в обзоре Роддена и Винчи [174].

#### Определение газов в бериллии методом вакуумного плавления

Метод вакуумного плавления основан на полном выделении газов из бериллия при плавлении металла в ванне с расплавленной платиной в графитовом тигле. Примеси окислов, карбидов, нитридов восстанавливаются графитом при высокой температуре с выделением газообразных продуктов, которые могут быть собраны и измерены. Восстановление окиси углеродом происходит при  $2000^{\circ}\text{C}$ ; в этих условиях бериллий легко испаряется. Платина способствует снижению летучести бериллия и более быстро восстанавливает примесей [810].

Бут и Паркер [811, 812] улучшили метод путем введения в ванну небольшого количества олова, понижающего температуру испарения бериллия. Извлечение газообразных продуктов занимает немного времени, позволяет анализировать образцы бериллия в виде порошка, стружки, слитков, не требует больших навесок анализируемых проб. Преимуществом метода является также возможность одновременного определения кислорода, азота и водорода [813, 814].

Чувствительность определения кислорода и водорода методом вакуумного плавления  $\sim 10^{-3}\%$ .

Метод особенно рекомендуется применять при определении  $0,01$ — $0,1\%$  кислорода.

Относительная ошибка определения  $\pm 10\%$  [813].

Вместо платиновой ванны использована железная ванна (при  $1650^{\circ}\text{C}$ ).

Эверетт и Томпсон [815] подробно изучили механизм реакций в процессе вакуумного плавления и явления различных факторов на определение кислорода в бериллии. На основании этого ими сделано заключение об оптимальных условиях проведения определения [815]. Большое влияние на точность определения оказывают соотношения размеров тигля, в котором производится плавление, количества платины и анализируемой пробы, предварительная дегазация графита, олова и платины, температура загрузки пробы, температура экстракции и т. д.

Предложено определение кислорода в металлическом бериллии методом плавления в токе инертного газа [816]. Образовавшаяся в результате взаимодействия графита (из тигля) и кислорода при  $2700^{\circ}\text{C}$  окись углерода удаляется током аргона ( $0,5$  л/мин), окисляется до двуокиси углерода, поглощается раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Определение заканчивается кондуктометрическим методом. Для уменьшения улетучивания бериллия вводят никель. Интервал определяемых концентраций  $0,01$ — $1\%$ .

Примеси ряда тяжелых металлов были определены методом флуоресцентной рентгеноспектроскопии [817, 818]. Ниже приводится чувствительность определения большинства металлов:

Элемент	Обнаруживаемый минимум, %	Элемент	Обнаруживаемый минимум, %
Ti	$2 \cdot 10^{-2}$	Sn	$2,5 \cdot 10^{-2}$
V	$7 \cdot 10^{-3}$	Sb	$5 \cdot 10^{-3}$
Zn	$7 \cdot 10^{-4}$	Gd	$2,5 \cdot 10^{-3}$
As	$2 \cdot 10^{-3}$	Pb	$7 \cdot 10^{-3}$
Br	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Th	$7 \cdot 10^{-3}$
Sr	$3 \cdot 10^{-3}$	U	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Zr	$3 \cdot 10^{-3}$		
Mo	$6 \cdot 10^{-3}$		

Возбудить и обнаружить спектры для элементов с порядковым номером меньше 20 и для элементов 50—62 трудно.

Достоинства рентгеноспектрального метода — отсутствие необходимости химического разложения проб, простота приготовления образцов, воспроизводимость результатов.

Люминесцентное определение гадолиния [819] заключается в приготовлении серии фосфоров на основе окисей бериллия с добавками  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и регистрации люминесценции в ультрафиолетовой области. Таким путем можно определить  $10^{-5}\%$  Gd с точностью 30—50%.

Методы определения примесей обсуждаются, кроме того, в трудах симпозиума по аналитической химии бериллия [820] и в обзорах Горюшиной [765, 422, стр. 79], Смита и Флоренса [388], Смита и Уитена [821], Роддена и Винчи [174].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Р. Стен. Сб. «Бериллий» (под ред. Д. Уайта и Дж. Берка). М., ИЛ, 1960, стр. 296.
2. А. В. Лапицкий, А. Н. Несмеянов. Сб. «Радиохимия» (под ред. В. И. Спицына). Изд. МГУ, 1952, стр. 250.
3. M. Nurmia, R. Fink. Phys. Rev. Letters, 1, 23 (1958); РЖХим., 1959, 26349.
4. J. Roy, M. Bresesti, J. Hawton. Canad. J. Phys., 38, 1428 (1960).
5. M. Udy, H. Shaw, F. Boulger. Nucleonics, 11, 52 (1953); Сб. «Бериллий», вып. 4. М., ИЛ, 1956, стр. 19.
6. J. Arnold, H. Al-Salih. Science, 121, 451 (1955).
7. A. J. Cruikshank, G. Couper, W. E. Grummit. Can. J. Chem., 34, 214 (1956).
8. J. R. Arnold. Science, 124, 584 (1956).
9. Н. Т. Поляков, Л. Е. Смирнов. Геохимия, № 11, 967 (1961).
10. Дж. Меррил, М. Хонда, Дж. Арнольд. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Избранные доклады иностранных ученых, т. 8. М., Атомиздат, 1959, стр. 508.
11. А. П. Виноградов. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
12. М. А. Эйгелес, И. Т. Левиуш. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 249.
13. А. А. Беус. Бериллий. Требования промышленности к качеству минерального сырья (справочник для геологов). М., Госгеолтехиздат, 1959.
14. Дж. Дарвин, Дж. Баддери. Бериллий. М., ИЛ, 1962, стр. 13.
15. М. Б. Рейфман. Бериллий. Области освоенного и возможного применения. М., ВИНТИ, 1959.
16. O. Ruppals, R. Boucher. Canad. J. Chem., 34, 949 (1956).
17. R. E. Tate, A. S. Coffinberry. Proc. Second United Nations Conf. of the Peaceful uses of Atomic Energy, 1958, p. 700; Цит. по [14].
18. Р. А. Беляев. Окись бериллия. М., Госатомиздат, 1962.
19. Г. Ф. Силина, Ю. И. Зарембо, Л. Э. Бертина. Бериллий. Химическая технология и металлургия. М., Атомиздат, 1960.
20. A. Kaufmann, P. Gordon, D. Lillie. Trans. Am. Soc. Met., 42, 485 (1950); Сб. «Бериллий», вып. 2. М., ИЛ, 1953, стр. 46.
21. В. М. Амоненко, В. Е. Иванов. Физика металлов и металловедение, 12, 865 (1961).
22. М. В. Смирнов, И. Я. Чукреев. ЖФХ, 32, 2165 (1958).
23. М. В. Смирнов, И. Я. Чукреев. ЖНХ, 4, 2536 (1959).
24. K. E. Heusler, Z. Elektrochem., 65, 192 (1961).
25. W. Munro, J. Williams. U. K. Atom. Energy. Auth., Rept., M/M 108 (1956).
26. S. Morana, G. Simons. J. Metals, 14, 571 (1962).
27. G. Barbaras, C. Dillard, A. Finholt, T. Martin, K. Wilzbach, H. Schlesinger. J. Am. Chem. Soc., 75, 4585 (1951).
28. E. Head, C. Holley, S. Rabideau. J. Am. Chem. Soc., 79, 3687 (1957).

29. P. Fricke, H. Hummel. *Z. anorg. allg. Chem.*, **178**, 400 (1929).
30. X. Бриттон. Водородные ионы. Л., ОНТИ, Химтеорет., 1936, стр. 297.
31. L. Moser, G. Singer. *Monatsh. Chem.*, **48**, 673 (1927).
32. F. Haber, G. Van Ordt. *Z. anorg. allg. Chem.*, **38**, 377 (1904).
33. Y. Hüttig, K. Toischer. *Z. anorg. allg. Chem.*, **190**, 364 (1930).
34. R. A. Gilbert, A. B. Garrett. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5501 (1956).
35. O. Glemser, E. Hartel. *Z. anorg. allg. Chem.*, **283**, 111 (1956).
36. A. Seitz, U. Rösler, K. Schubert. *Z. anorg. allg. Chem.*, **261**, 94 (1950).
37. Pechiney et Cie, пат. 788383 (1958); Цит по [14, стр. 22].
38. B. Bleyer, D. Kaufman. *Z. anorg. allg. Chem.*, **82**, 71 (1913).
39. P. Schindler, A. B. Garrett. *Helv. chim. acta*, **43**, 2176 (1960).
40. H. Remy, A. Kuhlman. *Z. anorg. allg. Chem.*, **65**, 161 (1924).
41. И. Коренман, Ф. Фрум, О. Цыганкова. *ЖОХ*, **26**, 1558 (1956).
42. И. И. Коваленко, И. О. Гейдерович. *ЖНХ*, **4**, 1974 (1959).
43. M. Prytz. *Z. anorg. allg. Chem.*, **180**, 355 (1929).
44. W. Heuklshoven, A. Winkel. *Z. anorg. allg. Chem.*, **213**, 1 (1933).
45. G. Mattok. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4835 (1954).
46. Л. П. Адамович, Г. С. Щупенко. *Укр. хим. ж.*, **25**, 155 (1959).
47. H. Kakihana, L. Sillen. *Acta Chem. Scand.*, **10**, 985 (1956).
48. M. Teysedre, P. Souchay. *Bull. Soc. chim. France*, **18**, 945 (1951).
49. P. Souchay. *Bull. Soc. chim. France*, **15**, 143 (1948).
50. J. Faucherre. *Bull. Soc. chim. France*, **21**, 253 (1954).
51. P. Wood. *J. Chem. Soc.*, **1910**, 878.
52. G. Charlot, R. Gaundin. *Les methodes d'analyse des reactions en solutions*. Paris, 1951, p. 312.
53. C. Duval. *Traite de micro-analyse mineral qualitative et quantitative*, **T. 1**. Paris, 1954.
54. G. Gottin. *Ing. Chem.*, **23**, 39 (1939); *C. A.*, **34**, 48 (1940).
55. M. Seguin, L. Gramme. *Bull. Soc. chim. France*, **17**, 375 (1950).
56. A. В. Новоселова. *ЖОХ*, **16**, 509 (1946).
57. И. В. Тананаев, Е. П. Щеглова. *ЖАХ*, **12**, 671 (1957).
58. P. Marraу, R. Thackray. *U. K. Atom. Energ. Auth., AERE N M/R 1410* (1954).
59. T. Dupuis. *Mikrochem. acta*, **35**, 477 (1950).
60. J. Quirk, N. Mosley, W. Duckworth. *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 417 (1957).
61. D. Livey, J. Williams. *Progress in Nuclear Energy*, Ser. V, vol. 3. Pergamon Press, 1961, p. 140.
62. C. Duval. *Analyt. chim. acta*, **2**, 53 (1948).
63. H. Fischer. *Wiss. Veroffentl. Siemens. Konzern*, **8** (1), 9 (1929).
64. I. Norton, W. Griffiths, V. Wilmarth. *Proc. of the Second Conf. of Peaceful Uses of Atomic Energy*. U. N., Geneva, **5**, 345 (1958).
65. H. Remy. *Z. Elektrochem.*, **31**, 93 (1925).
66. F. Norton. *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 242 (1947).
67. N. Erway, R. Seifert. *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 83 (1951).
68. P. Duwez, F. Odell, J. Taylor. *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 1 (1949).
69. L. Grossweiner, K. Seifert. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2701 (1952).
70. П. П. Будников, А. А. Звягильский. *Огнеупоры*, **11**, 525 (1961).
71. A. Jilek, J. Kota. *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **2**, 571 (1930).
72. A. Jilek, J. Kota. *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **3**, 336 (1931).
73. С. Д. Шаргородский, О. И. Шор. *Укр. хим. ж.*, **20**, 357 (1954).
74. S. Mizumi, T. Taketatsu. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 876 (1959).
75. T. Pirtea. *Rev. chim.*, **7**, 427 (1956).
76. A. Sen-Gupta. *Sci. and Cult.*, **25**, 426 (1960); *РЖХим.*, **1960**, 84169.
77. A. В. Виноградов, Р. М. Апирина, Е. П. Черственкова. *ЖНХ*, **8**, 2062 (1963).
- 77a. R. Monk, K. Exelby. *Talanta*, **11**, 1633 (1964).
- 77b. A. Sen-Gupta. *J. Ind Chem. Soc.*, **41**, 707 (1964).

78. В. Влеуер, В. Мюллер. *Z. anorg. allg. Chem.*, **79**, 269 (1913).
79. И. П. Алимарин, И. М. Гибало. *Зав. лаб.*, **23**, 412 (1957).
80. Б. В. Волков, А. Н. Несмеянов. Сб. «Радиохимия» (под ред. В. И. Спицына). Изд. МГУ, 1952, стр. 99.
81. В. Г. Чухланцев, К. В. Алямовская. *Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. технол.*, **4**, 359 (1961).
82. V. Surr. *Z. anorg. allg. Chem.*, **76**, 173 (1929).
83. K. Airaldi. *Ann. Chim. (Rome)*, **41**, 478 (1951).
84. И. А. Черников, В. Г. Горюшина. Сборник научных трудов Гиредмета, т. 2. М., 1959, стр. 97.
85. В. К. Золотухин. *Доповіди та доповідомлення Львівск. ун-та*, **6**, 134 (1955).
86. A. Boulle, A. Sallier-Dupin. *Compt. rend.*, **254**, 122 (1962); *РЖХим.*, **1962**, 16B13.
87. C. Goria. *Atti acad. Sci. Torino, Classe Sci. fis-mat nat.*, **92**, 96 (1957); *C. A.*, **54**, 9426 (1960).
88. L. Erdey, G. Liptay, S. Gal, F. Paulik. *Period. polytechn. Chem. Eng.*, **5**, 209 (1961).
89. A. Boulle, D. Sallier-Dupin. *Compt. rend.*, **253**, 2984 (1961).
- 89a. P. Silber, S. Jaulmes. *Compt. rend.*, **254**, 4034 (1962).
90. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 26. Berlin, Verlag Chemie, GMBH, 1930, S. 166.
91. R. Pietsch. *Mikrochim. acta*, **1960**, 539.
92. R. Pietsch. *Mikrochim. acta*, **1959**, 854.
93. А. И. Портнов. *ЖОХ*, **18**, 594 (1948).
94. R. Pietsch. *Mikrochim. acta*, **1957**, 161.
- 94a. R. Pietsch, P. Ludwig. *Mikrochim. acta*, **1963**, 1027.
95. А. И. Портнов, В. А. Гризо, А. М. Закин. *Зав. лаб.*, **19**, 660 (1953).
96. G. Marshall. *J. Chim. Phys.*, **22**, 516 (1925).
97. П. Зильбер. Сб. «Бериллий». М., ИЛ, 1953, стр. 54.
98. И. И. Босик, А. В. Новоселова, Ю. И. Симанов. *ЖНХ*, **6**, 2563 (1961).
99. H. Willard, R. Fowler. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 496 (1932).
100. Uonaha. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc.*, **76**, 359 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 19462.
101. M. Seshadri, R. Mallikarjunan. *J. Ind. Inst. Sci.*, **AB41**, B7-B13 (1959); *РЖХим.*, **1960**, 4566.
102. F. Kraus, H. Gerlach. *Z. anorg. allg. Chem.*, **140**, 70 (1924).
103. A. Campbell, A. Sukava, J. Коор. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2831 (1951).
104. А. В. Новоселова, М. Е. Левина. *ЖОХ*, **14**, 385 (1944).
- 104a. J. Năray-Szăbo, A. Kalman. *Acta Chim. Acad. Scint. hung.*, **34**, 203 (1962).
105. H. Britton. *J. Chem. Soc.*, **119**, 1967 (1921).
106. M. Prytz. *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 281 (1928).
107. C. Haldar. *J. Indian Chem. Soc.*, **25**, 439 (1948).
108. C. Parson, W. Robinson, C. Fuller. *J. Phys. Chem.*, **11**, 651 (1907).
109. S. Bennett, W. Biermann. *Canad. J. Chem.*, **40**, 73 (1962).
110. I. Feldman, J. Navill. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2337 (1952).
111. Т. А. Белявская, И. Ф. Колосова. *Вестн. МГУ, сер. хим.*, № 5, 55 (1962).
- 111a. L. Szego, R. Temple. *Austr. J. Chem.*, **15**, 559 (1962).
112. H. Raymond, W. Garrison, J. Hamilton. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1685 (1950).
113. K. Schweitzer, J. Nehls. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6354 (1953).
114. G. A. Sieverts, W. Petzold. *Z. anorg. allg. Chem.*, **212**, 49, 233 (1933).
115. А. В. Новоселова, И. Ф. Нагорская. *ЖОХ*, **5**, 1002 (1935).
116. G. Vuillard, I. Rosso. *Compt. rend. Acad. Sci.*, **255**, 521 (1962).
117. А. В. Новоселова. *ЖОХ*, **21**, 412 (1951).

118. C. Addison, A. Walker. Proc. Chem. Soc., 1961, 242.
119. И. Ф. Колосова, Т. А. Белявская. Вестн. МГУ, сер. хим., № 1, 52 (1963).
120. И. В. Тананаев, Э. И. Дейчман. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 144 (1949).
121. Ш. Т. Талипов, В. С. Подгорнова, Г. Н. Зинина. Узб. хим. ж., № 4, 11 (1961).
122. В. Ш. Спицын, Н. З. Шостак. Химия редких элементов, 2, 85, 93 (1955).
123. А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. ЖНХ, 3, 2213 (1958).
124. А. С. Беренгард, М. Т. Глушкова. Сборник научных трудов Гиредмета, I. М., 1959, стр. 60.
125. Л. Н. Рябчиков, Г. Ф. Тихинский. Физ. мет. и металловед., 10 635 (1960).
- 125a. O. Ralf, W. Fischer. Z. anorg. allg. Chem., 211, 3491 (1963).
126. В. Н. Лейкина, А. В. Новоселова. ЖОХ, 7, 241 (1937).
127. А. В. Новоселова, И. Г. Сосновская. ЖОХ, 21, 813 (1951).
128. А. В. Новоселова, А. С. Пашинкин, К. Н. Семенов. Вестн. МГУ, сер. естеств. мат. 10, 49 (1955).
129. В. П. Блидин. Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 400 (1954).
130. M. Prytz. Z. anorg. allg. Chem., 197, 111 (1931).
131. W. Levy, J. Perrotey. Compt. rend. Acad. Sci., 254, 1803 (1962).
132. R. M. Diamond. J. Am. Chem. Soc., 77, 2978 (1955).
133. Н. Оhtaki, K. Jamasaki. Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 6 (1958).
134. К. Краус, F. Nelson, G. Smith. J. Chem. Phys., 58, 11 (1954).
135. G. Wood, A. Brenner. J. Elektrochem. Soc., 104, 29 (1957).
136. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. ЖНХ, 4, 1215 (1959).
137. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. ЖНХ, 4, 2410 (1959).
138. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. ЖНХ, 5, 1705 (1960).
139. R. Fricke, L. Havestadt. Z. anorg. allg. Chem., 170, 25 (1928).
140. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. ЖНХ, 5, 117 (1960).
141. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. ЖНХ, 7, 113 (1962).
142. J. Miliotis, A. Galinos, J. Tsangaris. Bull. Soc. chim. France, 1961, 1413; РЖХим., 1962, 12В47.
143. S. Prasad, K. P. Srivastava. J. Ind. Chem. Soc., 34, 317 (1957); 35, 653, 793 (1958).
144. А. С. Песис. ЖНХ, 6, 1004 (1961).
145. G. E. Coates, J. Green. Proc. Chem. Soc., Oktober, 376 (1961).
146. О. Н. Кувуркин, О. Н. Бреусов, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. ЖФХ, 34, 343 (1960).
147. К. Н. Семенов, Т. Н. Наумова. ЖСХ, 4, 67 (1963).
148. Д. Ф. Киркина, А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов. ДАН СССР, 107, 837 (1956).
149. А. В. Новоселова, О. Н. Бреусов, Д. Ф. Киркина, Ю. П. Симанов. ЖНХ, 1, 2670 (1956).
150. D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn. J. Am. Chem. Soc., 33, 85 (1950).
151. R. H. Lippel, H. N. Haendler. J. Phys. Coll. Chem., 52, 819 (1948).
152. И. В. Тананаев, Э. И. Дейчман. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 591 (1947).
153. А. К. Сен-Гурта. J. Ind. Chem. Soc., 37, 291, 473 (1960).
154. И. В. Тананаев, Е. П. Щеглова. ЖНХ, 6, 1219 (1961).
155. Е. П. Щеглова. Диссертация, ИОНХ, 1959.
156. К. Е. Клейнер. ЖОХ, 21, 18 (1951).
157. А. К. Бабко, Л. Г. Шимадина. ЖНХ, 4, 1060 (1959).
158. И. В. Тананаев, А. Д. Виноградова. ЖНХ, 5, 321 (1960).

159. F. Feigl, A. Schaeffer. *Analyt. Chem.*, **23**, 351 (1951).
160. А. В. Новоселова, М. Я. Аверкова. *ЖОХ*, **9**, 1063 (1939).
161. Л. Р. Бацанова, А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов. *ЖНХ*, **1**, 2638 (1956).
162. О. И. Воробьева, А. В. Новоселова. *ЖНХ*, **1**, 516 (1956).
163. А. В. Новоселова, Н. С. Тамм, О. И. Воробьева. *Химия редких элементов*, АН СССР, **2**, 3 (1955).
164. Н. С. Тамм, А. В. Новоселова. *ЖНХ*, **2**, 1428 (1957).
165. Н. С. Тамм. Диссертация МГУ, 1949.
166. Л. М. Михеева, А. В. Новоселова, Р. Биктимиров. *ЖНХ*, **1**, 499 (1956).
167. R. Dutta, A. Sen-Gupta. *J. Ind. Chem. Soc.*, **33**, 146 (1956).
168. A. Ghosh, A. Ray. *Analyt. chim. acta*, **14**, 112 (1956).
169. А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов. *Уч. зап. МГУ*, **174**, 7 (1955).
170. А. В. Новоселова. *Усп. хим.*, **28**, 33 (1959).
171. И. В. Тананаев, Ш. Галипов. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 2, 547 (1938).
172. T. Sawaya. *Technol. Repts. Tohoku Univ.*, **16**, 17 (1951); **17**, 43 (1953).
173. В. К. Золотухин. *ЖАХ*, **6**, 246 (1951).
174. П. Родден, Ф. Винчи. *Сб. «Бериллий»* (под ред. Дж. Уайта и Дж. Берка). М., ИЛ, 1960, стр. 572.
175. Э. Н. Дейчман. *ЖАХ*, **18**, 903 (1963).
176. И. В. Тананаев, А. В. Виноградова. *ЖАХ*, **14**, 487 (1959).
177. П. Н. Палей, З. К. Каралова. *ЖАХ*, **17**, 528 (1962).
178. H. Fischer. *Z. anal. Chem.*, **73**, 54 (1928).
179. В. К. Золотухин. *ЖАХ*, **11**, 508 (1956).
180. Е. П. Ожигов, Т. И. Ведерникова. *ЖАХ*, **11**, 111 (1956).
181. G. Schwarzenbach, E. Felder. *Helv. chim. acta*, **27**, 1044 (1944).
182. E. Abrahamczik. *Z. anal. Chem.*, **129**, 27 (1949).
183. A. Combes. *Compt. rend. Acad. Sci.*, **119**, 1221 (1894).
184. E. Berg, J. T. Truemper. *J. Phys. Chem.*, **64**, 487 (1960).
185. J. Steinbach, H. Freiser. *Analyt. Chem.*, **25**, 881 (1953).
- 185a. R. Green, P. Alexander. *J. Phys. Chem.*, **67**, 905 (1963).
186. L. Uitert, W. Ferneluis, B. Douglas. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2736 (1953).
187. A. Krishen, H. Freiser. *Analyt. Chem.*, **31**, 923 (1959).
188. J. Adam, E. Booth, J. Strickland. *Analyt. chim. acta*, **6**, 462 (1952).
189. T. Watanabe, T. Saito. *Nature*, **163**, 225 (1949).
190. К. Н. Семенов, Ю. П. Симанов, А. Н. Новоселова. *Вестн. МГУ, сер. хим.*, № 2, 61 (1954).
191. H. Hardt, H. Hendus. *Z. anorg. allg. Chem.*, **270**, 298 (1952).
192. A. Kling, E. Gelin. *Bull. Soc. chim. France*, **4**, 205 (1914).
193. M. Ishibashi, K. Motojima. *J. Chem. Soc. Japan*, **72**, 100 (1951).
194. J. Besson, H. Hardt. *Bull. Soc. chim. France*, **5**, 417 (1952).
195. Дж. Хюттер, Л. Пеньяр. *Материалы 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (докл. 346)*, т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 705.
196. А. В. Новоселова, К. Н. Семенов, Н. Н. Красовская. *ЖНХ*, **1**, 696 (1956).
197. А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. *ЖНХ*, **2**, 1374, 2067 (1957).
198. А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. *ЖНХ*, **3**, 1599, 2806 (1958).
199. А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов. *ДАН СССР*, **122**, 397 (1958); **125**, 557 (1959).
200. J. Besson, H. Hardt. *Z. anorg. allg. Chem.*, **277**, 148 (1954).
201. К. Н. Семенов. *Вестн. МГУ*, № 5, 151 (1958).
202. N. Sidgwick, N. Lewis. *J. Chem. Soc.*, **129**, 1287, 2538 (1926).

203. С. Б. Блешинский, В. Ф. Абрамова, И. Г. Дружинин, Л. Р. Вилнер, В. Т. Сургай. Химия бериллия. Фрунзе, Изд-во АН Кирг.ССР, 1955, стр. 135.
204. J. Merril, M. Honda, J. Arnold. *Analyt. Chem.*, **32**, 1420 (1960).
- 204a. H. Bruin, D. Karaitis, R. Temple. *Austr. J. Chem.*, **15**, 457 (1962).
205. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 148.
206. С. Б. Блешинский, В. Ф. Абрамова. Сб. «Применение меченых атомов в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 37.
207. A. Sen-Gupta. *J. Ind. Chem. Soc.*, **37**, 547 (1960).
- 207a. L. Kolditz, K. Bauer. *Z. anorg. allg. Chem.*, **325**, 196 (1963).
208. D. Graddon. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 308 (1956).
209. R. Cooperstein, G. Anderson. Пат. США 2974012 (1961); РЖХим., 1962, 6К29.
- 209a. И. В. Тананаев, Е. П. Щеглова. ЖНХ, **2**, 1365 (1957).
- 209b. P. Ratnaik, S. Rani. *J. Indian. Chem. Soc.*, **38**, 233 (1961).
210. В. К. Золотухин, О. И. Пасечник. Укр. хим. ж., **29**, 335 (1963).
- 210a. Т. А. Белявская, И. Ф. Колосова. ЖНХ, **10**, 441 (1965).
- 210b. В. К. Золотухин. Доповіді та доповідомлення Львівск. ун-т, вып. 7, 209 (1957).
211. D. Fromm, A. Oer. *Mikrochim. acta*, **1960**, 235.
212. G. Goldstein. *Analyt. Chem.*, **35**, 1620 (1963).
213. C. Sill, C. Willis. *Analyt. Chem.*, **31**, 598 (1959).
214. Г. Г. Каранович. ЖАХ, **11**, 400 (1956).
215. Н. И. Блок. Качественный химический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
216. А. Нойес, В. Брей. Качественный анализ редких элементов. М., ОНТИ, 1936.
217. Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро. Курс химического качественного анализа. М., Госхимиздат, 1960.
218. H. Holness, U. Lawrence. *Analyst*, **78**, 356 (1953).
219. A. Benedetti-Pichler, N. Spikes. *Mikrochemie*, **1936**, 36.
220. Качественный химический анализ (под ред. В. Л. Золотавина). Свердловск, изд. УПИ, 1962.
- 220a. J. Arribas, B. Alvares. *Inform. quim. Analit.*, **17**, 145 (1963); РЖХим., 1964, 19Г1.
221. Т. А. Соболева. Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. техн., **4**, 364 (1961).
222. К. М. Ольшанова, К. В. Чмутов. ЖАХ, **13**, 162 (1958).
223. К. М. Ольшанова. Труды Комиссии по аналит. химии, **6**, 277 (1955).
224. F. Burstall. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 516.
225. Г. Д. Елисеева. Труды Комиссии по аналит. химии, **6**, 439 (1955); Автореферат диссертации, 1955.
226. E. Blasius, W. Götting. *Z. anorg. allg. Chem.*, **162**, 423 (1958).
227. W. Fresenius, J. Jander. *Handbuch der analytischen Chemie*. Bd. 2. Berlin. 1955, S. 2.
228. В. И. Кузнецов. ЖАХ, **10**, 276 (1955).
229. E. Bishop, A. Crawford. *Analyst*, **74**, 364 (1949).
230. W. Fischer, J. Wernet. *Angew. Chem.*, **A60**, 729 (1948).
231. G. Rienacker. *Z. analyt. Chem.*, **88**, 29 (1932).
232. В. А. Назаренко. Зав. лаб., **4**, 296 (1935).
233. G. Venturello. *C. A.*, **406**, 1414 (1946).
234. Л. П. Адамович. Уч. зап. ХГУ, т. 37; Труды Ин-та химии ХГУ, **8**, 9 (1951).
235. A. S. Komaronsky, I. M. Korenman. *Z. anal. Chem.*, **94**, 247 (1933).
236. A. K. Mukherje, A. Dey. *Z. anal. Chem.*, **155**, 417 (1957).
237. F. Feigl. *Qual. Analyse mit Hilfe von Tüpfenreaktionen*, 3 Aufl. Leipzig, 1938, S. 249.

238. Е. И. Никитина. Зав. лаб., **13**, 923 (1947).
239. J. Dubsky, E. Krametz. *Microchem.*, **20**, 57 (1936).
240. A. Underwood, W. Neuman. *Analyt. Chem.*, **21**, 1348 (1949).
241. A. Underwood, T. Toribara, W. Neuman. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5597 (1950).
242. Г. Г. Каранович. Тр. Всес. ин-та хим. реактивов, вып. 21, 43 (1956).
243. И. С. Мустафин, Л. М. Кульберг. *Укр. хим. ж.*, **19**, 421 (1953).
244. Е. С. Пржевальский, Т. А. Белявская, А. П. Головина. *Вестн. МГУ*, № 1, 191 (1956).
245. F. Hyslop, E. Palmes, W. Alford, A. Monaco, L. Fairchall. *Natl. Inst. Health Bull.*, **181**, 49 (1943).
246. M. Cucci, W. Neuman, B. Mulryan. *Analyt. Chem.*, **21**, 1358 (1949).
247. E. Owens, H. Guy, H. Yoe. *Talanta*, **8**, 505 (1961).
248. C. White, C. Lowe. *Ind. Chem. Anal.*, **13**, 809 (1941).
249. Л. О. Матвеев, И. С. Мустафин. Труды Комиссии по аналит. химии, **11**, 217 (1960).
250. E. Owens, J. Yoe. *Analyt. Chem.*, **32**, 1345 (1960).
251. A. Majumdar, C. Savariar. *Z. analyt. Chem.*, **176**, 170 (1960).
252. Л. П. Адамович. Уч. зап. ХГУ, т. 95; Тр. Ин-та химии ХГУ, **18**, 143 (1957).
253. А. С. Комаровский, Н. С. Полуэктов. *ЖПХ*, **7**, 839 (1934).
254. F. Kulcsar. *Chem. Analyst*, **34**, 28, 39 (1945).
255. F. Kulcsar. *Eng. Mining J.*, **144**, 103 (1943).
256. G. Osborn, W. Stross. *Metallurgia*, **30**, 3 (1944).
257. W. Stross, G. Osborn. *J. Soc. Chem. Ind.*, **63**, 249 (1944).
258. F. Vinci. *Analyt. Chem.*, **25**, 1580 (1953).
259. Л. П. Адамович. Уч. зап. ХГУ, т. 54; Труды Ин-та химии ХГУ, **12**, 197 (1954).
260. I. White, A. Meyer, D. Manning. *Analyt. Chem.*, **28**, 956 (1956).
261. J. Pollock. *Analyst*, **81**, 45 (1956).
262. S. Covington, M. Mills. *Analyt. Chem.*, **28**, 1728 (1956).
263. А. Лукин, И. Б. Заварихина. *ЖАХ*, **11**, 393 (1956).
264. К. Кунита, С. Сибата. *Rept. Govt. Ind. Res. Inst. Nagoya*, **12**, 344 (1963); *РЖХим.*, **1964**, 5Г101.
265. Б. С. Цывина, Н. Н. Давидович. Зав. лаб., **23**, 280 (1957).
266. А. Ф. Кутейников. Зав. лаб., **24**, 1050 (1958).
267. Sh. Shibata, F. Tekeuchi, T. Matsumae. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 888 (1958).
268. В. И. Кузнецов. *ДАН СССР*, **31**, 895 (1941).
269. Л. П. Адамович, Р. С. Диденко. Уч. зап. ХГУ, т. 54; Тр. Ин-та химии ХГУ, **12**, 189, 195 (1954).
270. V. Athavale, C. Radmanabha, M. Tillu, G. Vaidya. *Analyt. chim. acta*, **24**, 263 (1961).
271. Л. П. Адамович, А. П. Мирная. Сб. «Современные методы анализа в металлургии». Металлургиздат, 1955, стр. 172.
272. Л. П. Адамович, Б. В. Юцис. *Укр. хим. ж.*, **22**, 523 (1956).
273. Л. П. Адамович, Б. В. Юцис. *Укр. хим. ж.*, **23**, 784 (1957).
274. С. И. Барская. Сборник инструкций по методам химического анализа алюминиевых и магниевых сплавов. М., Оборонгиз, 1954.
275. Ф. С. Фрум, Г. И. Шилов. Тр. по химии и хим. технол. (Горький), вып. 2, 405 (1958).
276. Л. П. Калининко, И. П. Страхов, И. И. Калининко. Зав. лаб., **24**, 22 (1958).
277. П. И. Васильев. Сборник научно-технической информации Министерства геологии и охраны недр, № 1, 131 (1951).
278. В. И. Кузнецов, Л. И. Большакова, Фан Мин-э. *ЖАХ*, **18**, 160 (1963).
- 278а. A. Majumdar, A. Chatterjee. *Z. anal. Chem.*, **202**, 323 (1964).

279. В. И. Кузнецов. Усп. хим., **21**, 175 (1952); ДАН СССР, **50**, 233 (1945); ЖОХ, **20**, 807, 817 (1950); ЖАХ, **12**, 606 (1957).
280. N. Raju, K. Neelakantam. Current Sci., **29**, 52 (1960); РЖХим., **1960**, 80739.
281. Т. Акијата, К. Фуџу. Bull. Kyoto, Coll. Pharm., No 2, 10 (1954); С. А., **50**, 4715 (1956).
282. I. Yoe, W. Hill. J. Am. Chem. Soc., **49**, 2395 (1927).
283. А. Микхерје, А. Дег. Chim. analyt., **40**, 299 (1958); Z. phys. Chem., **210**, 114 (1959).
284. G. Kosel, W. Neuman. Analyt. Chem., **22**, 936 (1950).
285. С. Лусе, М. Сэмпбелл. Analyt. Chem., **24**, 1056 (1952).
286. Л. С. Сердюк, Г. П. Федорова. Укр. хим. ж., **24**, 384 (1958).
287. Y. Tsuchiya. Bunseki Kagaku, **9**, 934 (1960); С. А., **56**, 14912 (1962); РЖХим., **1961**, 15Д46.
288. Л. П. Адамович, И. И. Тимофеева, Б. В. Юцис. ЖОХ, **30**, 1325 (1960).
289. Л. П. Адамович, Б. В. Юцис. Зав. лаб., **28**, 920 (1962).
290. Б. С. Цывина, М. Б. Огарева. Зав. лаб., **28**, 917 (1962).
291. R. Crawley. Analyt. chim. acta, **22**, 413 (1960).
292. Хэ Чжун-нань. Хуасюэ Тунбао, № 6, 52 (1960); РЖХим., **1961**, 3Д51.
- 292а. Э. А. Морген, Е. А. Анисимов. Научные труды Иркутского н.-и. ин-та ред. мет., вып. 11, 61 (1963).
293. M. Theis. Z. anal. Chem., **144**, 192 (1955).
294. J. Wood. Microchim. acta, **1955**, 11; Z. anal. Chem., **150**, 219 (1956).
295. L. Silverman, M. Shideler. Analyt. Chem., **31**, 152 (1959).
- 295а. S. Srivastava, A. Dey. J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 217 (1963).
- 295б. P. Rakalns. Austr. Atom. Energ. Comm., Rept. AAE-D/TM-175 (1963); Analyt. Abstr., **11**, 502 (1964). Anal. chim. acta., **31**, 576 (1964).
296. S. Sinha, A. Dey. J. Ind. Chem. Soc., **39**, 469 (1962).
297. И. С. Мустафин, Л. О. Матвеев. Зав. лаб., **24**, 259 (1958).
298. Л. П. Адамович, О. В. Моргуль-Мешкова, Б. В. Юцис. ЖАХ, **17**, 678 (1962).
- 298а. Л. О. Матвеев, М. З. Ямпольский, И. С. Мустафин. Передовые методы технологии и контроля производства, Ростовский ун-т, 1964, стр. 182.
299. C. Wood, H. Isherwood. Metallurgia, **39**, 321 (1949).
300. U. Hill. Analyt. Chem., **30**, 521 (1958).
301. S. Umemoto. Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 845 (1956).
302. M. Tabushi. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **36** (6), 156 (1958); Analyt. Abstr., **6**, 2874 (1959).
303. Y. Katsube, K. Uesugi, J. Yoe. Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 72 (1961).
304. Л. М. Кульберг, Л. М. Молот. Укр. хим. ж., **21**, 256 (1955).
305. N. Aldridge, K. Liddell. Analyst, **73**, 607 (1948).
306. Л. П. Адамович, А. П. Мирная, А. В. Старченко. ЖАХ, **18**, 420 (1963).
- 306а. H. Bruin, J. Fardy, R. Temple. Austr. J. Chem., **16**, 376 (1963).
307. Л. П. Адамович, Т. У. Кравченко. Зав. лаб., **23**, 416 (1957).
308. С. Banks, R. Singh. J. Am. Chem. Soc., **81**, 6159 (1959).
309. H. Meek, Ch. Banks. J. Am. Chem. Soc., **73**, 4108 (1951).
- 309а. А. И. Черкесов, Т. С. Жигалкина. Труды Астрах. технол. ин-га рыбной пром. и хоз-ва, **8**, 25 (1962); РЖХим., **1963**, 20Г9.
310. J. Kolthoff. J. Am. Chem. Soc., **50**, 393 (1928).
311. Е. С. Пржевальский, Л. Моисеева. Вестник МГУ, № 1, 203 (1959).
312. J. Bose, K. Srinivasulu, Bh. Rao. Z. anal. Chem., **162**, 93 (1958).
313. И. М. Коренман, И. А. Гришин. Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 2, 383 (1958).

- 313а. В. С. Ефимычев. Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 1, 126 (1962).
- 313б. И. М. Коренман, В. С. Ефимычев. Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 2, 323 (1961).
- 313в. И. М. Коренман, Ф. Р. Шеянова, В. С. Ефимычев, В. В. Бородин. Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». Ростовск. ун-т, 1964, стр. 168.
314. H. Zermatten. Proc. Acad. Sci., Amsterdam, **36**, 899 (1933).
315. H. Goto. J. Chem. Soc. Japan, **59**, 625 (1938); **60**, 937 (1939); Science Rept. Tohoku Univ., first ser., **29**, 204 (1940); C. A., **35**, 1720 (1946).
316. E. Sandell. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 674, 762 (1940).
317. E. Sandell. Analyt. chim. acta, **3**, 89 (1949).
318. G. Venturello. Ricerka Sci., **13**, 726 (1942).
319. E. Bishop. Analyt. chim. acta, **4**, 6 (1950).
320. V. Patrovsky. Chem. listy, **47**, 676 (1953).
321. J. Bril, E. Pruvot. Mikrochim. acta, **1960**, 577.
- 321а. J. Minczewski, W. Rutkovski. Chem. Analit. (Polska), **7**, 1107 (1962); РЖХим., **1963**, 13160.
322. C. Sill, P. Willis, J. Flygare, I. Kenneth. Analyt. Chem., **33**, 1671 (1961).
323. J. Michal. Coll. Czechosl. Chem. Comm., **21**, 576 (1956).
324. И. П. Алимарин, А. П. Головина, А. Ф. Кутейников, И. Ф. Степанова. Вестн. МГУ, сер. физ.-мат., вып. 2, 203 (1958).
325. И. М. Коренман, Ф. Р. Шеянова, З. Ф. Щербак ова. Труды по хим. и хим. технол. (Горький), вып. 2, 303 (1960).
326. А. И. Черкесов, З. Л. Жигалкина. Зав. лаб., **27**, 658 (1961).
- 326а. G. Kirkbright, T. West, G. Woodward. Anal. Chem., **37**, 137 (1965).
327. Y. Kakita, H. Goto. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **80**, 1448 (1959); РЖХим., **1960**, 69107; Analyt. Abstr., **7**, 4109 (1960).
328. A. Bhattacharya, G. Rao. Curr. Sci., **28**, 241 (1959).
329. M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Nishikava. J. Chem. Soc. Japan, **78**, 1143 (1957); РЖХим., **1958**, 49978.
330. K. Motojima. Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 28, 71, 75 (1956).
331. K. Motojima, H. Hashitani. Japan Analyst., **9**, 151 (1960); Z. anal. Chem., **178**, 50 (1960).
332. K. Motojima. Proc. of the Second U.-N. Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, vol. 28, 1958, pp. 667, 1325.
- 332а. Л. П. Адамович, Б. В. Юдис. Уч. зап. ХГУ, т. 133; Труды хим. ф-та и Ин-та химии ХГУ, **19**, 135 (1963).
333. Z. Holzbecher. Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 59, 193 (1955).
334. P. Mohilner. Analyt. Chem., **35**, 1103 (1963).
335. W. Herrman, R. Geyer. Mikrochim. et Innoanal. Acta, Hf. 3, 495 (1963).
336. J. Tsubaki, Shigeo Hara. Japan Analyst, **4**, 563 (1955); C. A., **50**, 16533 (1956).
337. P. Wenger, R. Duckert. Helv. chim. acta, **28**, 925 (1945).
338. R. Cool. Chemist-Analyst., **48**, 7 (1959).
339. И. М. Коренман. Микрорентгенография. М., Госхимиздат, 1955, стр. 149, 154.
340. H. Booth, S. Frary. J. Phys. Chem., **36**, 264 (1932).
341. G. Deniges. Compt. Rend., **225**, 474 (1947).
342. J. Van Ligten, W. Cool. Analyt. chim. acta, **29**, 89 (1963).
343. С. И. Гусев, В. И. Кумов, З. А. Битовт. ЖАХ, **15**, 746 (1960).
344. G. Kramer. Z. anal. Chem., **111**, 169 (1937).
345. E. Stumpf. Z. anal. Chem., **123**, 1 (1941).
346. B. Bleyer, K. Boshart. Z. anal. Chem., **51**, 748 (1912).
347. Ch. Parsons, S. Barnes. Z. anal. Chem., **46**, 292 (1907).
348. T. Dupuis. Compt. rend. Acad. Sci., **230**, 957 (1950).

349. T. Akiyama. Japan Analyst, 2, 13, 354, 355, 358, 460, 462, 463 (1953); РЖХим., 1957, 12046.
350. M. Frommes. Z. anal. Chem., 93, 287, 295 (1933).
351. P. Ray, A. Chattopadhyay. Z. anorg. allg. Chem., 169, 99 (1928).
352. P. Ray. Z. anal. Chem., 86, 13 (1931).
353. A. Akiyama. J. Pharm. Soc. Japan, 56, 893 (1936); Japan Analyst, 2 116 (1953); РЖХим., 1957, 12046.
354. Э. А. Остроумов, В. И. Иванов-Эмин. Зав. лаб., 11, 386 (1945).
355. Э. А. Остроумов. Применение органических оснований в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
356. T. Akiyama. J. Pharm. Soc. Japan, 60, 309 (1940); С. А., 34, 7206 (1940); T. Welcher. Organic Anal. Reagents, N. Y., 1948, p. 379.
357. R. Fresenius, G. Jander. Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. IIa, 1940, S. 5.
358. T. Akiyama. Japan Analyst, 1, 133 (1952).
- 358a. T. Akiyama. Japan Analyst, 3, 410, 467 (1954); 4, 417 (1955); РЖХим., 1957, 12047.
359. T. Pirtea, G. Michal. Z. anal. Chem., 159, 205 (1958).
360. T. Pirtea, V. Constantinescu. Z. anal. Chem., 165, 183 (1959).
- 360a. T. Prasad, M. Sastri. Current Sci., 32, 67 (1963); РЖХим., 1964, 13Г66.
361. R. Pribil. Chem. listy, 45, 85 (1951).
362. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960, стр. 109.
363. P. Brewer. Analyst, 77, 539 (1952).
- 363a. E. Hunt, J. Martin. U. K. Atom. Energ. Auth., PG 171(S) (1961).
364. A. Jilek, J. Kota. Coll. Czech. Chem. Comm., 4, 97 (1932).
365. А. В. Виноградов, Р. И. Апирина. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 99.
366. Е. С. Пржевальский, Л. М. Моисеева. ЖАХ, 15, 117 (1960).
- 366a. Лю Шао-лин, Инь Тянь-чжен. Acta chim. Sinica, 28, 20 (1962); РЖХим., 1963, 22Г39.
367. J. Das, S. Vanerjee. Z. anal. Chem. 184, 110 (1961).
- 367a. E. Uhlemann, R. Fritzsche. Z. anorg. allg. Chem., 327, 179 (1964).
368. С. И. Гусев, В. И. Кумов, Е. В. Соколова. ЖАХ, 12, 55 (1957).
369. J. Das, S. Vanerjee. Z. anal. Chem., 189, 183 (1962).
370. J. Das, S. Shome. Analyt. chim. acta, 24, 37 (1961).
371. K. Motojima. J. Chem. Soc. Japan, 77, 95 (1956); С. А., 51, 14424 (1957); РЖХим., 1957, 1217.
372. J. Dema. Revista Chim., 11, 485 (1960).
- 372a. Э. А. Остроумов, И. И. Волков. ЖАХ, 18, 1452 (1963).
373. И. П. Алимарин, Ф. П. Судаков, Б. Г. Головкин. Усп. хим., 31, 989 (1962).
374. В. Vock, F. Umland. Angew. Chem., 67, 420 (1955).
375. В. Влевер, А. Моорманн. Z. anal. Chem., 51, 360 (1912).
376. H. Britton. J. Chem. Soc., 127, 2110 (1925); 129, 425 (1927).
377. В. И. Звенигородская, А. А. Гайгерова. Z. anal. Chem., 97, 327 (1934).
378. И. А. Черников, Е. И. Гульдина. Зав. лаб., 4, 487 (1935).
379. V. Glassman. Ber., 39, 3368 (1906).
380. В. Н. Иванов. ЖРФХО, 46, 419 (1914); Z. anal. Chem., 71, 369 (1927).
381. V. Evans. Analyst, 60, 291 (1935).
382. Б. Сусеела. ЖАХ, 10, 286 (1955).
383. А. В. Новоселова, О. И. Воробьева. ЖОХ, 10, 360 (1937).
384. В. К. Золотухин. Труды Комиссии по аналит. химии, 5, 224 (1954).
385. Л. П. Калининко, И. И. Калининко. ЖАХ, 17, 840 (1962).
- 385a. T. Florence, Y. Farrar. Analyt. Chem., 35, 712 (1963).
386. R. Aioldi. Ann. Chim. (Rome), 43, 14 (1953); С. А., 47, 7936 (1953).

387. В. Г. Горюшина, Т. А. Арчакова. Сборник научных трудов Гиредмета, т. 2. М., 1959, стр. 106.
388. L. Smithe, T. Florence. Progress in Nuclear Energy, Ser 9, 3, Part 6, 191 (1962).
389. M. Das, V. Athavale. Analyt. chim. acta, 12, 6 (1955).
390. T. Akaiyama. Japan Analyst, 3, 467 (1954); РЖХим., 1957, 12047.
391. S. Misumi, T. Taketatsu. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 593 (1959); Z. anal. Chem., 174, 140 (1960).
- 391a. R. Monk, K. Exelby. Talanta, 12, 91 (1965).
392. J. Das, S. Vanerje. Z. anal. Chem., 188, 109 (1962).
393. В. И. Кузнецов. ЖНХ, 6, 1042 (1961).
394. T. Hayes, U. K. Atom Energ. Auth., PG Rept., 171(S), 15 (1961).
395. V. Sabrega, T. West. Analyt. Chem., 35, 311 (1963).
396. Л. П. Адамович, А. П. Мирная. ЖАХ, 18, 292 (1963).
397. M. Tabushi. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 37, 252 (1959); РЖХим., 1960, 69084.
398. T. Shigematsu, M. Tabushi. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 39, 35 (1961); РЖХим., 1962, 7B92.
399. T. Shigematsu, M. Tabushi. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 80, 159, 162 (1959); РЖХим., 1960, 4596.
400. В. И. Кузнецов. Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа. М., Госгеолтехиздат, 1963.
401. Анализ минерального сырья (под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского). Л., Госхимтехиздат, 1956, стр. 638.
402. Е. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов. М., Изд-во «Мир», 1964, стр. 281.
- 402a. К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев. Сб. «Методы количественного определения элементов». Л., Ленингр. ун-т, 1964, стр. 16.
403. Н. А. Суворовская, М. Л. Воскресенская, Т. А. Мельникова. Научные сообщения Ин-та горного дела АН СССР, 10, 148 (1961).
404. Л. М. Буданова, Н. А. Жукова. Зав. лаб., 25, 411 (1959).
- 404a. Т. А. Белявская, И. Ф. Колосова. ЖАХ, 19, 1162 (1964).
405. А. Е. Клыгин, В. К. Павлова. ЖАХ, 14, 167 (1959).
406. G. Pora, D. Negou, C. Vasileску. Studii Cercetari Chim. Acad. RPR, 9, 629 (1961).
407. А. М. Лукин, И. Д. Калинина. Зав. лаб., 27, 239 (1961).
408. В. Ф. Лукьянов, А. М. Лукин, Е. М. Князева, И. Д. Калинина. ЖАХ, 18, 562 (1963).
409. G. Pora, G. Baiulescu, V. Ilie. Studii si cercetari chim. Acad. RPR, 11, 291 (1963); РЖХим., 1963, 18Г51.
410. С. Маэкава, И. Ионэяма. Japan Analyst, 10, 732 (1961).
411. G. Matelli, V. Vicentini. Aluminio, 32, 377 (1963); РЖХим., 1965, 3Г130.
- 411a. Э. Судо, Х. Огава. Japan Analyst, 13, 406 (1964).
412. К. Кида, М. Абэ, С. Нисигаки, Т. Хусака. Japan Analyst, 10, 663 (1961); РЖХим., 1962, 10Д54.
413. К. Motojima, H. Hashitani, K. Katsuuma. Japan Analyst, 9, 628 (1960).
414. Н. Меек, С. Банкс. Analyt. Chem., 22, 1512 (1950).
415. Н. И. Бугаева, Л. К. Мироненко. Зав. лаб., 30, 419 (1964).
416. M. Sunderasan, M. Sankar Das. Analyst, 80, 697 (1955).
417. Ф. Хисао, И. Рюко, Я. Мицико, Т. Тие. Japan Analyst, 11, 121 (1962); РЖХим., 1962, 19Д42.
418. K. Vetejska. Sb. praci Ustavu pro Vyzkum Rud., 3, 235 (1960); РЖХим., 1961, 23Д45.
419. В. М. Тараян. Зав. лаб., 12, 543 (1946).
420. Ю. И. Усатенко, Г. Е. Беклешова. Зав. лаб., 19, 892 (1953).
421. В. Ф. Барковский. Зав. лаб., 25, 1175 (1959).

422. Сб. «Методы определения и анализа редких металлов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 92.
423. J. Hilderbrandt. *J. Am. Soc.*, **35**, 847, 1538 (1913).
424. K. Anderson, D. Revinson. *Analyt. Chem.*, **22**, 1272 (1950).
425. J. McClure, Ch. V. Banks. *Proc. Iowa Acad. Sci.*, **57**, 193 (1950).
426. D. Singh, J. Sci. Res. Banaras, *Hundu Univ.*, **10**, 152 (1959—1960).
427. T. Banerjee, H. Bhattacharya. *J. Sci. Ind. Res.*, **BC16**, 377 (1957).
428. G. Venkatarahnam, Bh. Raghava Rao. *J. Sci. Ind. Research (India)*, **17B**, 360 (1958); *C. A.*, **53**, 7860 (1959).
- 428a. P. Shirvington, T. Florence, A. Harle. *Austr. J. chem.*, **17**, 1072 (1964).
429. K. Györfi. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **22**, 225 (1960).
430. П. Н. Коваленко, О. И. Гейдерович. *ЖАХ*, **14**, 634 (1959).
431. J. Heyrovsky, S. Berežický. *Coll. Czech. Comm.*, **1**, 19 (1929).
432. W. Kemula, M. Michalski. *Coll. Czech. Comm.*, **5**, 436 (1933).
- 432a. H. Dehn, V. Gutman, G. Schöber. *Monatsh. Chem.*, **93**, 877 (1962).
- 432b. В. Ф. Торопова, Г. Л. Елизарова. *ЖАХ*, **19**, 174 (1964).
433. T. Toribara, P. Chen. *Analyt. Chem.*, **24**, 539 (1952).
434. C. Sill, C. Willis. *Geochim. et cosmochim. acta*, **26**, 1209 (1962).
435. J. Dema, J. Gainar, T. Nascutiu. *Rev. Chim. Bucharest*, **11** (5), 291 (1960).
- 435a. Л. Е. Беренштейн, О. Б. Фалькова. *Зав. лаб.*, **29**, 1217 (1963).
436. G. Garrison. *Wavelength tables of 10 000 spectrum lines*. N. Y., 1939.
437. А. Н. Зайдель, В. И. Прокопьев, С. М. Райский, Е. Я. Шрейдер. *Таблицы спектральных линий*. М., Физматгиз, 1962.
438. H. Fesenfeldt. *Z. phys. Chem.*, **A140**, 254 (1929).
439. Л. Н. Индиченко. *Спектральный анализ минеральных веществ*. М., Изд-во АН СССР, 1960.
440. B. Vallee, R. Peattie. *Analyt. Chem.*, **24**, 434 (1952).
441. К. И. Мочалов, Е. Л. Рафф. *Ж. техн. физ.*, **26**, 505 (1956).
442. H. Stone. *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 411 (1954).
443. E. Birks. *Spectrochim. acta*, **7**, 231 (1955).
444. C. Feldman. *Analyt. Chem.*, **21**, 1041 (1949).
445. S. Wilska. *Acta Chem. Scand.*, **5**, 8906 (1951).
446. X. И. Зильберштейн. *Ж. техн. физики*, **25**, 1489 (1955).
447. M. Fred, N. Nachrieb, F. Tomkins. *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 279 (1947).
448. P. Kehres, W. Pohlman. *Appl. Spectroscopy*, **8**, 36 (1954).
449. J. Cholak, D. Hubbard. *Analyt. Chem.*, **20**, 970 (1948).
450. W. Brode, J. Steed. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **6**, 157 (1934).
451. K. Naka, T. Matsumae. *Rept. Comp. Ind. Res. Inst.*, **8**, 554 (1959).
452. W. Price. *Spectrochim. acta*, **7**, 118 (1955).
453. G. Smith. *Metall Ind. (London)*, **75**, 267 (1949).
454. J. Mc Kaveney, G. Vassilaros. *Analyt. Chem.*, **34**, 384 (1962).
455. A. Beerwold. *Z. Elektrochem.*, **45**, 833 (1940).
456. Е. В. Гусьякая, А. К. Русанов. *ЖАХ*, **4**, 80 (1949).
457. L. Owen, J. Ellenburg. *Analyt. Chem.*, **23**, 1823 (1951).
458. J. Delaney, L. Owen. *Analyt. Chem.*, **23**, 577 (1951).
459. N. Haigh. *Metallurgia*, **52**, 154 (1955).
460. R. Mansel. *Appl. Spectroscopy*, **15**, 70 (1961).
461. М. Шесминцев. *Зав. лаб.*, **2**, 43 (1933).
462. A. Puig. *Anales fis y quim. (Madrid)*, **41**, 1274 (1945).
463. Л. Т. Азарова, Г. В. Хазина. *Физический сборник*, вып. 4. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 2. Львов, 1958, стр. 433.
464. I. Saunderson, T. Hess. *Metall Progress*, **49**, 947 (1946).
465. К. А. Сухенко. *Спектральный анализ сталей и сплавов*. М., Оборонгиз, 1954.
466. А. И. Эссен, Л. Н. Филимонова. *Зав. лаб.*, **20**, 440 (1954).

467. A. Beerwald, W. Seith. *Z. Elektrochem.*, **44**, 814 (1938).
468. I. Gallaher. *Coll. Papers on Metallurgical Analysis by the Spectrograph. Brit. Non-Ferrous Metals Research Assoc.*, 1945, p. 165.
469. D. Smith, P. Beale. Там же, стр. 140.
470. E. Jauch. *J. Opt. Soc. Am.*, **35**, 175 (1945).
471. O. Masi. *Spectrochim. acta*, **1**, 301 (1941).
472. O. Masi. *Atti Accad. Italia. rend. classe sic. fis. mat. nat.* (7), **2**, 372 (1940); *C. A.*, **35**, 6206 (1941).
473. O. Shliessmann. *Arch. Eisenhüttenw.*, **15**, 167 (1941).
474. K. Peer. *Light Metal Age*, **1**, 14 (1943).
475. А. К. Русанов, В. М. Алексеева, В. Г. Хитров. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 64.
476. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.—Л., Физматгиз, 1960.
477. V. Scribner, H. Mullin. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **37**, 379 (1946).
478. D. Del-Grosso, F. Landis. *U. S. Atom. Energ. Comm. KARL-1539* (1956).
479. Н. Ф. Захария, Н. А. Фуга. Материалы X совещания по спектроскопии, т. 2. 1958, стр. 355.
480. R. Cupres. *Bull. cent. phys. nucl. Univ. libre, Bruxelles*, No 40, 19 (1953); *C. A.*, **47**, 1953, 11074.
481. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка, Ю. И. Беляев. *ЖАХ*, **11**, 21 (1956).
482. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка. *ЖАХ*, **12**, 17 (1957).
483. Ю. И. Беляев, А. Н. Зайдель. *ЖАХ*, **12**, 30 (1957).
- 483а. О. Ф. Дегтярева, М. Ф. Островская. *ЖАХ*, **18**, 245 (1963).
484. J. Brody, J. Faris, K. Buchanan, F. Goleb. *Spectrochim. acta*, **12**, 380 (1958).
485. J. Brody, J. Faris, R. Buchanan. *Analyt. Chem.*, **30**, 1909 (1958).
486. П. Н. Палей, Е. В. Безрогова. *ЖАХ*, **16**, 57 (1961).
487. Ch. Metz. *Analyt. Chem.*, **29**, 1748 (1957).
488. W. Kemula, J. Rygielski. *Przemysl. Chem.*, **17**, 89 (1933).
489. В. Л. Дайн, И. В. Грановский, Е. С. Пузенкин. *Изв. Ин-та физ. химии АН УССР*, **5**, 267 (1936).
490. Е. А. Радсбаум. *Разведка недр*, **7**, 31 (1937).
491. L. Waring, C. Ansell. *Analyt. Chem.*, **25**, 1174 (1953).
492. J. Czakov, Z. Welewska. *Chimica Analityczna*, **5**, 369 (1960).
493. А. К. Русанов, В. М. Кострыкин. *ЖПХ*, **9**, 2305 (1936).
494. П. А. Степанов, Е. А. Сергеев, М. С. Лещинская. *Бюлл. научн.-техн. инф. Министерства геологии и охраны недр СССР*, № 2 (19), 108 (1959); *РЖХим.*, **1962**, 5Д133.
495. G. Marks, V. Jones. *U. S. Bur. Mines Repts. Invest.*, **4363**, 27 (1948).
496. С. А. Боровик, Л. Н. Индиченко. *ЖАХ*, **2**, 229 (1947).
497. R. Pieruccini. *Spectrochim. acta*, **2**, 269, 1943.
498. A. Lingard. *Proc. S. Dakota Acad. Sci.*, **33**, 191 (1954); *C. A.*, **50**, 724 (1956).
499. А. К. Русанов, В. М. Алексеева. *ЖАХ*, **9**, 183 (1954).
500. В. М. Алексеева, А. К. Русанов. *ЖАХ*, **12**, 23 (1957).
501. А. К. Русанов, В. Г. Хитров. *Зав. лаб.*, **23**, 175 (1957).
502. Л. Е. Неймарк, П. Н. Чалич, А. Шоканов. *Изв. АН Казах. ССР, сер. металлургии, обогащения и огнеупоров*, № 1, 85 (1959).
503. D. Shaw. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **65**, 4154 (1954).
504. Н. А. Номоконова, И. Ф. Морозова. *Труды Всес. Магаданск. НИИ Мин-ва цвет. металлург. СССР*, раздел 4, вып. 19, 14 (1957).
505. A. Helz, Ch. Appel. *Geol. Surv. Profess. Paper*, p. 424-C, 380 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 12Д60.

506. H. Bastron, P. Barnett, K. Murata. *Geol. Surv. Bull.*, 1960, 1084.
507. О. Ф. Чесноков. *ЖАХ*, 15, 362 (1960).
508. I. Hawley, G. Mac-Donald. *Geochim. et cosmochim. acta*, 10, 197 (1956).
509. Н. Ф. Захария, Ц. А. Лейдерман. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 275.
510. W. Geilmann, A. Estebaranz. *Z. anal. chem.*, 190, 60 (1962).
511. K. Naka, T. Matsumae. *Rept. Govt. Industr. Res. Inst. Nagoya*, 7, 577 (1958); *РЖХим.*, 1959, 27012.
512. J. Cholak, D. Hubbard. *Analyt. Chem.*, 20, 73, 970 (1948).
513. G. Peterson, G. Welford, J. Harley. *Analyt. Chem.*, 22, 1197 (1950).
514. R. Smith, A. Boyle, W. Fredrick, B. Zak. *Analyt. Chem.*, 24, 406 (1952).
515. W. Churchill, A. Gillieson. *Spectrochim. acta*, 5, 238 (1952).
516. C. Owen, J. Delanay, C. Neff. *Am. Ind. Hyd. Assoc. Quart.*, 12, 112 (1951); *C. A.*, 45, 9419 (1951).
517. R. Keenan, D. Byers. *Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, 6, 226 (1952).
518. F. Landis, M. Coons. *Appl. Spectroscopy*, 8, 71 (1954).
519. J. Fitzgerald. *Arch. Industr. Health*, 15, 68 (1957).
520. G. Soudain. 20e Congr. G. A. U. S., 1957. Paris, 1958, p. 49—52; *РЖХим.*, 1960, 65075.
521. R. Bowell, P. Phennah, I. Still. *Analyst*, 85, 347 (1960).
522. M. Brash. *Appl. Spectroscopy*, 25, 43 (1960).
523. U. K. Atom. Energ. Auth. PEG., N 182 (W), 1961.
524. J. Cotterill. U. K. Atom Energ. Auth. Res. Establ., A. M. 56 (1960); *РЖХим.*, 1961, 19Д39.
525. J. Artaud, J. Cittanova, G. Grehange, S. Frequelin, G. Baudin. *Rapp. CEA*, No 1928 (1961); *РЖХим.*, 1962, 12Д61.
526. R. O'Neil. *Analyt. Chem.*, 34, 781 (1962).
527. G. Wheeler, W. Ryder, K. Arnold. *Appl. Spectroscopy*, 16, 17 (1962).
528. A. Sawyer. U. K. Atom. Energ. Auth. PG, No 171 (S), 139 (1961); *РЖХим.*, 1962, 12Д62.
529. J. Cholak, D. Hubbard. *Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart.*, 13, 125 (1952).
530. E. Barnes, W. Piros, T. Bryson, G. Wiener. *Analyt. Chem.* 21, 1282 (1949).
531. J. Ellenburg, L. Owen. *Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, 7, 503 (1953).
532. G. Monnot. *Compt. rend.*, 236, 1492 (1953).
- 532a. A. Collins, C. Pearson. *Analyt. Chem.*, 36, 787 (1964).
533. Г. В. Горшков. Патент 53214, май 31, 1938.
534. A. Gaundin, J. Dasher, J. Pannel, W. Freyberger. *Mining Engineering*, 187, 495 (1950).
535. A. Gaundin, J. Pannel. *Analyt. Chem.*, 23, 1261 (1951).
536. В. С. Айдаркин, Г. В. Горшков, А. Г. Граммаков, В. С. Жадин, А. Г. Колчина. *Труды Радиевого ин-та АН СССР*, 5, 89 (1957).
537. Х. Б. Межиборская. *Атомная энергия*, 5, 567 (1959); *ЖАХ*, 15, 28 (1960).
538. Х. Б. Межиборская. *Фотонейтронный метод определения бериллия*. М., Атомиздат, 1961.
539. П. П. Клевцов, В. Б. Сальцевич, А. К. Сенько. *Бюлл. научно-технической информации Министерства геологии и охраны недр*, № 3 (20), 103 (1959).
540. О. В. Шишакиц, С. Н. Неучесов, В. М. Окулов, И. П. Кошелев. *Тр. Казах. н.-и. ин-та минер. сырья*, вып. 3, 179 (1960).
541. P. Dumensnil. *Inds. Atom.*, 5, 61 (1961). *РЖХим.*, 1962, 21Д73.
542. H. Bisby, F. Hale. U. K. Atom. Energ. Auth., PG, No 171 (S), 43—54 (1961).

543. Ф. И. Двоереченский, И. П. Кошелев, Б. М. Найденов, С. Н. Неучесов, О. В. Шишакин, Л. И. Шмонин. Труды Казах. н.-и. ин-та минер. сырья, вып. 1, 204 (1959).
544. S. Bowie, H. Bisby, K. Burke, F. Hale. РЖХим., 1960, 84497.
545. G. Milner, J. Edwards. U. K. Atom. Energ. Auth., PG, No 171 (S), 55 (1961).
546. G. Milner, J. Edwards, W. Henry. U. K. Atom. Energ. Res. Establ., NR. 32212 (1960); РЖХим., 1960, 84413.
547. P. Iredale. U. K. Atom. Energ. Res. Establ., E.L./M. 108, 1960.
548. Л. И. Шмонин, Г. А. Сергеева. Сб. «Оптика». Ядерные процессы. Алма-Ата, 1959, стр. 15.
549. И. Н. Плаксин, И. А. Беляков, Н. Т. Малышева, Л. Н. Старчик. ДАН СССР, 141, 1158 (1961).
550. W. Mountjoy, H. Lipp. Geol. Surv. Profess. Paper, No 424-C, 379 (1961); РЖХим., 1962, 15Д41.
551. И. Н. Плаксин, В. Н. Смирнов, Л. П. Старчик. ДАН СССР, 127, 618 (1959).
552. И. Н. Плаксин, В. Н. Смирнов, Л. П. Старчик. Атомная энергия, 9, 361 (1960).
553. И. Н. Плаксин, М. А. Беляков, В. Л. Рентыгин, Л. П. Старчик. ДАН СССР, 139, 424 (1961).
554. E. Odelbad, G. Nati. Acta Radiol., 43, 3, 249 (1955).
- 554a. C. Levine, J. Surls. Analyt. Chem., 34, 1614 (1962).
- 554b. Е. И. Железнова, В. Н. Смирнов, Д. В. Токарева. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 7. М., Госгеолтехиздат, 1963, стр. 9.
555. И. С. Жевлаков, О. В. Шишакин. Труды Казах. н.-и. ин-та минер. сырья, вып. 2, 116 (1960).
- 555a. В. Н. Смирнов. Бюлл. научно-техн. инф., М-во геол. и охраны недр СССР. № 3 (37), 46, (1962).
- 555b. Е. И. Зайцев, В. Н. Смирнов. Зав. лаб., 30, 190 (1964).
556. R. Gold. Nucleonics. 15, 114 (1957).
557. П. И. Плаксин, М. А. Беляков, Л. П. Старчик. ДАН СССР, 142, 374 (1962).
558. Д. П. Щербов, Р. Н. Плотникова. Зав. лаб., 27, 1058 (1961).
559. T. Florence. Analyt. chim. acta, 20, 472 (1959).
560. H. Laitinen, P. Kivalo. Analyt. Chem., 24, 1467 (1952).
561. Н. А. Суворовская, М. М. Воскресенская, Т. А. Мельникова. Научн. сообщ. Ин-та горного дела, 13, 30 (1962).
562. W. Rutkowski. Chem. analit. (Polska), 8, 389 (1963).
563. С. И. Федорчук. Труды Ин-та минер. геохим. и кристаллохимии ред. элем. АН СССР, вып. 1, 178 (1957).
564. Р. Н. Плотникова. Труды Казах. н.-и. ин-та минер. сырья, вып. 3, 318 (1960); РЖХим., 1962, 16Д56.
565. J. May, F. Crimaldi. Analyt. Chem., 33, 1251 (1961).
- 565a. L. Patten, F. Ward. Geol. Surv. Profess. Paper., No 450-C, 103 (1962); РЖХим., 1963, 11Г74.
566. Z. Holzbecher, J. Pokorny. Chem. listy, 54, 470 (1960).
567. H. Molineaux, F. Trawell, G. Turnbull. U. K. Atom. Energ. Auth., PG, No 171, (S), 155 (1961).
568. G. Welford, J. Harley. Am. Inst. Hyg. Assoc. Quart., 13, 232 (1952); C. A., 47, 10400 (1953).
- 568a. F. Klemperer, A. Martin. Analyt. Chem., 22, 828 (1950).
569. Z. Sulcek, J. Michal, J. Dolezal. Coll. Czechosl. Chem. Comm., 26, 246\* (1961).
- 569a. M. H. Fletcher. Analyt. Chem., 37, 550 (1965).
570. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg. Helv. chim. acta, 37, 937 (1954).

571. В. В. Старостин, В. И. Спицын, Г. Ф. Силина. ЖНХ, 8, 660 (1963).
572. Л. П. Адамович, И. Н. Нападайло. ЖАХ, 16, 158 (1961).
573. R. Pribl, K. Kucharsky. Coll. Czechosl. Chem. Comm., 15, 132 (1950).
574. J. Hure, M. Kremer, F. Le Berquier. Analyt. chim. acta, 7, 37 (1952).
- 574a. V. Vetejska, J. Mazasek. Чехосл. пат. 101864 (1961); РЖХим., 1961, ИЛ13П.
575. И. П. Алимарин, И. М. Гибало. Вестн. МГУ, серия физ.-мат. и естеств. наук., № 3, 55 (1956); ЖАХ, 11, 389 (1956).
576. Л. Г. Каменцова, И. А. Столярова. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 7. М., Госгеолтехиздат, 1963, стр. 5.
577. А. Ф. Рубцов. Сборник трудов по судебной медицине и судебной химии. Пермь, 1961, стр. 236; РЖХим., 1962, 5Д50.
578. T. Toribara, R. Sherman. Analyt. Chem., 25, 1594 (1953).
579. M. Tabushi. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 36 (6), 456 (1958); Analyt. Abstr., 6, 2874 (1959).
580. R. Moore, J. Shaffer, C. Vaes, H. McDuffie, C. E. Bamberger. Nucl. Sci. and Engn., 17, 268 (1963); РЖХим., 1964, 10Л22.
581. А. Кочева. Годичн. Соф. ун-та, физ.-мат. ф-т, 52, № 3, 97 (1957—1958); РЖХим., 1962, 4Д77.
582. A. Gatino, A. Oddone. Rassegna Chim., 10, 21 (1958).
583. J. Buchanan. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 140 (1958).
584. R. Volomey, L. Wish. J. Am. Chem. Soc., 72, 4483 (1950).
585. A. Sundaram, S. Banerjee. Analyt. chim. acta, 8, 526 (1953).
586. S. Banerjee, A. Sundaram, H. Sharma. Analyt. chim. acta, 10, 256 (1954).
587. Д. Л. Галкина, А. Л. Маркман. Узб. хим. ж., № 2, 53 (1960).
- 587a. Д. Л. Галкина, А. Л. Маркман. Изв. Высш. учебн. завед. Химия и хим. технол., 6, 735 (1963).
588. G. Mills, H. Whetsel. J. Am. Chem. Soc., 77, 4690 (1955).
589. L. Apple, I. White. Talanta, 8, 419 (1961).
590. J. Strary, E. Headky. Analyt. chim. acta, 28, 227 (1963).
591. M. Calvin, K. Wilson. J. Am. Chem. Soc., 67, 2003 (1945).
592. Reid, M. Calvin. J. Am. Chem. Soc., 72, 2948 (1950).
593. R. Taft, E. Cook. J. Am. Chem. Soc., 81, 46 (1959).
594. H. Bruin, R. Temple. Austr. J. Chem., 15, 153 (1962).
595. Ц. Сигемацу, М. Табуси, Ц. Тарумота. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 84, 131 (1963); РЖХим., 1964, 7В5.
596. J. Riley. Analyt. chim. acta, 21, 317 (1959).
597. W. Biermann, R. McCorkell. Canad. J. Chem., 40, 1368 (1962).
- 597a. H. Bruin, D. Kairaitis, L. Szego. Austr. J. Chem., 15, 218 (1962).
598. F. Umland, W. Hoffman, K. Meckenstock. Z. anal. Chem., 173, 211 (1960).
599. R. Cattrell. Austral. J. Chem., 14, 163, (1961).
600. C. Hardy, B. Greenfields, D. Scargill. J. Chem. Soc., 1961, 174.
- 600a. R. Wells, D. Everett, A. North. Nucl. Sci. and Engng. 17, 259 (1963); РЖХим., 1964, 10Л21.
- 600b. R. Dannenberg, D. Bridges, J. Rosenbaum. Rept. Invest. Bur. Mines, U. S. Dept Interior, No 5941 (1962); РЖХим.; 1963, 18Л12.
- 600в. А. М. Семенихина, В. В. Громов. ЖНХ, 9, 1272 (1964).
601. R. Vock. Z. anal. Chem., 133, 110 (1951).
602. W. Biermann, R. McCorkell. Canad. J. Chem., 41, 112 (1963).
- 602a. F. Strelow. Analyt. Chem., 32, 1185 (1960).
603. M. Honda. J. Chem. Soc. Japan, 71, 59 (1950); 72, 361 (1951).
604. H. Kakihana. J. Chem. Soc. Japan, 72, 200 (1951).
605. K. Vetejska, J. Mazasek. Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 2245 (1960).
606. F. Strelow. Analyt. Chem., 33, 542 (1961).

607. K. Kraus, K. Nelson, F. Clough, R. Carlston. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1391 (1955).
608. Д. И. Рябчиков, В. Е. Бухтиаров. *ЖАХ*, **9**, 196 (1954).
609. Р. Н. Головатый, М. Н. Котовская. *Укр. хим. ж.*, **25**, 791 (1959).
610. М. Н. Гордеева, В. Д. Просвиряков. *Уч. зап. ЛГУ, сер. хим.*, вып. 19, № 297, 5 (1960).
611. К. Кида, С. Нисигаки. *J. Chem. Soc. Japan*, **64**, 157 (1961); *РЖХим.*, **1961**, 18K11.
612. M. Nadkarni, M. Varde, Y. Atavale. *Analyt. chim. acta*, **16**, 421 (1957).
613. J. Kennedy, V. Wheeler. *Analyt. chim. acta*, **20**, 412 (1959).
614. T. Taketatsu. *J. Chem. Soc. Japan*, **79**, 586, 590 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 19066; *Analyt. Abstr.*, **6**, 1208 (1959).
615. Z. Sulcek, J. Michal, J. Dolezal. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 283 (1960).
- 615а. А. И. Жуков, Г. П. Баранов, П. В. Плясунов. *ЖНХ*, **7**, 1452 (1962).
616. W. Ehmapp, T. Kohman. *Geochim. et cosmochim. acta*, **14**, 340 (1958).
617. Н. А. Суворовская, Г. И. Лопатина. *Научные сообщения Ин-та горного дела АН СССР*, **6**, 30 (1960).
618. J. Schubert, A. Lindenbaum, W. Westfall. *Chimia*, **11**, 50 (1957); *J. Phys. Chem.*, **62**, 390 (1958).
619. И. П. Харламов, Д. В. Романов. *Зав. лаб.*, **18**, 1184 (1952).
620. Т. А. Белявская, В. И. Фадеева. *Вест. МГУ, хим.*, № 6, 73 (1956).
621. F. Nelson, K. Kraus. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 801 (1955).
- 621а. F. Feldman, T. Toribara, J. Havill, W. Neuman. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 878 (1955).
622. Т. А. Белявская, И. П. Алимарин, Му Бин-вень. *Вест. МГУ, сер. хим.*, № 5, 41 (1962).
623. F. Strelow. *Analyt. Chem.*, **35**, 1279 (1963).
624. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова. *Зав. лаб.*, **13**, 539 (1947).
625. G. Osborn, A. Jewsbury. *Nature*, **164**, 443 (1949).
626. C. Rao, J. Shankar. *Analyt. chim. acta*, **8**, 491 (1953).
627. G. Sommer. *Z. anal. Chem.*, **147**, 241 (1955); **151**, 336 (1956).
628. T. Samada. *J. Chem. Soc. Japan*, **82**, 11; **A97**, 1498 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 19Д20.
629. R. Carvallo, M. Lederer. *Analyt. chim. acta*, **13**, 437 (1955).
630. R. Magel, J. Headridge. *Analyst*, **80**, 785 (1955).
631. H. Erlenmeyer, H. Hahn, E. Sorokin. *Helv. chim. acta*, **34**, 1419 (1951).
632. H. Gordon, C. Hewel. *Analyt. Chem.*, **27**, 1471 (1955).
633. J. Elbeih-Abou, M. Elnage. *Chemist Analyst*, **47**, 59 (1958).
634. А. С. Филатова. *Вопросы гигиены, проф., патолог. пром. токсикологии*, № 5, 353 (1959).
635. H. Agrinier. *Bull. inform. sci. et techn. comm. energ. atom.*, No 22, 10 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 42064.
636. J. Michal. *Chem. listy*, **50**, 542 (1956).
637. A. Demetrescu, E. Cioaca. *Metallurgia si constr. mas.*, **12**, 1018 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 18Д11.
638. D. Ader, A. Aloun. *Analyst*, **86**, 125 (1961).
639. H. Agrinier. *Chim. analyt.*, **42**, 600 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 13Д81.
640. В. Martinet, P. Etilnne. *Chim. analyt.*, **44**, 17 (1962); *РЖХим.*, **1962**, 20Д39.
- 640а. Н. Weisz. *Mikrochim. acta*, **1954**, 140.
- 640б. S. Biswas, K. Dey. *Mikrochim. acta*, **1963**, 10.
641. P. West, P. Mohilner. *Analyt. Chem.*, **34**, 558 (1962).
642. H. Seiler, K. Artz, H. Erlenmeyer. *Helv. chim. acta*, **39**, 783 (1956).

643. A. Majumdar, B. Singh. *Analyt. chim. acta*, **18**, 224 (1958).
644. Ю. В. Морачевский, А. И. Новиков. *Уч. зап. ЛГУ*, № 272, 112, 123, 134 (1959).
645. Ю. В. Морачевский, А. И. Новиков. *Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР*, **9** (12), 121 (1959).
646. В. И. Плотников. *ЖНХ*, **4**, 2775 (1959).
647. Р. Н. Головатый, В. В. Ощиповский, Л. И. Алексеенко. *Укр. хим. ж.*, **26**, 771 (1960).
648. R. Pribil, J. Adam. *Chem. listy*, **45**, 218 (1951).
649. P. Swetser, C. Bricker. *Analyt. Chem.*, **26**, 195 (1954).
650. Н. А. Суворовская, В. И. Титов, В. М. Бродская, П. И. Васильев, Б. М. Липшиц, М. П. Электух. *Технический анализ в цветной металлургии*. М., Металлургиздат, 1957, стр. 313.
651. П. И. Васильев, Р. Л. Подвальная, А. А. Лаврова. *Сб. «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов»*. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 19.
652. Л. М. Моисеева, Н. М. Кузнецова, И. И. Пальшина. *ЖАХ*, **15**, 561 (1960).
- 652а. Л. М. Моисеева, Е. К. Машенцева, Н. И. Кузнецова. *ЖАХ*, **20**, 799 (1965).
653. M. Wunder, P. Wenger. *Z. anal. Chem.*, **51**, 371 (1912).
654. H. Britton. *Analyst*, **46**, 359 (1921).
655. J. Dewar, P. Gardiener. *Analyst*, **61**, 536 (1936).
656. C. Coppins. *Analyst*, **74**, 317 (1949).
657. T. Furuhashi. *Rept. Sci. Res. Inst. Tokyo*, **25**, 402, 405 (1949); *C. A.*, **45**, 3755 (1951).
658. E. Pache. *Chem. Ztg.*, **61**, 880 (1937).
659. Н. А. Суворовская, М. М. Воскресенская, Т. А. Мельникова. *Научн. сообщ. Ин-т горного дела АН СССР*, **6**, 63 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 13Д80.
660. M. Wunder, P. Wenger. *Z. anal. Chem.*, **51**, 470 (1912).
661. A. Stock, P. Praetorius, O. Priess. *Ber.*, **58**, 1577 (1925).
662. С. В. Блешинский, В. Ф. Абрамова. *Сб. «Применение меченых атомов в аналитической химии»*. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 45.
663. V. Ruml. *Chem. prumysl.*, **5**, 480 (1955).
664. J. Kolthoff, E. Sandell. *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1900 (1928).
665. M. Nieszner. *Z. anal. Chem.*, **76**, 135 (1929).
666. G. Lundell, H. Knowles. *J. Res. Bur. Stand.*, **3**, 91 (1929).
667. H. Knowles. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **15**, 87 (1935).
668. В. М. Звенигородская, Т. Н. Смирнова. *Z. anal. Chemie*, **97**, 323 (1934).
669. A. Leibowitz, R. Young. *Iron and Steel*, **22**, 486 (1949).
670. H. Fischer, G. Leopoldi. *Wiss. Veröff. Siemens Konzern*, **10**, 3 (1931). *C. A.*, **25**, 4485 (1931).
671. L. Moser, M. Niessner. *Monatsh.*, **48**, 113 (1927).
672. L. Moser, J. Singer. *Monatsh.*, **48**, 671 (1927).
673. Ю. А. Черников, Э. А. Остроумов. *Редкие металлы*, **1**, 25 (1938).
674. M. Nichols, J. Schempf. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 278, (1939).
675. W. Schoeller, R. Webb. *Analyst*, **61**, 237 (1936).
676. F. Havens. *Z. anorg. Chem.*, **16**, 15 (1898).
677. F. Havens, A. Way. *Z. anorg. Chem.*, **21**, 389 (1899).
678. H. Churchill, R. Bridges, M. Lee. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **2**, 405 (1930).
679. В. Шеллер, А. Поуэлл. *Анализ минералов и руд редких элементов*. М., Госгеолтехиздат, 1962.
680. З. В. Мухина, Е. И. Никитина, Л. М. Буданова, Р. С. Володарская, Л. Я. Поляк, А. А. Тихонова. *Методы анализа металлов и сплавов*. М., Оборонгиз, 1959.

681. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
682. Ch. Parsons, S. Barnes. *Z. anal. Chem.*, **46**, 292 (1907).
683. Я. А. Финалков, Л. С. Беренблюм. *Изв. Киевск. ун-та*, **2**, 57 (1936).
684. J. Kofa. *Chem. listy*, **27**, 79, 100, 128, 150, 194 (1933).
685. L. Moser, A. Brucl. *Monatsh.*, **51**, 325 (1929).
686. A. Tettamanzi. *Ind. chim.*, **9**, 752 (1934).
687. Цзе Юнь-сян. Диссертация, МГУ, 1960.
688. Ch. Vheemasankara Rao, V. Venkateswarlu. *Z. anal. Chem.*, **178**, 277 (1961).
689. T. Smith, C. James. *J. Am. Soc.*, **35**, 563 (1913).
690. H. Hettel, V. Fassel. *Analyt. Chem.*, **27**, 1311 (1955).
691. S. Kahlan, H. Oberthin, J. Hibbits. *Analyt. Chem.*, **32**, 1278 (1960).
692. M. Lerner, L. Pinto. *Analyt. Chem.*, **31**, 549 (1959).
693. K. Singh, B. Sahoo, D. Patnaik. *J. Scient. Industr. Res.*, **BC19**, № 1, В31—В32 (1960); РЖХим., 1960, 84388.
694. П. И. Васильев, Р. Л. Подвальная. Методы химического анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, вып. 4, 5, 1958.
695. А. И. Капустина. Сб. «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов». М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 61; Сборник научных трудов Гиредмета, т. 3, М., 1961, стр. 47. Булл. научно-технической информации и охраны недр, № 2 (19), 112 (1959); РЖХим., 1962, 4Д75.
696. Ц. Сигемацу, М. Табути, Ф. Исодзима. *Japan Analyst*, **11**, 752 (1962); РЖХим., 1963, 12Г53.
- 696а. K. Sudhalahita. *Talanta*, **10**, 934 (1963).
697. Л. И. Адамович, Б. В. Юцис. *Укр. хим. ж.*, **22**, 805 (1956).
698. E. Halls. *Ind. Chem.*, **17**, 120 (1941).
699. В. Г. Горюшина. *Зав. лаб.*, **21**, 148 (1955).
700. А. В. Новоселова, Н. В. Бюдалева, М. М. Герштейн. *ЖОХ*, **8**, 732 (1938).
701. N. Rogers, W. Prather. *Analyt. Chem.*, **31**, 1038 (1959).
702. R. Myers. *J. Am. Soc.*, **26**, 1124 (1904).
703. R. Chirnside, L. Dauncey, P. Proffitt. *Analyst*, **65**, 446 (1940).
704. Л. Н. Моньякова, С. Ф. Яновский. *Зав. лаб.*, **4**, 294 (1935).
705. Ф. П. Герке, Н. В. Любомирская. *Зав. лаб.*, **6**, 746 (1937).
706. И. А. Лайпер, М. А. Коленкова. *ЖПХ*, **35**, 1816 (1962).
- 706а. H. Coriou, J. Dirian. *J. Hure. Analyt. chim. acta*, **12**, 368 (1955).
707. J. Page, J. Maxwell, R. Graham. *Analyst*, **87**, 245 (1962).
708. P. Adami. *Ann. chim. applicata*, **23**, 428 (1933).
709. G. Osborn. *Analyst*, **72**, 475 (1947).
710. R. Stewens, M. Carron. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, No 950, 91 (1946).
711. Е. П. Ожигов, В. И. Шевченко. Сообщения Дальневосточн. филиала Сибирского отделения АН СССР, вып. 14, 95 (1961).
712. Ван Ин-цзюнь, Сянь Юй, Чень Цзинь-чжан. *Хуасюэ Шицзе*, **13**, 411 (1958); РЖХим., 1959, 38295.
- 712а. A. Patkar, M. Varde. *Ind. J. Chem.*, **2**, 123 (1964); РЖХим., 1964, 18Г104.
713. A. Sen-Gupta. *Sci. and Culture*, **21**, 687 (1956); *J. Ind. Chem. Soc.*, **34**, 725 (1957); РЖХим., 1957, 4722.
714. F. Hills. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 31 (1932).
715. O. Quadrat, Z. Švejšda. *Chem. Obzor.*, **25**, 85 (1950).
716. C. Wallace. *U. K. Atom. Energ. Res. Establish.*, AM-29 (1959).
717. E. Hunt, R. Stanton, R. Wells. *Bull. Inst. Mining and Metall.*, No 641, (1960); *Trans.* **69**, 361 (1959—1960); РЖХим., 1960, 80759.
- 717а. П. И. Васильев, Р. Л. Подвальная. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 5, 5 (1959).

718. Л. А. Молот Н. С. Фрумина. Уч. зап. Саратовск. ун-та, 75, 90 (1962).
719. E. Baskerville. *Analyt. Chem.*, **21**, 1089 (1949).
720. Ю. А. Чернихов, Т. Н. Черкашина. Сборник научных трудов Гиредмета, т. 3, М., 1961, стр. 47.
721. Б. С. Цывина, М. Б. Огарева, С. И. Плющикова. Научные труды Гиредмета, **10**, 286 (1963).
722. Чжоу-Син, Ф. Ш. Муратов, А. В. Новоселова. Зав. лаб., **25**, 1292 (1959).
723. J. Malinowski, W. Rutkowski, Sw. Szymczak. *Rev. Miner. mines*, **15**, 405 (1959); *Chem. analyt. (Pols.)*, **6**, 173, 177 (1961); РЖХим., **1960**, 8843.
- 723а. Л. П. Калининченко, И. И. Калининченко. Труды Уральск. политехн. ин-та, № 130, 70 (1963).
724. H. Gota, Y. Kakita. *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univers.*, **A5**, 163 (1953).
725. H. Ginsberg. *Leichtmetall analyse*. Berlin, 3 Aufl., 1955, S. 144.
726. M. Kett. *Hutn. listy*, **13** (3), 250 (1958).
727. O. Belohlavek. *Hutn. listy*, **2**, 139 (1957).
728. С. И. Гусев, Е. В. Соколова. Зав. лаб., **25**, 52 (1959).
729. H. Eckstein. *Z. anal. Chem.*, **87**, 268 (1932).
730. R. Gadeau. *Rev. Met.*, **32**, 398 (1935).
731. F. Spindeck. *Chem. Ztg.*, **54**, 221 (1930).
732. G. Lundell. *Am. Soc. Test. Mat. Proc.*, **46**, 478 (1948).
733. H. Beeghly. *Analyt. Chem.*, **25**, 30 (1953).
734. L. Fresenius, M. Frommes. *Z. anal. Chem.*, **87**, 273 (1932).
735. T. West. *Metallurgia*, **43**, 41 (1951); **47**, 97 (1953).
- 735а. Мукаэваки Кимю. *Japan Analyst*, **11**, 388 (1962); *Analyt. Abstr.*, **11**, 155 (1964).
736. Б. С. Цывина, О. В. Конькова. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 95.
737. С. И. Барская. Сборник инструкций по методам химического анализа сплавов на титановой основе. М., Оборонгиз, 1955.
738. Токсикология бериллия (сборник переводов под ред. А. А. Летавет). М., ИЛ, 1953.
739. В. М. Козлов, В. Д. Туровский. Бериллий. Токсикология, клиника поражений, гигиена труда (под ред. А. И. Бурказяна). М., Госатомиздат, 1962.
740. Н. Н. Стрелец. Труды судебно-медицинских экспертов. Киев, Госмедиздат, УССР, 1962, стр. 236; РЖХим., **1963**, 16Г195.
741. A. Smith, V. Fassel. *Analyt. Chem.*, **21**, 1095 (1949).
742. П. М. Поляков, А. К. Русанов, И. М. Блох. Зав. лаб., **23**, 1320 (1957).
743. K. Morita. *Rept. Govt. Industr. Res. Inst., Nagoya*, **12**, 296 (1963); РЖХим., **1964**, 7Г115.
744. U. K. Atom. *Energ. Auth., PG Rept.*, 58 (S), (1959).
745. Г. А. Певцов, В. З. Красильщик. ЖАХ, **19**, 1106 (1964).
746. K. Morita. *Rept. Govt. Industr. Res. Inst., Nagoya*, **12**, 406 (1963).
747. K. Канэка, С. Госэки. *Japan Analyst*, **12**, 946 (1963); РЖХим., **1964**, 13Г132.
748. А. Г. Карабаш, Ю. И. Пейзулаев, Р. Л. Слюсарева, В. М. Липатова. ЖАХ, **14**, 94 (1959); Труды Комиссии по аналит. химии, **12**, 331 (1960).
749. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, А. А. Липовский, А. Н. Разумовский, П. П. Якимова. *Вестн. ЛГУ*, № 22, 18 (1956).
750. И. А. Березин, К. В. Александрович. ЖАХ, **15**, 509 (1960).
751. И. А. Березин, К. В. Александрович. ЖАХ, **16**, 613 (1961).
752. В. Р. Негица, В. Н. Замятина. ЖАХ, **16**, 209 (1961).

753. В. Н. Замятнина, Л. А. Чекишева. *Радиохимия*, 5, 294 (1963).
754. W. Ross. *Analyt. Chem.*, 36, 1114 (1964).
755. J. Laverlochere, S. May. *Bull. Soc. chim. France*, 1963, 457.
756. Л. М. Михеева, И. Вихитилл. *ЖАХ*, 17, 84 (1962).
757. R. Osmond, A. Smales. *Analyt. chim. acta*, 10, 117 (1954).
758. А. А. Лбов, И. М. Наумова. *Атомная энергия*, 6, 468 (1958).
759. S. Markowitz, J. Mahony. *Analyt. Chem.*, 34, 329 (1962).
760. D. Beard, K. Johnston, W. Bradshaw. *Nucleonics*, 17, 90 (1959).
761. C. Albert, C. Engelman, S. May, J. Petit. *Compt. rend.*, 254, 119 (1962).
762. R. Coleman, J. Perkin. *Analyst*, 84, 233 (1959); 85, 154 (1960).
763. J. McCrary, J. Morgan, Z. Baggerly. *Proc. Intern. Conf. Mod. Trends. Activat. Analysis, College Stat., Texas*, 1961, p. 24; *РЖХим.*, 1963, 9Г129.
764. И. А. Маслов. *Зав. лаб.*, 30, 51 (1964).
765. В. Г. Горюшина. Рефераты докладов на совещании по анализу редких и полупроводниковых элементов. М., 1959; см. также [422, стр. 79].
766. G. Hibbits, W. Davis, M. Renke. *Talanta*, 4, 61 (1960).
767. J. Walkden. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-49* (1959).
768. G. Hibbits, W. Davis, M. Renke. *Talanta*, 4, 101 (1960).
769. J. Walkden. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-21, AM-53* (1959).
770. G. Hibbits, W. Davis, M. Renke, S. Kallman. *Talanta*, 4, 104 (1960).
771. G. Hibbits, A. Rosenberg, R. Williams. *Talanta*, 5, 250 (1960).
772. G. Hibbits, S. Kallman, H. Oberthin, J. Oberthin. *Talanta*, 8, 104 (1961).
773. G. Hibbits, H. Oberthin, R. Lui, S. Kallman. *Talanta*, 8, 209 (1961).
774. J. Walkden. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-45* (1959).
775. G. Hibbits, S. Kallman. *Talanta*, 10, 181 (1963).
776. R. Apple, J. White. *Talanta*, 8, 419 (1961).
777. З. К. Каралова, А. А. Немодрук. *ЖАХ*, 17, 985 (1962).
778. E. Pollock, L. Zoratti. *Analyt. chim. acta*, 28, 68 (1963).
779. P. В. Мервель. *ЖАХ*, 2, 103 (1947).
780. J. Walkden. U. K. *Atom. Energ. Auth AERE-AM-22, AM-54* (1959).
781. J. Walkden. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-17, AM-52* (1959).
782. J. Walkden. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-18, AM-55* (1959).
783. Н. И. Басаргин, Т. Н. Кукишева, Н. В. Соловьева. *ЖАХ*, 19, 553 (1964).
784. J. Walkden, K. Heathfield. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-32* (1959).
785. A. Carlson, C. Banks. *Analyt. Chem.*, 24, 472 (1952).
786. E. Bowell. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-33* (1959).
787. E. Bowell, K. Heathfield. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-39* (1959).
788. A. Eberle, M. Lerner. *Analyt. Chem.*, 32, 146 (1960).
789. J. Smith H. Crawley. *Analyt. chim. acta*, 23, 345 (1960).
790. M. Perkins. G. Reynolds. *Analyt. chim. acta*, 18, 625 (1958).
791. T. Florence, D. Isard. *Analyt. chim. acta*, 25, 386 (1961).
792. G. Millner. *Analyst*, 76, 488 (1951).
793. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-PG, Auth. Rept., 266-288 (S)* (1962).
794. J. Walkden. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-42* (1959).
795. U. K. *Atom. Energ. Auth., PG, N 31 (S)* (1959).
796. R. Richards. U. K. *Atom. Energ. Auth., AERE-AM-86* (1961).
797. W. Boyle, L. Gregory, W. Sunderland. U. S. *Atom. Energ. Commun. Rept., UCRL-7204* (1963); *Analyt. Abstr.* 11, 1635 (1964).
798. А. Д. Фиолетова. *ЖАХ*, 19, 868 (1964).
799. R. Bhatnagar, R. Arora, B. Mahajan. *J. Ind. Chem. Soc.*, 41, 81 (1964).

800. A. Eberle, M. Lerner. *Metallurgia*, **59**, 49 (1952).
801. W. Bergholz. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **48**, 201 (1952).
802. C. Wallace. U. K. Atom. Energ. Auth., AERE-AM-46 (1959).
803. J. Walkden. U. K. Atom. Energ. Auth., AERE-AM-47 (1959).
804. J. Walkden. U. K. Atom. Energ. Auth., AERE-AM-43 (1959).
805. M. Gallagher. *J. Southern Res.*, **3**, 14 (1951).
806. J. Walkden. U. K. Atom. Energ. Auth., AERE-AM-44 (1959).
807. U. K. Atom. Energ. Auth., Industr. Gr., IGO-AM, 151 (1959, 1960).
808. J. Walkden. U. K. Atom. Energ. Auth., AERE-AM-31 (1959).
809. U. K. Atom. Energ. Auth., Industr. Gr. IGO-AM/S-150 (1959).
810. J. Gregory, M. Moffer. *Analyst*, **80**, 230 (1955).
811. E. Booth, A. Parker. *Analyst*, **83**, 241 (1958).
812. E. Booth, A. Parker. *Analyst*, **84**, 546 (1959).
813. Н. Ф. Литвинова, З. М. Туровцева. Труды Комиссии по аналит. химии, **12**, 341 (1960).
814. A. Parker. U. K. Atom. Energ. Auth., AERE-PG, No 171 (S) (1961).
815. M. Everett, G. Tompson. *Analyst*, **87**, 515 (1962).
816. S. Kalmann, F. Collier. *Analyt. Chem.*, **32**, 1616 (1960).
817. H. Shalgosky. U. K. Atom. Energ. Auth., PG Rept 171 (1960).
818. J. Campbell, H. Shalgosky. U. K. Atom. Energ. Auth., AERE-R-3335 (1960).
819. Э. Я. Арапова, Е. Г. Баранова, В. Л. Левшин, Т. В. Тимофеева, А. К. Трофимов, П. П. Феофилов. Труды Комиссии по аналит. химии, **12**, 344 (1960).
820. U. K. Atom. Energ. Auth., PG, Symposium, Blackpool, Chem. Age, **84**, 244 (1960).
821. L. Smythe, R. Whitten. *Analyst*, **86**, 83 (1961).

# ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии . . . . .	3	3
<i>Глава I.</i> Физико-химическая и химико-аналитическая характеристика бериллия и его соединений . . . . .		5
Физико-химические свойства бериллия . . . . .		8
Некоторые соединения бериллия . . . . .		9
<i>Глава II.</i> Обнаружение бериллия . . . . .		34
Важнейшие аналитические реакции бериллия . . . . .		36
<i>Глава III.</i> Методы определения бериллия . . . . .		50
Химические методы . . . . .		50
Весовые методы . . . . .		50
Объемные методы . . . . .		59
Физико-химические методы . . . . .		67
Фотометрические методы . . . . .		67
Полярографические методы . . . . .		86
Радиохимические методы . . . . .		88
Физические методы . . . . .		90
Спектральные методы . . . . .		90
Радиоактивационные методы . . . . .		113
Флуориметрические методы . . . . .		119
<i>Глава IV.</i> Методы отделения и концентрирования бериллия . . . . .		125
Экстракционные методы . . . . .		126
Хроматографические методы . . . . .		137
Методы отделения бериллия, основанные на реакциях осаждения . . . . .		153
Электролитическое отделение мешающих элементов от бериллия . . . . .		162
Другие методы отделения . . . . .		163
<i>Глава V.</i> Определение бериллия в природных и промышленных материалах . . . . .		164
Определение бериллия в минералах, рудах и промышленных концентратах . . . . .		164
Определение бериллия в сплавах и металлах . . . . .		173
Определение бериллия в биологических материалах и в воздухе . . . . .		185
<i>Глава VI.</i> Определение примесей в бериллии и его соединениях . . . . .		188
Литература . . . . .		201

*Александра Васильевна Новоселова,  
Людмила Рафаиловна Бацанова*

**Аналитическая химия бериллия**

*Утверждено к печати  
Институтом геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР*

Редактор *Е. К. Корчемная*  
Технический редактор *Т. И. Анурова*

Сдано в набор 12/XI 1965. Подписано к печати 24/III 1966 г.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Печ. л. 14. Уч.-изд. л. 15,5. Тираж 3400.  
Изд. № 603/65. Тип. зак. 3487. Т-05702

*Цена 1 руб. 24 коп.*

Издательство «Наука»  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

---

2-я типография издательства «Наука».  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
7	16 сн.	$PuVe_{13}$	$PuVe_3$
30	20 сн.	$VeC_2O_4 \rightleftharpoons$	$2VeC_2O_4 \rightleftharpoons$
37	Формула VI	$\begin{array}{c}   \\ C-OH \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ / \quad C-OH \\   \end{array}$
71	9 сн.	интенсивности	интенсивности поглощения
100	9 сн.	возбуждения	возбуждают
104	10 и 11 сн.	смолы	слюды
107	Табл. 19, графа 3	стержень с накалом	стержень с каналом
107	Табл. 19, графа 6	16	6
113	19 сн.	$V^8$	$Ve^8$
146	2 св.	$VeO_2^-$	$VeO_2^{2-}$
147	9 св.	индия	иттрия
165	22 св.	аналитический	аналогичный
175	Табл. 27	$[Co(NH_3)_6]$	$[Co(NH_3)_6]_2$
183	5 сн.	комплексона	комплекса
184	3 сн.	$H_2S_2O_7$	$K_2S_2O_7$
192	21 сн.	$Sb^{12}$	$Sb^{122}$
193	2 св.	$Mg^{127}$	$Mg^{27}$
200	4 св.	явления	влияние

10248