

И * Л

*Издательство
иностранной
литературы*

*

ANALYTICAL CHEMISTRY OF THE MANHATTAN PROJECT

Editor-in-Chief

Clement J. Rodden

New Brunswick Laboratory, U. S. Atomic Energy Commission

First Edition

New York · Toronto · London

McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC.

1950

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ УРАНА И ТОРИЯ

Перевод с английского

канд. хим. наук
В. М. КАЗАКОВА

Под редакцией

доктора хим. наук
П. Н. ПАЛЕЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1956

13016
91021

АННОТАЦИЯ

В книге изложены общие сведения по химии урана и тория, подробно рассмотрены методы отделения, в том числе электрохимические методы отделения этих элементов, способы растворения металлического урана и его соединений, а также весовые, объемные, колориметрические и флюоресцентные методы определения урана и тория и специфические лабораторные операции. Отдельно рассмотрены электрометрические методы анализа. Книга представляет интерес для химиков-аналитиков.

Редакция литературы по химическим наукам

Заведующий редакцией

профессор доктор хим. наук С. М. СКУРАТОВ

Книга «Аналитическая химия Манхэттенского проекта», избранные главы которой предлагаются советскому читателю, написана коллективом авторов под руководством Роддена, бывшего председателя аналитического комитета Манхэттенского проекта.

Наибольший интерес для советского читателя представляют первые две главы книги, где описаны аналитические методы определения урана и тория, — в них преобладают данные, не опубликованные ранее в открытой литературе.

Учитывая сложность состава большинства анализируемых материалов, особенно руд, и отсутствие вполне специфичных реакций на уран и торий, авторы уделили много внимания методам отделения урана и тория от других элементов. В книге также подробно рассмотрены весовые, объемные, колориметрические и флюоресцентные методы определения урана и тория.

Немало оригинальных решений читатель найдет и в двух дополнительных главах, где описаны электрометрические методы анализа, главным образом полярография урана, и электрохимические методы отделения, в основном отделение примесей от урана на ртутном катоде. Остальные главы книги Роддена являются лишь краткими обзорами по отдельным элементам или группам методов и поэтому в перевод не вошли.

В помещаемых главах книги собран большой фактический материал, полученный в результате исследований, проведенных во многих университетских и заводских лабораториях США, и представляющий несомненный интерес для химиков-аналитиков.

УРАН

К. Родден и Дж. Уорф

В данной статье рассматриваются методы отделения и определения урана и описывается выполнение этих работ. Ввиду исключительной важности урана и его соединений включен раздел, в котором описаны основные химические свойства этого элемента. Рассматриваются способы растворения металлического урана и его соединений и приводятся методы отделения.

Большая часть статьи состоит из подробного рассмотрения весовых, объемных, колориметрических и флюоресцентных методов определения и специфических лабораторных операций.

І. ХИМИЯ УРАНА И ЕГО СОЕДИНЕНИИ

1. Введение

Уран содержится в самых разнообразных минералах и рудах, которые географически широко рассеяны. Наибольшее значение в качестве источника урана имеют два минерала — урановая смоляная руда (смолка) и карнотит. Смолка U_3O_8 — вулканического происхождения и содержит переменные количества других элементов, тогда как карнотит — осадочный минерал, который содержит калий, ванадий и уран в отношениях, приблизительно отвечающих формуле $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$. Карнотит обычно встречается в песчаниках.

Металлический уран имеет температуру плавления приблизительно 1130° и плотность 18,95. Он подвергается обработке резанием, ковке и горячей прокатке. Его

поверхность хорошо полируется, но на воздухе медленно тускнеет.

Уран образует интерметаллические соединения с большинством металлов, включая железо, свинец и ртуть. В ряду напряжений уран находится вблизи бериллия и алюминия и является сильным восстановителем; со многими элементами он образует бинарные соединения. В сухом виде широко известны соединения, в которых валентность урана равна +3, +4, +5 или +6. Однако в водных растворах уран (V) диспропорционирует на уран (IV) и уран (VI), тогда как уран (III), являющийся сильным восстановителем, быстро окисляется растворенным кислородом и медленно восстанавливает воду до свободного водорода. Уран (VI) — наиболее устойчивая форма урана в водных растворах; обычно существует в кислых или нейтральных растворах, а также выделяется из них в виде иона уранила $[\text{UO}_2]^{2+}$. Из щелочных растворов уран (VI) часто выделяется в виде диураната $[\text{U}_2\text{O}_7]^{2-}$, например $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. Возможно также выделение в виде ураната $[\text{UO}_4]^{2-}$, например Na_2UO_4 . В таких осадках могут находиться также различные количества гидроокиси.

Обычные соли уранила, как и их растворы, обладают яркожелтой окраской. Соли урана (IV) и их растворы в отраженном свете имеют темнозеленый цвет. Растворы урана (III) пурпурно-красные, хотя твердые кристаллы могут быть оливково-зелеными, красно-коричневыми или черными, в зависимости от размера кристаллов. Пара уран (VI)/(IV) обнаруживает эффект Беккереля, причем потенциал электрода возрастает с интенсивностью освещения. Предметом серьезных исследований явилось фотохимическое восстановление иона уранила в ион урана (IV) при помощи органических соединений.

Ион уранила обладает зеленовато-желтой флюоресценцией, которая проявляется слабо в растворах и сильно в кристаллическом состоянии.

Важными бинарными соединениями урана являются гидрид, карбиды, нитриды, окислы и галогениды.

Гидрид — пирофорный темносерый порошок, образуется при 250° в результате действия на металл водорода при атмосферном давлении. Гидрид урана служит исходным материалом для получения многих соединений.

Например, при действии хлористого водорода на гидрид образуется трихлорид урана:



В результате разложения гидрида получается тонко раздробленный металл в чрезвычайно реакционноспособном состоянии. Гидрид образует «амальгамы» различного состава, причем некоторые из них полужидкие.

Три карбида UC, U₂C₃ и UC₂ дают тугоплавкие кристаллы с металлическим блеском.

Нитриды, UN и другие, имеющие состав между UN_{1,5} и UN_{1,8} (в зависимости от температуры), представляют собой темные нереакционноспособные порошки. UN не разлагается при нагревании в инертном тигле до 2500° при низких давлениях.

Обычными окислами урана являются: UO₂ темно-коричневый порошок, называемый «коричневая окись»; U₃O₈ обычно черный, но иногда оливково-зеленый порошок, называемый «черная окись» *; UO₃, цвет которого меняется от красного до желтого в зависимости от кристаллической модификации. Из слегка кислых растворов при действии перекиси водорода осаждается перекись урана UO₄ · 2H₂O желтого цвета. Она растворяется в щелочах, образуя перуранаты. Гидроокись уранила UO₃ · H₂O легко растворяется в кислотах, а безводная окись и закись-окись растворимы в азотной кислоте.

Известны пять фторидов урана: UF₃ — соль черного цвета; UF₄ — трудно растворимое соединение, обычно называемое «зеленая соль»; U₂F₉ — соль черного цвета; UF₅ — белое вещество; UF₆ — бесцветное, легко летучее соединение (т. кип. 56,4°). Тетрафторид и гексафторид — важные соединения урана. Последнее легко гидролизуется водой, образуя фтористый уранил. Тетрафторид обычно получают из закиси урана и безводного фтористого водорода при температуре 500—600°.

Уран образует четыре хлорида: UCl₃ — соединение оливково-зеленого цвета, UCl₄ и UCl₅ — оба зеленого цвета, и желтый — UCl₆. Трихлорид дает в воде винно-красный неустойчивый раствор, а тетрахлорид — прозрач-

* В русской литературе принято название «закись-окись». — *Прим. ред.*

ный, зеленый. Пентахлорид при растворении в воде диспропорционирует, образуя уран (IV) и уран (VI), тогда как гексахлорид гидролизует до UO_2Cl_2 . Два высших хлорида летучи и неустойчивы; тетрахлорид возгоняется при температуре 550—600°. Известны три- и тетрабромиды, три- и тетраиодиды, а также смешанные галогениды.

Наиболее обычные соли уранила, а именно, нитрат, сульфат, хлорид, ацетат и перхлорат — растворимые, окрашенные в желтый цвет соли. Диуранаты, например $(NH_4)_2U_2O_7$ и $Na_2U_2O_7$, нерастворимы. Такие соли урана (IV), как сульфат, хлорид, бромид и оксалат, очень легко приготовить. Большинство солей уранила и урана (IV) образует по несколько гидратов.

Особенно важен нитрат уранила, который хотя и сильно диссоциирует, но может быть экстрагирован из концентрированных растворов нитратов органическими растворителями, например простым эфиром. Эту особенность используют при отделении или очистке урана.

2. Валентность

Окислительные потенциалы главных валентных соединений урана, а именно урана (III), урана (IV) и урана (VI), как и переходного урана (V), рассматриваются в статье «Электрохимические методы». Благодаря относительно низкому окислительному потенциалу пары уран (VI)/(IV) элемент может быть количественно превращен, по желанию, в любое из этих валентных соединений. Попеременное использование обоих валентных состояний позволяет осуществить многие разделения, невозможные другими способами. Важно применение купферрона, образующего с ураном (IV) экстрагируемый осадок. Вначале из окисленного раствора осаждают купферроном другие элементы, а затем после восстановления тем же реактивом можно осадить один уран (IV). Иногда этот же принцип применяют для осаждения щавелевой кислотой. Оксалат урана (IV) нерастворим, а ион уранила со щавелевой кислотой образует растворимый комплекс. Объемные определения обычно представляют собой предварительное восстановление до урана (IV) и после-

дующее оксидиметрическое титрование до урана (VI). Неустойчивость урана (III) не позволяет использовать его в количественном анализе.

Подкисленные растворы солей уранила легко восстанавливаются многими металлами или их амальгамами; к таким металлам относятся цинк, алюминий, магний, кадмий, висмут, серебро и медь. В большинстве случаев продукт восстановления представляет собой смесь трех- и четырехвалентного урана; содержание первого доходит до 40% от общего содержания урана [2]. Восстановление солянокислых растворов серебром идет только до четырехвалентного соединения. Растворы уранила могут также быть восстановлены электролитически до смеси урана (IV) и урана (III). При определенных условиях соли уранила восстанавливаются также хлоридом олова (II), солями титана (III) и гидросульфитом натрия.

Ион трехвалентного урана является сильным восстановителем; при стоянии на воздухе он за несколько минут окисляется количественно до четырехвалентного. Растворы урана (IV) в присутствии воздуха относительно устойчивы. При нагревании до 60—80° или при взбалтывании они окисляются быстрее. В растворах уран (IV) превращается в уран (VI) большинством обычных окислителей.

Подробное описание свойств урана и его соединений дано в книге «Химия урана» [1].

3. Растворы урана и его соединений

Выбор метода растворения металлического урана, его сплавов и соединений зависит от природы образца, определяемого химического состава и метода анализа. Чаще применяется азотная кислота, так как она растворяет все или почти все соединения и сплавы урана. Однако присутствие нитратов бывает недопустимо во многих случаях, например в случае объемного определения при восстановлении цинком. Общий обзор возможных методов растворения приводится ниже. Методы растворения руд и пород описаны в разделе IV этой статьи.

1) **Уран и его сплавы.** Чистый металл растворяется в азотной кислоте с умеренной скоростью и образует нитрат уранила. Урановая стружка, спеченный или спрессо-

ванный порошок или другие образцы с большой поверхностью могут окисляться азотной кислотой со взрывом. Поэтому если требуется растворить большие количества урана, то его следует добавлять в кислоту только небольшими порциями (3—6 г). Недостаток азотной кислоты при растворении ведет к образованию незначительных количеств гидразина или других промежуточных веществ [3], которые можно разложить окислением бихроматом или перманганатом [4].

Уран исключительно быстро реагирует с 12 н. соляной кислотой. В 6 н. кислоте реакция идет все еще быстро, но 2 н. кислота действует на металл медленно. Вскоре после начала растворения заметна простым глазом красно-фиолетовая окраска трихлорида урана, но она скоро маскируется черным осадком, имеющим тенденцию оставаться в растворе в виде суспензии. Количество урана, переходящего в нерастворимый осадок, колеблется от 0,1 до 20% в зависимости от концентрации кислоты, отношения количества кислоты и металла, продолжительности реакции и температуры [5, 6]. Полученная в результате растворения смесь черного осадка и три- и тетраоксида урана может быть окислена в прозрачный раствор уранила азотной кислотой, перекисью водорода, бромной водой или хлорной кислотой. С хлорной кислотой раствор следует кипятить до появления паров. Соляная кислота, содержащая следы кремнефтористоводородной кислоты, растворяет уран без образования черного осадка и дает зеленый раствор тетраоксида урана [7].

Разбавленная серная кислота слабо действует на уран. Добавление таких окислителей, как перекись водорода, вызывает медленную реакцию. Металл может быть также переведен в раствор анодным растворением в серной кислоте при силе тока 1,5 а и напряжении около 3 в [8]. Действие разбавленной хлорной кислоты сходно с действием серной кислоты в том отношении, что оно едва заметно без таких окислителей, как перекиси или хлораты. При кипячении хлорной кислоты с ураном до появления паров возникает исключительно энергичная и опасная реакция со вспышками.

Холодная 85%-ная фосфорная кислота медленно действует на уран, но после концентрирования кислоты при

кипячении происходит довольно быстрая реакция. При избытке кислоты образуется зеленый раствор фосфата урана (IV), который при разбавлении дает студенистый осадок. Если раствор кипятить очень долго, то образуется стеклообразное вещество, которое очень трудно вновь перевести в раствор. Растворение урана в фосфорной кислоте ускоряется такими окислителями, как азотная кислота или перекиси, либо анодным окислением.

Органические кислоты, как правило, не действуют на уран в отсутствие хлористого водорода, играющего в этом случае роль катализатора. Так, например, ледяная уксусная кислота реагирует с образованием ацетата урана (IV), если пропускать хлористый водород или добавить немного соляной кислоты [9].

Щелочные растворы перекисей растворяют уран и многие его соединения с образованием перуранатов [10].

В 1882 г. Циммерман обнаружил, что уран восстанавливает водные растворы солей тяжелых металлов, таких как нитраты ртути и серебра, хлориды олова и платины [11]. Раствор сульфата серебра медленно взаимодействует с металлом. Перхлорат серебра реагирует энергично с образованием серебра, хлорида серебра и перхлората уранила [12, 13]. Двойные ацетаты или хлориды меди (II) и аммония растворяют уран, не осаждая меди [14, 15].

Сплавы урана обычно растворяются так же легко, как металлический уран, а некоторые из них — еще легче, например сплавы урана со свинцом или висмутом реагируют с водой. Сплавы урана с медью, цинком и другими металлами легко растворяются в азотной кислоте, но сплав с оловом реагирует с образованием осадка метаоловянной кислоты. Сплавы с ниобием, танталом и вольфрамом требуют специальной обработки. Метод растворения обуславливается природой легирующего металла, и в этом процессе редко встречаются трудности.

2) **Окислы урана, уранаты.** Азотная кислота растворяет все обычные окислы урана — закись, закись-окись и окись — с образованием нитрата уранила. Перекись урана $UO_4 \cdot 2H_2O$ легко растворяется в кислых восстановительных растворах; при растворении в соляной кислоте образуются хлорид уранила и хлор. Уранаты, диуранаты и окись урана растворяются в обычных кислотах. Ни

закись, ни закись-окись в разбавленной соляной или серной кислоте практически не растворяются [16, 17]. Каждая из них медленно окисляется при долгом нагревании с серной кислотой, образуя сульфат уранила. Окислы легко растворяются при дымлении с хлорной кислотой, что приводит к образованию перхлората уранила. При обработке окислов урана перекисями щелочных металлов образуются растворимые перуранаты [10, 18].

3) **Фториды урана.** Фторид уранила и гексафторид урана растворимы в воде. Последний бурно гидролизуется, образуя фторид уранила и фтористоводородную кислоту. Пентафторид урана в воде диспропорционирует и гидролизуется с образованием фтористоводородной кислоты, растворимого фторида уранила и нерастворимого фторида урана (IV).

Фториды урана (IV) и урана (III) не растворимы в воде.

Часто перед растворением фторида урана превращают в закись-окись. Это превращение можно производить посредством гидролиза острым паром [19] или сплавлением с борной кислотой [20], оксалатом аммония [21] или пиросульфатом калия [22]. Тетрафторид урана легко превращается в закись-окись прокаливанием на воздухе [23] или нагреванием с карбонатом аммония, а затем может быть растворен, как указано выше. Тетрафторид легко растворяется в растворах борной кислоты, подкисленных серной, хлорной или соляной кислотой, образуя соответствующие соли урана (IV). Если взять смесь борной и азотной кислот, то образуются нитрат уранила и борофтористоводородная кислота. Ион трехвалентного железа окисляет тетрафторид урана в соединения уранила и образует комплекс с ионом фтора. Хлорид алюминия растворяет тетрафторид урана с образованием комплекса с ионом фтора [24]. В нейтральных растворах оксалатов тетрафторид урана растворяется благодаря устойчивости оксалатного комплекса урана (IV) в нейтральной среде. Сильно кислые растворы сульфата церия окисляют тетрафторид урана до фторида уранила. Перекиси щелочных металлов растворяют UF_4 с образованием перуранатов. В дымящей хлорной кислоте тетрафторид урана легко растворяется с образованием перхлората уранила и выде-

лением фтористоводородной кислоты. Длительное кипячение с азотной кислотой приводит к медленному растворению тетрафторида урана, а нагревание с фосфорной кислотой — к образованию фосфата урана (IV) и удалению фтора. Горячая концентрированная серная кислота реагирует с образованием сульфата, который растворяется при разбавлении водой. Однако при такой обработке фтор удаляется не количественно. Обработка разбавленной серной кислотой и растертым в порошок кварцем ведет к образованию кремнефтористоводородной кислоты и сульфата урана (IV). Трифторид урана вступает в те же реакции, что и тетрафторид, с тем исключением, что трифторид нерастворим в оксалатах в нейтральной среде.

4) **Другие соединения урана.** Поскольку хлориды, бромиды и иодиды урана или растворимы в воде, или реагируют с водой, то растворение их обычно просто. Карбиды урана растворяются при продолжительном кипячении с азотной кислотой, но обычно перед растворением окисляются воздухом или кислородом до закиси-окиси. Сульфаты, ацетаты и многие другие соли растворимы в воде.

4. Комплексообразование

Уран образует соединения, которые можно рассматривать как двойные соли. Но он образует также соединения, являющиеся определенно комплексными, многие из них — типа внутренних комплексов или замкнутых циклов («хелатный» тип).

Относительно состава многих комплексных соединений урана имеется много хороших аналитических данных, но и до сих пор не хватает достоверных доказательств формул комплексных ионов в растворах. Поэтому к интерпретации формул комплексов урана, для которых нет еще точного доказательства, нужно подходить с большой осторожностью.

Значение комплексных ионов урана в аналитической химии определяется их растворимостью, что используется при разделениях, или их окраской, позволяющей выполнять колориметрические определения. В нижеследующих разделах рассматриваются некоторые типы комплексов, характеризующие способность атома урана к комплексообразованию.

1) **Неорганические комплексы урана (VI).** Известно много комплексов иона уранила с неорганическими веществами. Среди галоидных комплексов имеются кристаллические соли с анионами $[\text{UO}_2\text{F}_3]^-$, $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{UO}_2\text{F}_6]^{4-}$. Образование комплексов этого типа может зависеть, кроме других причин, от соотношения компонентов в смеси. Известны также комплексные соли с анионом $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, и, возможно, существуют еще подобные комплексы с другими галогенами.

Нитрат-ион образует комплексы с ионом уранила; известны кристаллические соединения ионов $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ и $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ с аммонием и калием.

Ион сульфата образует комплексы, в которых один ион уранила связан с двумя или тремя ионами сульфата. Известны дисульфаты калия, $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и таких органических оснований, как этилендиамин и гуанидин. Среди трисульфатов имеются такие соединения, как $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$. Сульфатные комплексы, повидимому, препятствуют осаждению UO_4 при pH 1,5, причем это действие возрастает примерно линейно с концентрацией сульфата, если отношение сульфата к уранилу больше единицы [25]. Ион сульфата также понижает растворимость нитрата уранила в эфире, что может быть связано с комплексообразованием [26].

Хорошо известны карбонатные комплексы, образующиеся при действии карбонатов или бикарбонатов щелочных металлов или аммония на гидроокись уранила, щелочные уранаты и т. д. На протяжении многих лет их используют при анализе урансодержащих материалов [27]. В них с одной группой UO_2 связаны три карбонатные группы и комплексным является анион, имеющий формулу $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Однако для растворения диураната аммония в карбонате аммония требуется небольшой избыток последнего сверх теоретических трех молекул [28]. Хотя аммонийная соль комплекса растворима, бариевая соль $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ не растворяется [29].

Диуранат аммония не осаждается раствором аммиака из аммиачных карбонатных растворов, однако едкий натр полностью осаждает уран из карбонатного раствора в виде диураната натрия. Диуранат аммония растворяется в карбонате аммония при pH около 7,4, но если раствор

обрабатывать соляной кислотой, осадок диураната аммония появляется при pH 5,2 [28].

Полярографические исследования показали, что как в карбонатной, так и в бикарбонатной среде присутствует один и тот же комплексный ион уранила [30]. Изучение чисел переноса привело к тому же заключению. Эти исследования показали также, что карбонатный комплекс более устойчив, чем ацетатный, так как потенциал полу-волны для восстановления урана (VI) больше смещается в отрицательную сторону в среде карбоната или бикарбоната, чем в присутствии ацетата.

Растворимость диураната аммония в карбонате аммония используется при многих реакциях извлечения и отделения, особенно в присутствии железа (см. [28, 31—33]).

Из других комплексов иона уранила известен цианистый комплекс $[\text{UO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$, существование которого в водном растворе доказано кондуктометрическими измерениями. В твердом состоянии известна соль $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{CN})_4$ [34]. Известны комплексные аммиакаты фторида, хлорида, сульфата и нитрата уранила, в которых на один атом урана приходится от двух до шести молекул аммиака. Гидроксиламин предотвращает осаждение диураната аммония при отделении урана от бериллия (или тория) [35, 36]. Можно считать, что это явление указывает на то, что ион уранила и гидроксиламин образуют комплексное соединение. Соли фосфорноватой и пиррофосфорной кислот образуют с солями уранила растворимые комплексы, например $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)_2]$ и $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)]$ [37—39]. Ион фосфата подобно иону сульфата препятствует количественному извлечению урана эфиром даже из концентрированных растворов нитратов [40, 41].

Многие неорганические комплексы представляют незначительный интерес для аналитической химии иона уранила, но их существование должно быть отмечено и учтено в работах, связанных с исследованием вещества непосредственно в ионном состоянии, например в спектрофотометрии и при экстрагировании растворителями. В подобных случаях равновесие между простыми и комплексными ионами может приобрести существенное значение.

2) Органические комплексы урана (VI). Известны буквально сотни органических комплексных соединений

урана (см. обзор [42—46]). Они нашли применение главным образом в колориметрии урана, а также используются для удержания урана в растворе и при экстрагировании его из водных растворов.

а) Комплексы с жирными кислотами. Ионы уксусной кислоты образуют с ионом уранила комплекс — анион, в котором три ацетатных иона связаны с одним ионом уранила. При низких значениях рН комплекс неустойчив, возможно потому, что ион водорода связан с ацетатом прочнее, чем уранил [47]. Другие жирные кислоты (муравьиная, масляная и т. п.) образуют аналогичные комплексы типа $[UO_2(O_2CR)_3]^-$, где R — алифатический радикал.

Ион-оксалат также образует комплекс с ионом уранила; этот комплекс настолько стабилен, что препятствует осаждению оксалатов редкоземельных элементов. Например, для осаждения оксалата лантана из раствора, содержащего соль уранила, требуется добавить такое количество оксалата, которое необходимо для связывания в комплекс всего урана, прежде чем начнется осаждение оксалата лантана [48].

Ионы винной, лимонной и яблочной кислот также образуют комплексы, устойчивые при высоких значениях рН. Виннокислый комплекс уранила содержит одну молекулу тартрата на атом урана; для яблочно-кислого комплекса сохраняется то же соотношение. В обоих соединениях комплексными являются анионы; примером таких солей являются $K[UO_2OH(C_4H_4O_6)]$ и $Na[UO_2OH(C_4H_4O_5)] \cdot 2H_2O$ [49, 50].

Ионы лимонной и винной кислот препятствуют осаждению диураната аммония аммиаком. Лимоннокислый комплекс важен для терапии отравлений ураном.

б) Комплексы ароматических кислот. Ион бензойной кислоты, подобно ацетатному иону, образует комплексный анион типа $[UO_2(C_6H_5CO_2)_3]^-$, аммонийная соль которого известна в кристаллическом виде. Оксibenзойные кислоты, особенно салициловая кислота, образуют многочисленные комплексы, которые изучены более тщательно. Салициловая кислота образует два вида комплексов — желтые и красные, которые содержат соответственно две и три молекулы салициловой кислоты на

атом урана. Комплексы существуют в растворах или могут быть осаждены в виде нерастворимых пиридиновых, анилиновых, пиперидиновых и других солей [51]. Получены анилиновые соли ди- и трисалициловых кислот. Салициловые комплексы находят применение в аналитической химии как реактивы для колориметрического определения или как реактивы, препятствующие осаждению урана при осаждении оксалатов редкоземельных элементов [52, 53].

Как *п*-, так и *м*-оксибензойные кислоты образуют комплексы, содержащие три молекулы кислоты на атом урана; известны их анилиновые, пиридиновые и другие соли [50]. Крезотиновая (2-окси-3-метилбензойная) кислота образует оранжево-красный комплекс, используемый в колориметрии [54].

С *о*-оксинафтионовой кислотой образуются комплексы следующих типов: $H_2[UO_2(C_{10}H_6OSO_2)_2]$ красный и $H[UO_2OH(C_{10}H_6OSO_2)]$ желтый [55].

Протокатеховая (3,4-диоксибензойная) кислота образует комплексы, гуанидиновые соли которых получены. Имеется сообщение, что избыток едкого натра не осаждает уран из этих комплексов. Комплексы с галловой (3,4,5-триоксибензойной) кислотой тоже устойчивы в щелочах и интенсивно окрашены, их можно использовать для колориметрического определения иона уранила [56, 57]. Комплексы с сульфосалициловой (3-карбоксо-4-оксисульфобензойной) кислотой также окрашены и могут быть использованы для колориметрических определений [58].

в) Другие органические комплексы. Многоосновные фенолы, такие как пирокатехин и пирогалол, также образуют окрашенные комплексы с ионом уранила [59, 60]; одни из них оранжево-желтого цвета, другие — красного или фиолетового.

Соли уранила образуют комплексы с двузамещенной дитиокарбаминовой кислотой $RR'NCSSH$, растворимые в бензоле и других неполярных растворителях [60а]. При определении урана в тории диэтиловое производное экстрагируется бензолом [61]. Этилфениловое производное обладает аналогичным свойством. Оба комплекса легко образуются при рН 2,8 или 3,0.

Известны многие другие экстрагирующиеся комплексы. Сюда относятся циклические комплексы с изатин- β -оксимом, хинальдиновой кислотой, *o*-оксихинолином, 1-нитрозо-2-нафтолом и антипирином. Эти соединения нерастворимы в воде и обычно нерастворимы в очень слабых кислых или основных растворах, но они легко растворяются в таких растворителях, как хлороформ, метил-изобутилкетон и амиловый спирт. Такие комплексы в сущности являются нейтральными молекулами в противоположность растворимым комплексам ионного типа, образующимся с оксикислотами. Известны также комплексы 1,3-дикетонов с солями уранила [62, 63].

3) Неорганические комплексы урана (IV). Ион урана (IV) также образует много комплексов, среди которых имеются комплексы с ионами галогена, сульфата, сульфита, карбоната и фосфата.

Из галогенных комплексов известны $[UF_5]^-$ и $[UOF_3]^-$ в виде калиевых и аммониевых солей, $[UCl_6]^{2-}$ в виде натриевой и литиевой солей. Существуют комплексные соединения с ионами сульфата типа $[U(SO_4)_4]^{4-}$ и $[U(SO_4)_3]^{2-}$. Среди сульфитных комплексов достаточно подробно описаны два соединения $(NH_4)_4[U(SO_3)_4]$ и $Na_6[U_2(SO_3)_7] \cdot 20H_2O$, причем первый из них сходен с оксалатным и сульфатным комплексами [64]. К фосфатным комплексам относятся соли иона $[U(PO_4)_2]^{2-}$ [65, 66].

4) Органические комплексы урана (IV). Ион урана (IV) образует комплексы со множеством тех же самых органических соединений, которые образуют комплексы с ионом уранила. Оксалат, например, образует растворимый устойчивый комплекс типа $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4]$ в нейтральных растворах. При подкислении выпадает оксалат урана (IV), а добавление раствора аммиака вызывает осаждение гидроокиси урана (IV) или водного окисла. Повидимому, существует ацетатный комплекс, так как оксалат урана (IV) растворяется в растворах ацетата аммония. Однако растворение оксалата урана (IV) в ацетате аммония может быть обусловлено тем, что последний делает раствор буферным с рН около 7, а при этом значении рН оксалат растворим.

Среди солей, образованных карбонатными комплексами, известны соли гуанидина [64].

Оксикислоты, такие как винная, яблочная, хинная, лимонная, молочная и гликолевая, образуют комплексы с ионом урана (IV) [67, 68]. Некоторые из этих кислот, например лимонная, удерживают уран (IV) в растворе при подщелачивании его раствором аммиака. Многоосновные фенолы, например пирокатехин, также образуют с ураном соединения, устойчивые в щелочных средах [64, 69]. С комплексными ионами $[U_2(C_6H_4O_2)_7]^{6-}$ и $[U(C_6H_4O_2)OH]^-$ получены аммониевые, калиевые, гуанидиновые, пиридиновые и другие соли. Первый из этих комплексных ионов можно также рассматривать как димер иона $[U(C_6H_4O_2)_3]^{2-}$ с присоединенной седьмой молекулой пирокатехина.

Салицилат урана (IV), как и ацетилацетонат урана (IV), трудно растворим в воде и легко растворяется в органических растворителях. Известны другие комплексы урана (IV) с дикетонами, например с пропионилацетоном, дибутирилметаном, бензоилацетоном и фуриолацетоном [62, 63]. Эти соединения имеют ограниченное применение в практической аналитической работе. Сильно окрашенные комплексы с дисалицилалъэтилендиамином и его производными могут иметь значение в аналитической химии [70].

Купферронат урана (IV) нерастворим в воде, но растворяется в эфире и в других органических растворителях; он является важным комплексом в химии иона урана (IV).

II. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ

1. Введение

Обычно выбор метода отделения урана зависит от таких факторов, как заданная степень отделения, количество присутствующего урана, природа и количество сопутствующих элементов, требуемая точность и влияние используемых реактивов на последующие стадии анализа. Поэтому невозможно дать безусловную оценку разным методам отделения; однако описание отдельных операций будет полезно при выборе наилучшей для каждого данного случая схемы анализа. Краткая характеристика общих методов отделения дана в работах [71—73].

Осаждение урана гидроокисью аммония в виде диурата — один из обычно используемых методов. Его существенный недостаток состоит в том, что он не дает возможности отделить уран от большинства тяжелых металлов. Кроме того, осадок получается желатинообразным, он трудно промывается, особенно если количество урана превышает 0,5 г. Осаждение пиридином или гексаметилентетрамином применимо в некоторых случаях, так как эти реактивы, в отличие от гидроокиси аммония, не поглощают углекислый газ.

Удаление из растворов основной массы урана осаждением в виде надурановой кислоты $UO_4 \cdot 2H_2O$ дает отделение от большинства элементов, однако осадок имеет склонность к слипанию, что вызывает некоторые трудности при его отмывке, если количество урана превышает 20—50 г. Другой недостаток метода состоит в том, что при однократной обработке осаждается лишь около 99% урана.

Из умеренно кислых растворов можно осадить уран в кристаллической и легко фильтруемой форме в виде натрийуранилацетата, который позволяет произвести достаточно полное отделение некоторых примесей, однако часть урана остается в растворе. Отделение в виде натриймагнийуранилацетата может быть также использовано для выделения основной массы урана из раствора.

Осаждение оксалата урана (IV) — другой метод отделения урана от большого числа других веществ, причем он может быть выполнен в кислом растворе. Осадок кристаллический, быстро фильтрующийся. Главное возражение против его использования состоит в необходимости операции восстановления.

Осаждение урана (IV) купферроном является очень полезной операцией во многих анализах, так как купферронат можно легко экстрагировать или отфильтровывать.

Пять вышеупомянутых методов осаждения [в виде диурата аммония, надурановой кислоты, натрийуранилацетата, оксалата урана (IV) и купферроната урана (IV)] являются наиболее важными и часто применяемыми операциями, однако имеется множество других специальных методов, приспособленных для определенных типов аналитической работы.

Осаждение иодата урана (IV) из растворов урана (IV), не содержащих других мешающих четырехвалентных катионов, дает возможность отделять от урана (VI). Отделение в виде тетрафторида приводит к тем же самым результатам, но этот метод применяется обычно в тех случаях, когда количество урана составляет несколько миллиграммов, так как осадок имеет желатинообразный характер.

Гипофосфат и пирофосфат урана (IV) ввиду их кристалличности более удобны для отделения, однако этот метод не годится, если необходимо взвешивание урана.

Удаление урана в виде фосфата уранила применимо лишь к растворам, не содержащим других металлов, однако при использовании арсенатов имеет место хорошее осаждение, позволяющее произвести некоторые разделения.

Основное преимущество осаждения в виде сульфида уранила или в виде комплексного соединения сульфида уранила с гексаметилентетрамином состоит в том, что эти осадки даже в больших количествах легко фильтруются и промываются.

Осаждение с ферроцианидом имеет небольшое применение в количественном анализе. Электролитическое осаждение в виде U_3O_8 используется редко. Незначительные количества урана могут захватываться осадками гидроксидов железа, алюминия и кальция, карбонатом бария или ферроцианидом меди.

Если по ходу анализа допустимо восстановление урана до четырехвалентного состояния, то из органических реактивов, как уже упоминалось, очень употребителен купферрон, тогда как осаждение фениларсиновой кислотой может найти некоторое применение при отделении от элементов, которые не являются четырехвалентными.

Многие другие реактивы пригодны для осаждения урана (VI), причем каждый реактив имеет свое особое применение. Так, галловая кислота осаждает уран из карбонатных растворов, а оксин* отделяет его в виде соединения, которое может быть взвешено, оттитровано или экстрагировано растворителем. Хинальдиновая кислота,

* Сокращенное название *o*-оксихинолина. — Прим. ред.

изатин- β -оксим и α -нитрозо- β -нафтол образуют осадки, отделяя уран от самых разнообразных элементов. Эти соединения можно легко экстрагировать или отфильтровывать.

Одним из самых употребительных комплексных соединений, образуемых солями уранила, является карбонатный комплекс. Гидроксиламин, цитраты и тартраты — более специфичные комплексообразователи.

Наиболее обычными комплексными соединениями урана (IV) являются комплексы с оксалатами; цитраты и тартраты образуют комплексы в широком интервале рН.

Экстракционные приемы обычно обеспечивают достаточно хорошее разделение, причем для микроколичеств отделение происходит более количественно, чем при осаждении. Экстрагирование нитрата уранила эфиром является наиболее общей операцией, тогда как экстрагирование различных комплексных соединений имеет более узкое применение, например экстрагирование хлороформом или эфиром купферроната урана (IV), экстрагирование анилином танната уранила и экстрагирование хлороформом комплексов уранила с антипирином, оксином и т. п.

2. Осаждение

Добавление осадителя к раствору, который, помимо урана, содержит много других анионов и катионов, вызывает в большинстве случаев групповое осаждение урана вместе с другими элементами. Если возможно осаждение из кислых растворов, например таких как при осаждении перекиси урана или оксалата урана (IV), то отделение может стать более селективным. Некоторые неселективные методы являются, однако, крайне полезными, например соосаждение незначительных количеств (следов) урана с носителями, такими как гидроокись железа или алюминия. Если целью является весовое определение, то перед осаждением урана вообще необходимо применить комбинации методов отделения, таких как удаление элементов, нерастворимых в кислоте, и элементов сероводородной группы, экстрагирование, электролиз с ртутным катодом и т. п.

Как хорошо известно, трехвалентный уран в растворах легко окисляется до урана (IV) либо кислородом воз-

духа, либо водородными ионами. При растворении солей урана (V) в воде наблюдается быстрое диспропорционирование на смесь урана (IV) и урана (VI). Следовательно, уран (IV) и уран (VI) представляют собой формы, в которых обычно встречается уран.

При осаждении купферроната, оксалата урана (IV) и т. п. необходимо поддерживать восстановительную среду, либо исключением доступа воздуха, либо введением подходящих восстановителей, так как при действии окислителей уран переходит в уран (VI).

Образование растворимого карбонатного комплекса с давних пор используется для отделения урана от железа, алюминия и тому подобных элементов [27]. При обычных разведениях 1,15 г карбоната аммония предотвращают осаждение 1 г урана (VI). Если при осаждении гидроокисью аммония получается объемистый осадок, то для отделения железа и алюминия необходимо повторное осаждение карбонатом аммония. Соединенные карбонатные фильтраты подкисляют, кипятят для удаления углекислого газа и обрабатывают гидроокисью аммония для осаждения урана.

Некоторые редкоземельные элементы, в частности иттриевой группы, отчасти растворимы в аммиачном растворе карбоната аммония.

1) Осаждение урана гидроокисью аммония из растворов уранила. Гидроокись аммония полностью осаждает уран из растворов уранила при условии, что отсутствуют комплексообразователи, такие как ионы карбоната, цитрата, тартрата, фтора [74, 75]. Эта операция служит только для отделения урана от многих анионов, щелочных металлов, щелочноземельных элементов и от катионов, образующих аммиачные комплексы, например меди (II), никеля (II), цинка (II) и других. Для отделения катионов, образующих аммиакаты, требуется повторное осаждение, которое эффективно только при благоприятном соотношении урана и других ионов. В некоторых условиях осадки могут захватывать более или менее полно анионы фосфора, ванадия, кремния и бора.

При действии гидроокиси аммония совместно с ураном осаждается целиком или частично большое число других

элементов [76], поэтому методика осаждения гидроокисью аммония для определения урана применима только к растворам, не содержащим мешающих элементов. Аммиачное осаждение полезно использовать для собирания количеств урана порядка микрограммов и миллиграммов путем соосаждения с гидроокисью железа или алюминия. Этот метод отделения обычно дополняют другими, например электролизом или экстрагированием эфиром.

Методика. Поскольку примесь карбоната в гидроокиси аммония препятствует полному осаждению урана, реактив должен быть чистым; его следует испытать на карбонаты гидроокисью бария или кальция. Раствор гидроокиси аммония можно очистить от карбонатов перегонкой, растворя выделяющийся аммиак в воде в атмосфере азота. Достаточно чистый раствор гидроокиси аммония можно легко приготовить, если использовать жидкий аммиак из баллона. Если диуранат аммония при количественном определении урана должен быть прокален до U_3O_8 , то гидроокись аммония перед употреблением следует профильтровать, так как при хранении в стеклянной посуде в ней всегда имеется взвесь, содержащая кремний.

К раствору уранила, содержащему мало фторидов и свободному от карбонатов, тартратов и других сильных комплексообразователей, прибавляют несколько капель индикатора метилового красного. Сильно кислые растворы почти нейтрализуют гидроокисью аммония при перемешивании. Солянокислые или сернокислые растворы, содержащие уран (IV), могут быть окислены небольшим количеством азотной кислоты. К слабо кислому раствору добавляют 5—10 г нитрата или хлорида аммония на каждые 100 мл раствора. Желательно прибавить мацерированную фильтровальную бумагу. Раствор кипятят и при перемешивании медленно добавляют NH_4OH (1:4) до появления запаха аммиака. Раствор фильтруют и осадок промывают горячим 2%-ным раствором нитрата или хлорида аммония, который слегка подщелачивают гидроокисью аммония.

2) **Пиридин.** Пиридин осаждает уран из растворов уранила и по сравнению с гидроокисью аммония имеет некоторые преимущества [77]. Поскольку пиридин яв-

ляется слабым основанием, он не поглощает углекислый газ и, следовательно, не содержит карбонатов, поэтому уменьшается опасность неполного осаждения урана и осаждения карбонатов щелочноземельных элементов. Большие количества иона сульфата мешают определению. Должен присутствовать нитрат аммония. Отделение происходит от щелочноземельных и щелочных металлов, марганца, кобальта и никеля, но некоторые другие металлы осаждаются реактивом, включая цирконий, титан, железо, хром и алюминий [78, 79].

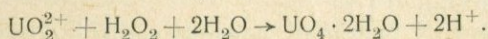
Методика. К раствору, содержащему 5—10 г нитрата аммония, прибавляют индикатор метиловый красный. Пиридин (20%) приливают при перемешивании до тех пор, пока раствор не станет нейтральным по индикатору, а затем еще около 10 мл. Раствор нагревают, и если он становится кислым, то вновь добавляют пиридин. Осадок отфильтровывают и промывают 3%-ным раствором нитрата аммония, содержащим немного пиридина.

3) Гексаметилентетрамин. При кипячении с гексаметилентетрамином растворов солей уранила, содержащих ион аммония и не содержащих избытка кислоты, происходит осаждение диураната аммония [80]. Этот реактив является слабо щелочным и подобно пиридину не поглощает углекислого газа. Кроме урана, осаждаются железо, алюминий, ион церия (IV), цирконий, торий и титан, но количественно отделяются двухвалентные ионы, такие как цинк, кобальт, марганец, никель и магний.

Методика [80]. К раствору добавляют гидроокись аммония (1 : 4) в количестве, необходимом для того, чтобы вызвать осаждение. Появившийся осадок растворяют несколькими каплями соляной кислоты (1 : 3) и после этого добавляют хлористый аммоний в количестве 10 г на 300 мл раствора. Раствор кипятят и добавляют по каплям 10%-ный гексаметилентетрамин до прекращения появления осадка в отстоявшейся жидкости. Затем добавляют 2 или 3 мл избытка реактива, осадок немедленно отфильтровывают с бумажной фильтровальной массой и промывают горячим 2%-ным раствором нитрата аммония. Иногда необходимо двойное осаждение.

4) Осаждение перекисью. Подробное описание этого осаждения дано в справочнике Гмелина [72]. Перекись

водорода является ценным реактивом для выделения урана из растворов, содержащих некоторые комплексообразователи, так как осаждение может быть произведено в кислых растворах с рН от 0,5 до 3,5 [72, 81]. При пониженных значениях рН необходим, по крайней мере, 7% -ный избыток перекиси водорода сверх теоретического количества, необходимого для образования соединения $UO_4 \cdot 2H_2O$ [82]. Когда осаждается $UO_4 \cdot 2H_2O$, то раствор становится более кислым, как это видно из уравнения



Ионы щелочноземельных элементов и калия [83, 84], сульфата [25, 85], а также фторида [86], повидимому, мешают полноте осаждения. Присутствие железа также осложняет осаждение вследствие каталитического разложения перекиси водорода [72, 87]. Влияние железа устраняется в значительной степени прибавлением малоново́й [87] или молочной [88] кислот, которые образуют комплексы с ионами железа. Уксусная и молочная кислоты имеют тенденцию уменьшать отрицательное влияние ионов железа и меди при перекисном осаждении [89]. Осаждение перекисью водорода может быть количественным при замораживании раствора и выдерживании такого замерзшего раствора в течение 1 часа [215]. Фильтрование производится при температуре раствора 2° до тех пор, пока железо не будет удалено.

Отделение при помощи перекиси водорода используется для удаления основной массы урана перед определением следов других металлов (никеля, титана и т. п.) колориметрическими методами.

Методика [90]. Около 5 г металла или эквивалентное количество его окисла растворяют в ~15 мл азотной кислоты (1 : 1). Фильтрат выпаривают почти досуха, к остатку добавляют около 50 мл воды и при перемешивании медленно приливают 4 н. NH_4OH до появления исчезающей мути. Затем по каплям прибавляют 2 н. HNO_3 до тех пор, пока раствор станет прозрачным. После этого при перемешивании прибавляют 5 мл 30% -ной перекиси водорода и раствор центрифугируют при 1500 об/мин в течение 5 мин. Осветленный раствор декантируют через фильтр и дважды промывают UO_4 небольшим количе-

ством воды. После каждого промывания раствор центрифугируют, а промывные воды пропускают через тот же фильтр, который под конец промывают водой.

5) **Сульфид и полисульфид аммония.** Сульфид уранила осаждается в виде коричневого аморфного вещества сульфидом или полисульфидом аммония из аммиачных растворов. Имеются данные, что осадок содержит диуранат аммония [91]. Осадок быстро фильтруется и промывается.

Осаждение сульфида уранила можно производить после отделения других элементов сероводородом. После обработки сероводородом из кислого раствора удаляются свинец, висмут, медь, молибден и другие элементы. Затем раствор подщелачивают гидроокисью аммония и пропускают сероводород в большом избытке. При этом происходит осаждение железа, цинка, алюминия и других металлов вместе с ураном. На этой стадии следует использовать растворимость сульфида уранила в карбонате аммония и, таким образом, сделать отделение более эффективным, поскольку на этой стадии анализа мало элементов, поведение которых сходно с поведением урана.

Ионы карбонатов, пирофосфатов, цитратов и других солей, образующие комплексы с уранилом, препятствуют осаждению сульфида уранила.

Методика [91]. К раствору, содержащему не более 0,25 г урана на 150 мл раствора, прибавляют около 3 г хлорида аммония. Раствор нагревают на паровой бане до 80°, подщелачивают гидроокисью аммония и добавляют избыток сульфида или полисульфида аммония или пропускают сероводород. Раствор фильтруют и осадок промывают 2%-ным раствором хлорида аммония, подщелоченным аммиаком.

6) **Сероводород и гексаметиленetetрамин.** Ион уранила количественно осаждается из почти нейтральных растворов, содержащих гексаметиленetetрамин, если их обработать сероводородом. Осаждающееся красное вещество имеет неопределенный состав [92]. Подобная обработка может оказаться более предпочтительной по сравнению с осаждением сульфида уранила, так как образующийся осадок — кристаллический, он быстро фильтруется и характеризуется ничтожно малой адсорбцией

посторонних ионов. Имеется сообщение, что эта методика обеспечивает хорошее отделение от щелочных и щелочноземельных металлов.

Методика [92]. Раствор уранила почти нейтрализуют гидроокисью аммония и нагревают до 60°. Прибавляют 2 г гексаметилентетрамина и пропускают сероводород в течение 15 мин. Колбу нагревают на электроплитке и продолжают обработку сероводородом в течение 15—20 мин. при частом встряхивании. После отстаивания раствора в течение 15 мин. осадок отфильтровывают и промывают 3%-ным раствором нитрата аммония, который подщелачивают гидроокисью аммония.

7) Фториды. Фтористоводородная кислота осаждает уран (IV) с образованием гидратированного тетрафторида урана, причем уран (VI) не осаждается. Осажденный из водных растворов гидратированный тетрафторид урана обычно является желатинообразным и фильтруется с трудом, поэтому более предпочтительно центрифугирование. Если осаждение производят фторидами аммония или щелочных металлов, то тетрафторид урана неизменно содержит много сопровождающих катионов в виде двойных солей. Однако возможно отделение от железа и ванадия [93]. Отделение малых количеств урана от больших количеств металлов, таких как цирконий или тантал, образующих с фторидами комплексы, вероятно, является наиболее ценным применением осаждения фторидами; однако даже в этом случае может потребоваться многократное осаждение. В общем осаждения урана в виде фторида следует, по возможности, избегать.

Методика. К раствору урана (IV) в платиновой чашке прибавляют в избытке 48%-ную фтористоводородную кислоту, смесь перемешивают палочкой из платины или пластмассы и оставляют стоять. Одну или две капли фтористоводородной кислоты прибавляют к отстоявшейся жидкости для определения полноты осаждения. Фтористоводородную кислоту следует приливать в достаточном количестве, чтобы связать в комплексы все железо, цирконий, бор, алюминий или другие подобные ионы. Образовавшуюся суспензию нагревают, переливают в пробирку из пластмассы и центрифугируют. Осадок несколько раз промывают 2—4%-ным раствором фтористоводородной

кислоты. Допустимо также фильтрование через бумагу при использовании резиновой или пластмассовой воронки.

8) **Иодаты.** Иодат урана (IV), осажденный из кислых растворов, используют для отделения урана (IV) от многих элементов, в том числе и от урана (VI). Отделение от тория, титана, циркония или церия (IV) не достигается.

Методика [94]. Раствор урана (IV) делают 4—5% -ным по серной кислоте и прибавляют равный объем горячего 10% -ного раствора иодата калия (в 10% -ной серной кислоте). Раствор разбавляют в два раза 0,8% -ным раствором иодата калия (в 2% -ной серной кислоте), нагревают и перемешивают, затем немного охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают горячим 0,8% -ным раствором иодата калия (в 2% -ной серной кислоте).

9) **Фосфат.** При действии фосфата из растворов уранила легко осаждается осадок фосфата уранила, если величина рН раствора не слишком низка [95]. С фосфорной кислотой образуется осадок UO_2HPO_4 , тогда как двузамещенный фосфат аммония дает осадок $UO_2NH_4PO_4$. Оба эти осадка растворимы в избытке фосфорной или другой сильной кислоты. В отсутствие аммонийных солей образуется мелкий осадок, который проходит через бумажный фильтр, но при надлежащей обработке он становится кристаллическим. Оптимальное значение рН для осаждения равно 1,7 или, по крайней мере, должно находиться в пределах от 1,2 до 2,3. Для достижения этого интервала рН применяют уксусную или муравьиную кислоту. Многие элементы, такие как цирконий, торий и висмут, осаждаются при тех же условиях. Метод используется в анализе руд для отделения от ванадия.

Методика [96]. К раствору, из которого уже удалены катионы групп сероводорода и углекислого аммония — гидроокиси аммония, прибавляют около 5 г фосфата аммония. Раствор осторожно подкисляют 30 мл серной кислоты (1 : 1) и кипятят для удаления углекислого газа. Уран осаждают в виде фосфата, прибавляя небольшой избыток NH_4OH (1 : 1) к кипящему раствору (объем 400—450 мл) с последующим добавлением уксусной кислоты в небольшом избытке. Раствор охлаждают в ледяной воде в течение 30—45 мин. и фильтруют при помощи

водоструйного насоса. Осадок промывают 2%-ным раствором сульфата аммония, слегка подкисленным уксусной кислотой. Если присутствует лишь небольшое количество ванадия, то достаточно однократного осаждения фосфата, в противном случае необходимо повторное осаждение.

10) Гипофосфат и пирофосфат. Соли фосфорноватой и пирофосфорной кислот образуют растворимые комплексы с солями уранила [37—39] и нерастворимые соли с растворами урана (IV) [65, 66]. Вообще, эти два иона осаждают из кислых растворов четырехвалентные металлы, например соли титана, циркония, тория и урана (IV). Для этих осаджений можно использовать свободную фосфорноватую кислоту $H_4P_2O_6$ или ее двузамещенную натриевую соль, а также пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7$. Осажденные из кислого раствора гипофосфат урана UP_2O_6 и пирофосфат урана UP_2O_7 легко фильтруются. Достигается хорошее отделение от урана (VI) и большинства трехвалентных элементов. Главное возражение против использования этих методов состоит в том, что в растворы вводятся фосфорсодержащие ионы.

Методика [65]. Раствор урана (IV) от 1 до 3 н. по серной, хлорной или соляной кислотам нагревают до $90-100^\circ$, а затем при перемешивании прибавляют 5%-ный раствор фосфорноватой кислоты или ее двузамещенной натриевой соли или пирофосфата натрия. После того как осядет осадок, отстоявшуюся жидкость испытывают на полноту осаждения. Смесь нагревают на водяной бане в течение 30—60 мин. и фильтруют, используя в случае малых количеств урана мацерированную бумагу. Осадок промывают 1%-ным раствором осадителя, содержащим небольшое количество серной кислоты.

11) Арсенат. Соли уранила в слабокислом растворе количественно осаждаются мышьяковой кислотой или арсенатами в виде UO_2MAsO_4 , где M — водород, натрий, аммоний или калий [97]. Из уксуснокислых растворов в присутствии избытка аммонийных солей осаждается кристаллический, быстро фильтрующийся арсенат уранила и аммония. При помощи арсенатов можно произвести ряд хороших разделений [98]. Малые количества трехвалентного железа не мешают, но в случае значительного содержания для уверенности в полноте отделения необходимо

предварительно провести восстановление сернистым газом; обычно требуется двойное осаждение. Удовлетворительное отделение происходит также от редкоземельных элементов, алюминия, щелочных и щелочпоземельных металлов; церий следует перевести в трехвалентное состояние. Цирконий, торий, титан, серебро и свинец мешают отделению урана.

Методика [98]. Избыток минеральной кислоты в растворе уранила нейтрализуют гидроокисью аммония и добавляют ледяную уксусную кислоту с таким расчетом, чтобы сделать раствор 10—20%-ным по этому реактиву. Концентрация урана на этой стадии должна быть менее 50 мг на 100 мл, раствор также должен содержать 1 г хлорида аммония или эквивалентного ему вещества (на 100 мл раствора). Аммонийную соль прибавляют, если не было необходимости в нейтрализации раствора гидроокисью аммония. Затем прибавляют 35 мл мышьяковой кислоты (80 г/л), раствор доводят до кипения, охлаждают (раствор можно оставить на ночь отстояться) и фильтруют. Осадок промывают разбавленным раствором хлорида аммония.

При восстановлении сернистым газом большого количества трехвалентного железа образуется кислота в количестве, достаточном для того, чтобы помешать полному осаждению $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{AsO}_4$. Подобное повышение концентрации кислоты удается устранить благодаря буферному действию ацетата аммония, для чего на каждые 250 мл осаждаемого раствора прибавляют 5 мл раствора, содержащего 20 г ацетата аммония в 150 мл воды.

12) Ферроцианид калия. Хорошо известную реакцию солей уранила с ферроцианидом калия, в результате которой образуется темнокрасный осадок или суспензия, редко применяют для количественного отделения урана. Ограниченное использование этой реакции объясняется плохим отделением и множеством помех. Чтобы отделение сделать количественным, его следует проводить в нейтральной или слабо кислой среде, а в этих условиях осадок получается тонкий и трудно отмывается.

В случае стехиометрических количеств урана и ферроцианида осадок имеет состав $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, но если $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавляется в избытке, то образуется

некоторое количество $\text{UO}_2\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Следы урана могут быть соосаждены с ферроцианидом меди из кислого раствора (рН от 0,7 до 1), содержащего 1—2% нитрата аммония.

Одним из немногих возможных отделений с ферроцианидом является отделение от бериллия [99]. Железо, марганец, медь, цинк и тяжелые металлы полностью осаждаются. Осадком полностью или частично захватываются щелочноземельные элементы, щелочные металлы и большинство легких металлов. Карбонаты препятствуют полному осаждению урана.

Методика [99]. При помощи гидроокиси аммония и уксусной кислоты устанавливают рН раствора между 3 и 6. Концентрация урана должна быть менее 1 мг/мл. Прибавляют 2 г хлорида аммония, раствор нагревают и при перемешивании добавляют 0,3 г ферроцианида калия, растворенного в небольшом количестве воды. Липкий осадок отфильтровывают с бумажной фильтровальной массой и промывают разбавленным раствором ферроцианида калия.

13) Щелочи. При действии едкого натра на растворы уранила в строго контролируемых условиях выделяется осадок [100] предполагаемого состава $\text{U}(\text{OH})_6$; точных данных о его составе нет. С повышением концентрации щелочи образуются возрастающие количества диуранатов натрия или калия, которые в сильно щелочной среде нерастворимы даже в присутствии карбонатов. При обработке растворов уранила едким натром сперва образуется основная соль, которая затем превращается в гидроокись $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Таким образом, из хлорида уранила могут быть осаждены такие основные соли или смеси солей, как $\text{UO}_2(\text{OH})_{1,1}\text{Cl}_{0,9}$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_{1,4}\text{Cl}_{0,6}$ [100, 101]. Осадки, полученные действием крепких щелочей, трудно фильтруются [102]. Крепкие щелочи применяют для извлечения урана из таких веществ, как фосфат уранила, который при действии едкого натра разлагается на диуранат натрия и трехзамещенный фосфат натрия [103], причем концентрация едкого натра должна быть, по крайней мере, 9 н. Осадок можно отделить декантацией, центрифугированием или фильтрованием через стеклянную вату или фильтр из пористого стекла.

14) **Цианиды.** Из растворов уранила при действии щелочных цианидов осаждается желтое вещество [104], которое, вероятно, является урановой кислотой.

15) **Отделение в виде триацетата.** Большую часть ионов уранила можно отделить при насыщении раствора нитратом натрия при рН, соответствующем 2,5 и 2,5 М по иону ацетата. Метод непригоден для извлечения следов урана. Количество примесей в растворе не должно превышать 0,1—0,2% [458].

16) **Оксид ртути.** При кипячении растворов уранила с водной суспензией окиси ртути, содержащей хлорид аммония, осаждается, по видимому, диуранат аммония и образуется слабо диссоциированный хлорид ртути. Оксикислоты мешают отделению. Отделение производится от щелочных металлов и щелочноземельных элементов.

17) **Основной карбонат цинка.** Суспензия основного карбоната цинка, прибавленная к раствору нитрата уранила, вызывает количественное осаждение. Реакция ускоряется кипячением раствора. Железо, алюминий, торий и другие металлы также осаждаются [105].

18) **Карбонат бария.** В отсутствие солей аммония суспензия карбоната бария осаждает уран из раствора нитрата уранила в виде двойного карбоната $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [29].

19) **Ванадаты.** Ванадат уранила и аммония осаждается при забуферивании ацетатом аммония растворов, содержащих соли уранила и избыток метаванадата аммония.

20) **Щавелевая кислота.** Щавелевая кислота осаждает уран (IV) в виде оксалата урана. Некоторые анионы и органические соединения, такие как фториды и молочная кислота, мешают осаждению, образуя комплексы с ионом урана. Не должны присутствовать сульфаты и большие количества фосфатов. В растворе, предварительно восстановленном либо электролизом на ртутном катоде, либо амальгамой цинка, никакие другие катионы в умеренных количествах; за исключением тория и редкоземельных элементов, не мешают осаждению оксалата урана (IV).

Осаждение следует производить из солянокислого раствора с концентрацией кислоты не выше 3 н. [106—108].

При концентрации соляной кислоты менее 2 н. могут осаждаться другие оксалаты [цинка, железа (II), меди, и т. п.]. Растворимость меняется от 5 мг/л в 0,12 н. HCl до 500 мг/л в 6 н. HCl. Если осадок отфильтровывают сразу после осаждения, то 0,5—1% урана проходит в фильтрат. Осадок захватывает следы железа, никеля и марганца, однако хром, медь и ион фосфата остаются в растворе. Отделение от ниобия и редких земель слабое, а отделение от тория не происходит совершенно. Оксалат урана (IV) растворяется в смеси HNO_3 с H_2O_2 , а также в концентрированной H_2SO_4 или в NaOCl при pH 9—10.

Методика [109]. Раствор (восстановленный электролитически или 3%-ной жидкой цинковой амальгамой до появления красного окрашивания трехвалентного урана) отфильтровывают через кислотостойкий фильтр в сосуд, в котором находится 2—6 г щавелевой кислоты. Если присутствует 1 г урана, или объем раствора превышает 250 мл, или предполагаемое содержание железа и хрома более 2 г, то необходимо, по крайней мере, 4 г щавелевой кислоты. Редуктор и фильтр промывают 3 н. HCl и добавляют 4 мл раствора хлорида олова ($120 \text{ г SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 6 н. HCl), пропуская через фильтр. Раствор урана перемешивают не менее 1 часа при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента» и промывают 10 раз порциями по 10 мл 1%-ного раствора щавелевой кислоты в 3 н. HCl.

21) Купферрон. Из сильно кислого раствора купферроном осаждаются ионы следующих металлов: железо, галлий, цирконий, ниобий, олово, сурьма, гафний, титан, ванадий, тантал и уран (IV). Не образуют осадка алюминий, хром, бериллий, фосфор, марганец, никель, цинк, уран (VI), бор (в виде боратов или фторборатов), щелочноземельные и щелочные металлы. Купферрон используется преимущественно как средство отделения мешающих элементов из растворов уранила перед проведением объемного анализа. Осаждение урана (IV) [111, 112] использовалось несколькими лабораториями. При отделении купферроном должна отсутствовать азотная кислота, а если осадки должны подвергаться прокаливанию, то необходимо отсутствие также и хлорной кислоты. Подходя-

щей средой для осаждения являются растворы серной, а также соляной и органических кислот. Два валентных состояния урана позволяют произвести двойное осаждение купферроном: сначала осаждают железо, титан и другие элементы из раствора уранила, а после восстановления осаждают уран, отделяя от оставшихся элементов. Найдено, что для обеспечения полноты осаждения должен присутствовать восстановитель. Для этой цели используют гидроксилламин [113] и гидросульфит натрия [114, 115]. После второго осаждения соединение урана (IV) с купферроном $U(C_6H_5N_2O_2)_4$ можно либо отфильтровать, либо экстрагировать органическим растворителем. Осадок хлопьевидный и очень легко отмывается.

Методика [113]. Доводят кислотность раствора до 5% (объемн.) по серной кислоте, после чего прибавляют 5 г солянокислого гидроксилламина и раствор охлаждают в течение 10 мин. в ледяной воде. Медленно, при перемешивании, прибавляют 6%-ный раствор купферрона в количестве, достаточном для полного осаждения. Энергично перемешивают в течение 2 мин., затем добавляют 5 мл раствора купферрона, после чего раствор энергично перемешивают еще 2 мин. Раствор оставляют стоять в ледяной воде еще на 5 мин., затем осадок отфильтровывают при отсасывании и тщательно промывают свежеприготовленным раствором купферрона (готовят два раствора, которые хранят во льду и смешивают перед употреблением; первый раствор 100 мл 7,5%-ный H_2SO_4 , второй — в 50 мл содержит 0,8 г купферрона и 3 г солянокислого гидроксилламина). Осадок сушат при 70° и медленно прокаливают до тех пор, пока не сгорит органическое вещество, после чего осадок прокаливают при 1000° .

22) Танниновая кислота. Соли уранила в буферных уксуснокислых растворах реагируют с танниновой кислотой (дигалловая кислота) с образованием темнокоричневого объемистого осадка. Осаждение количественное. Карбонаты и тартраты не мешают отделению [117]. Эта методика имеет значение не меньшее, чем осаждение в виде диураната аммония. Таннин, глюкозный эфир танниновой кислоты, также осаждают уран из горячих растворов. Оксалаты в слабо кислых растворах [118] препятствуют осаждению урана танниновой кислотой.

Танниновой кислотой или таннином осаждаются следующие элементы (перечисленные в порядке уменьшения легкости осаждения): тантал, титан, ниобий, ванадий, железо, цирконий, гафний, торий, уран и алюминий [118]. Танниновой кислотой практически невозможно разделить смежные члены этого ряда, по крайней мере, без помощи таких комплексообразователей, как оксалаты или карбонаты. Танниновая кислота отделяет уран от ванадия также неудовлетворительно [119]. Щелочные металлы не захватываются.

Методика [117]. К раствору уранила, обычно содержащему менее 200 мг урана, прибавляют гидроокись аммония до нейтрализации большей части минеральной кислоты. В случае избытка гидроокиси аммония ее нейтрализуют уксусной кислотой. Малые количества сильных кислот могут быть превращены в уксусную прибавлением ацетата аммония. После получения слабо кислой среды на каждые 12 мг урана прибавляют по 2 мл 2%-ного раствора танниновой кислоты. Смесь нагревают до кипения и прибавляют аммиачный 10%-ный раствор ацетата аммония до тех пор, пока не осядет осадок и верхний слой жидкости не станет прозрачным. Очень объемистый шоколадно-коричневый осадок отфильтровывают и промывают слабо аммиачным 2%-ным раствором нитрата аммония. При отделении урана от элементов, содержащихся в больших количествах, например от щелочных металлов, желательно перед фильтрованием провести промывку декантацией.

23) о-Оксихинолин. В основных и слабо кислых средах о-оксихинолин количественно осаждает уран (VI) в виде красновато-оранжевого соединения. о-Оксихинолят уранила образует с избыточным молем реактива продукт присоединения и осаждается в виде $UO_2(C_9H_6NO)_2 \cdot C_9H_7NO$ [120, 121]. По литературным данным полное осаждение происходит в области значений pH от 4,1 [122] до 13,5 [123]. Соединение легко фильтруется и экстрагируется и может быть оттитровано бромом. Уран (IV) также осаждается оксином.

При помощи оксина уран можно отделить от умеренных количеств фосфатов при значениях pH от 10 до 12 и при использовании избытка реактива [123]. Небольшие

количества фторидов, оксалатов, лактатов и гидроксил-амин не мешают. *o*-Оксихинолят уранила осаждается из растворов, содержащих тартратный комплекс [124, 125], но растворяется в карбонате аммония. Последнее обстоятельство используют для отделения алюминия от урана [126]. Необходимо, конечно, иметь в виду, что в условиях, при которых оксин осаждает уран, осаждаются многие другие элементы, включая медь, алюминий, цинк и торий.

Методика (слабо кислая среда) [120, 121]. Буферный ацетатуксуснокислый раствор (рН 5—6) хлорида, сульфата или нитрата уранила (но не перхлората уранила, если соединение должно прокаливаться), свободный от мешающих ионов и содержащий менее 100 мг урана на 100 мл раствора, обрабатывают при перемешивании раствором оксина (2,5 г оксина в 5 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют до 100 мл) до появления избытка реактива. Во всяком случае расход раствора должен быть не менее 2,5 мл на каждый миллиграмм урана. Смесь нагревают до 60°, выдерживают при этой температуре 15—20 мин., фильтруют и промывают осадок слабо аммиачным 2%-ным раствором нитрата аммония.

Методика (щелочная среда) [123]. Концентрации урана и раствора реактива, указанные выше, применимы и для этого случая. Раствор уранила при помощи гидроокиси аммония делают почти нейтральным и образующийся при этом осадок растворяют в разбавленной серной кислоте. К холодному раствору прибавляют 10 г хлорида, нитрата или сульфата аммония, а затем раствор оксина; 6 н. гидроокись аммония добавляют до тех пор, пока раствор не станет едва щелочным. После этого прибавляют еще 20 мл гидроокиси аммония, не содержащей кремния, и выдерживают смесь при 60—65° в течение 30 мин. Если верхний слой жидкости окажется мутным после стояния раствора в течение 15 мин., то добавляют еще аммонийной соли. Смесь фильтруют в горячем состоянии и осадок промывают, как описано выше.

24) Хинальдиновая кислота. Ряд металлов, включая уран, осаждается хинальдиновой кислотой (2-хинолинкарбоновая кислота C_9H_6NCOOH) [127]. Осаждение этим реактивом в общем сходно с осаждением *o*-оксихинолином. Реакцию проводят в присутствии хлорида аммония.

Методика [127]. Раствор уранила для осаждения хи-нальдиновой кислотой готовят аналогично тому, как это описано для оксина. рН раствора доводят до 6—7 и вводят 5—7 г хлорида аммония на каждые 150 мл раствора. К кипящему раствору приливают избыток реактива (3,5%-ный водный раствор хи-нальдата натрия) и по охлаждению смесь фильтруют через тигель из пористого стекла. Осадок промывают 5%-ным раствором гексаметилентетрамина и 5%-ным NH_4NO_3 до получения отрицательной реакции на ион хлора.

25) Изатин- β -оксим. Изатин- β -оксим (β -изатоксим $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$) осаждает уран из ацетатных буферных растворов в виде желтого или желто-оранжевого вещества. Соединение адсорбирует некоторое количество осадителя. Этот реактив количественно осаждает уран из его тартратного комплекса и дает возможность произвести отделение от кобальта, никеля и других элементов. При соответствующем видоизменении методики можно отделить также марганец, цинк и щелочноземельные элементы.

Методика (из тартратного раствора) [128]. К раствору, содержащему 0,002—0,1 г урана, прибавляют 10 мл подкисленного по фенолфталеину 10%-ного раствора ацетата натрия, 5—15 мл 2%-ного раствора роданида аммония, 2—15 мл 2%-ного раствора тартрата натрия и калия и 6—30 мл 1%-ного раствора изатин- β -оксима в 50%-ном этиловом спирте. После отстаивания осадка в течение 15 мин. его отфильтровывают и промывают 100 мл 0,05%-ного раствора изатин- β -оксима.

Однако из обычных ацетатных буферных растворов наряду с ураном осаждаются серебро, свинец, железо, кобальт, никель и ртуть, а таллий, щелочноземельные элементы и щелочные металлы остаются в растворе [129].

Методика (из уксуснокислого раствора) [129]. Минеральную кислоту, имеющуюся в испытуемом растворе, нейтрализуют гидроокисью аммония и раствор подкисляют уксусной кислотой. В 100 мл раствора может содержаться до 300 мг урана. Раствор кипятят и прибавляют избыток реактива (1%-ный раствор в 50%-ном этиловом спирте). Снимают раствор с электроплитки и добавляют 5—15 мл 10%-ного ацетата аммония или натрия, подкисленного уксусной кислотой до кислой реакции по фенол-

фталенину. Смесь перемешивают, охлаждают и оставляют стоять 3 часа при комнатной температуре, после чего фильтруют. Осадок промывают слабым раствором изатин- β -оксима, приготовленным разбавлением 25 мл 1%-ного раствора реактива до 500 мл.

26) α -Нитрозо- β -нафтол. Уран (VI) осаждается α -нитрозо- β -нафтолом из слабо кислого или слабо щелочного раствора в виде очень тонкого осадка желто-оранжевого цвета. Оптимальный интервал рН для осаждения 4,0—9,4 [130]. Соединение может быть экстрагировано амиловым спиртом [131].

Кобальт, железо, серебро и некоторые другие элементы осаждаются при тех же самых условиях, а цинк, алюминий, щелочноземельные элементы и щелочные металлы не осаждаются [131].

Методика. Раствор уранила подщелачивают гидроокисью аммония и образовавшийся при этом осадок растворяют в минимальном количестве азотной кислоты. Добавляют одну-две капли гидроокиси аммония и приливают избыток 10%-ного спиртового раствора α -нитрозо- β -нафтола из расчета 1 г реактива на каждый грамм урана. Осадок отфильтровывают и промывают водой, насыщенной реактивом.

27) Фениларсиновая кислота. Фениларсиновая кислота $C_6H_5AsO(OH)_2$ является более или менее специфичной в том отношении, что она образует осадки с ионами четырехвалентных металлов в растворах самой различной кислотности. Фениларсинат урана (IV) выделяется в виде тонкого слегка зеленоватого осадка, тогда как соли уранила не осаждаются.

Такие производные фениларсоновой кислоты, как *m*-нитро-*n*-окси-, *n*-*n*-бутил и *n*-диметиламинофенилазо-производные [132] могут также быть использованы.

Уран (IV) количественно осаждается фениларсиновой кислотой из слабо кислых растворов. Торий, цирконий [133], гафний, олово (IV), ниобий и тантал также осаждаются количественно [134]. Фениларсинат циркония осаждается количественно из сильно кислых растворов. Титан и церий (IV) осаждаются частично.

Методика. Устанавливают рН раствора урана (IV) при помощи гидроокиси аммония и серной кислоты

в пределах от 1 до 3. Раствор должен быть свободен от тория, циркония, редкоземельных металлов и других мешающих ионов. Раствор нагревают почти до кипения и в избытке добавляют 2,5%-ный раствор фениларсиновой кислоты или ее натриевой соли. Осадок отфильтровывают и промывают 0,01—0,1 н. соляной кислотой.

28) Различные органические реактивы. Соли урана (IV) имеют сходство с солями тория в том, что они осаждаются *m*-нитробензойной и себациновой кислотами. Салицилат урана (IV) также нерастворим [135]. При соответствующих значениях pH соли уранила осаждаются рядом других органических реактивов. Ализаринсульфонат натрия и алюминия дают окрашенные осадки [136]. Желтый осадок образуется при кипячении с тиозинамином (аллилтиомочевина $C_3H_5NHCSNH_2$) [137]. Бензоат аммония и аммонийная соль коричной кислоты использовались для улучшения осаждения урана [138]. 1-Оксиадридин [139] образует осадок с солями уранила, сходный с осадком, получаемым с оксином, но этот осадок растворим в буферном ацетатном растворе. 3,5-Дибромсалицилальдоксим дает коричневый осадок [140]. Из буферных ацетатных растворов соли уранила высаживаются при действии изонитрозо-N-фенил-3-метилпиразолона в виде красновато-оранжевого вещества [141]. Некоторые ураниловые соли замещенных арсеновых кислот трудно растворимы [142]. К ним относятся *n*-аминофенил-, 3-нитро-4-оксифенил- и метанарсиновые кислоты. В области значений pH от 1 до 4 уран (VI) количественно осаждается арсаноловой кислотой [142]. Этилендиамин осаждает желтое кристаллическое вещество, растворимое в избытке реактива [143]. Темножелтый осадок, растворимый в уксусной кислоте, образуется при действии дифенилтиокарбазида [144]. Дисалицилальэтилендимиин и родственные соединения образуют комплексы и осаждают уранил и урановые соли [135], но они также образуют соединения со многими другими тяжелыми металлами. Алюминий, бериллий и ряд других металлов осаждаются в виде гидроокисей в фильтруемой форме при кипячении с мочевиной. Однако из такого раствора уран (VI) лишь частично осаждается в виде диураната аммония, так как, повидимому, углекислота, образовавшаяся вследствие гидролиза мочевины,

связывает часть урана в комплексное растворимое соединение. Дитиокарбаматы (R_2NCSS) — осаждают или дают комплексы со многими металлами, а некоторые высшие диалкилпроизводные, например ди-*n*-бутилпроизводные, дают нерастворимые в воде и растворимые в лигроине соли уранила [145]. Эти соли, разлагающиеся под действием кислот, имеют небольшое значение. Замещенные ксантаты ведут себя аналогично [146].

3. Носители

Носители использовались в аналитической химии в течение многих лет для извлечения малых количеств осадка, распределенного в значительном объеме жидкости [132]. Например, водную двуокись марганца применяли для собирания гидроокиси железа [147], а микрограммовые количества меди собирали путем прибавления нескольких миллиграммов свинца с последующим осаждением обоих в виде сульфида [148]. Вообще, ион тем полнее соосаждается, чем меньше растворимость соединения, которым он захватывается, чем меньше растворимость соединения, образующегося между самим ионом и осадителем, и чем больше сходство в размерах и химическом поведении ионов носителя и соосаждаемого элемента. Чем больше сходство двух ионов, тем более они склонны образовывать изоморфные соединения и, в свою очередь, более вероятно их соосаждение.

Носители применяют для выделения следов урана перед его определением. Наиболее часто используемыми для аналитических целей носителями для урана являются гидроокись железа [149—153], гидроокись алюминия [150, 151, 154, 155], гидроокись кальция [156—159], окись магния [160] и перекись тория [161]. Для отделения урана использовались в качестве носителей также карбонат бария [162] и фторид кальция [163].

1) **Гидроокись железа (III)**. Гидроокись железа использовали в качестве носителя при анализе на уран сточных вод [153, 163]. Обычно добавляют к раствору 2—10 мг железа (0,005% по весу) в виде хлорного железа, а затем осаждают гидроокисью аммония. Полученный осадок может быть исследован спектрографическим, флюоресцентным или колориметрическим методом.

В одной работе [163] было найдено, что концентрация урана после осаждения не превышала 1—2 мг на 100 л раствора, что приблизительно находится в пределах ошибки опыта. Присутствие заметных количеств углекислоты, вплоть до 0,01% (вес.), не влияет ощутимо на точность результатов.

2) Гидроокись алюминия. В нескольких случаях гидроокись алюминия [150, 154, 155] использовалась в качестве носителя для извлечения следов урана, главным образом когда присутствие железа было нежелательным. Действие алюминия сходно с действием железа. Так, при применении 5 мг алюминия в качестве носителя [155] и гидроокиси аммония в качестве осадителя было найдено, что содержание урана в 100 мл фильтрата составляет 0,5—2 мг, тогда как без добавки алюминия как носителя в этом количестве фильтрата содержалось приблизительно 50 мг урана.

3) Гидроокись кальция. Гидроокись кальция, или известь, использовали и как осадитель, и как захватывающее средство для улавливания из раствора следов урана [156, 157, 159, 167]. Было показано, что при действии извести в присутствии иона карбоната [159, 164] в 1 л раствора остается менее 3 мг урана. Кальций применяли в качестве коллектора для отделения следов урана от ванадия в щелочных растворах. Приведенная ниже методика пригодна для анализа красного ванадата натрия.

Методика [156]. К 10,00 г образца, помещенного в стакан емкостью 600 мл, добавляют такое количество воды, чтобы получить полужидкую массу. К этой смеси прибавляют 30 мл 50%-ного едкого натра, 300 мл воды и немного стеклянных бус. Смесь прикрывают часовым стеклом и сильно кипятят, пока объем не уменьшится до 150 мл. После этого снова приливают 300 мл воды, нагревают до кипения, снимают с электроплитки и прибавляют 10 мл раствора нитрата кальция (1,2 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на 100 мл), дают отстояться, а затем фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента».

4. Комплексные соединения

Ион уранила осаждается гидроокисью аммония вместе с железом, алюминием и другими членами группы

гидроокиси аммония [165]. Однако в присутствии щелочных карбонатов образуются растворимые карбонатные комплексы. В присутствии иона карбоната сульфид аммония не осаждает сульфид уранила. Карбонат аммония препятствует осаждению иона уранила в виде фосфата. Оксалат аммония препятствует осаждению ураната аммония. Щелочные перекиси также оказывают влияние вследствие комплексообразования урана. Ионы винной, лимонной и яблочной кислот препятствуют осаждению сульфида уранила и ураната аммония. Гидроксил-амин используется для связывания урана в комплекс и отделения его от железа и тория, а салициловая кислота — для связывания в комплекс и отделения от редкоземельных элементов.

1) Отделение карбонатом аммония. Карбонат аммония широко используют для связывания урана в комплекс и отделения от катионов группы гидроокиси аммония [165], таких как железо, титан и алюминий. Отделение от алюминия происходит неполно, но для некоторых целей оно вполне достаточно [165—168]. Ниже приведена одна из характерных методик.

Методика [167]. К исходному раствору при перемешивании прибавляют 6 н. NH_4OH до появления слабой мути, которую вновь растворяют несколькими каплями 6 н. HNO_3 . Этот раствор вливают в стакан емкостью 250 мл, содержащий аммиачный раствор карбоната аммония [2,5%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 3 н. NH_4OH] в количестве, достаточном для того, чтобы на 1 мг присутствующего урана пришлось 3—4 мг карбоната аммония. Споласкивают колбу из-под исходного раствора и объединяют промывную жидкость с основным раствором. Затем раствор подогревают до 90° , перемешивают и выдерживают при этой температуре 4—5 мин. Прибавляют 1—4 г диатомитовой земли и раствор фильтруют через фильтр из пористого стекла; осадок промывают пять раз аммиачным раствором карбоната аммония. Осадок используют для определения железа, раствор — для определения урана.

2) Отделение карбонатом натрия [74, 270]. В присутствии никеля предпочтительно осаждение карбонатом натрия, так как в этом случае более полно отделяются железо, титан, кобальт, никель, марганец, цинк, берил-

лий и щелочноземельные металлы. Если осадок большой, то его необходимо растворить в кислоте и провести повторное осаждение карбонатом. Алюминий не отделяется.

Приведенная ниже методика используется при анализе руд.

Методика [96]. После отделения катионов сероводородной группы удаляют кипячением сероводород и обрабатывают раствор 10—15 мл 3%-ной перекиси водорода. К раствору объемом 150—175 мл прибавляют карбонат натрия до явно щелочной реакции и избыток около 3 г, затем раствор кипятят в течение 15 мин. и отфильтровывают в стакан на 800 мл. Осадок промывают горячим 2%-ным раствором карбоната натрия и затем смывают обратно в исходный стакан. Осадок растворяют в 10 мл серной кислоты (1 : 1) и повторяют осаждение.

3) Отделение сульфидом аммония. Траутман [169] применил карбонатно-сульфидный метод Розе для отделения урана от железа, титана, кобальта, цинка и марганца. Приведенная ниже методика заимствована у Шоллера и Поуэлла.

Методика [170]. 100 мл раствора, помещенного в коническую колбу, обрабатывают избытком гидроокиси аммония, 5 г карбоната аммония и достаточным количеством сульфида аммония. Колбу закрывают пробкой и оставляют на ночь. Осадок отделяют и промывают водой, содержащей карбонат и сульфид аммония. Если осадок объемистый, то его снова растворяют и повторяют осаждение. Объединенные фильтраты кипятят до тех пор, пока не разложится карбонат аммония, затем подкисляют соляной кислотой и снова кипятят до полного удаления сероводорода, после этого осаждают уран гидроокисью аммония. Осадок может содержать бериллий, фосфор и небольшие количества алюминия и циркония.

Щелочно-перекисная методика вполне пригодна в тех случаях, когда для удаления мешающих элементов, таких как редкие земли [171], необходимо поддерживать высокий рН раствора. Гиллебранд и Ландель [110] рекомендуют применять перекись натрия с карбонатом натрия. В работе Ланделя и Гофмана [76] перечислен ряд элементов, которые отделяются от урана этим реактивом. Методику использовали главным образом для отделения

урана перед выполнением колориметрических анализов [172, 173] и для удаления основной массы урана перед определением редкоземельных элементов [171].

Уран, а также и такие элементы, как железо и алюминий, не осаждаются в присутствии тартратов, цитратов, яблочной кислоты и ее солей даже при высоком рН раствора.

Беккер и Янаш [174] приложили много усилий при разработке методики отделения железа и урана при помощи гидроксилamina. Гехт и Донау [175] использовали этот реактив, связывая в комплекс уран для его отделения от алюминия, железа, тория и редкоземельных металлов при анализе урановой смоляной руды.

Салициловую кислоту применяли главным образом для перевода в раствор урана при отделении редкоземельных элементов в виде гидроокисей [53].

Другие методики, в которых используются растворимые комплексы урана, рассмотрены в разделе III данной статьи.

5. Экстрагирование растворителями

Растворимость нитрата уранила в эфире использовали в течение ряда лет для отделения урана от многих элементов [176, 177]. Гехт и Грюнвальд [178] применили нитрат аммония в качестве высаливающего средства для увеличения полноты отделения урана при анализе руд. Фурман и другие [179, 180] исследовали влияние высаливателей и веществ, мешающих экстрагированию.

Комплекс уранила с ионом роданида растворим в органических растворителях [181]. Купферронат урана (IV) растворим в хлороформе [112]. Эти соединения нашли ограниченное применение для некоторых разделений.

1) **Экстрагирование эфиром.** Можно использовать два способа экстрагирования — непрерывное и многократное (последовательное). Оба способа применимы к образцам как с высоким, так и с низким содержанием урана. Непрерывный метод экстрагирования позволяет эффективно извлечь весь уран за определенный промежуток времени. Необходимым условием как для непрерывного, так и последовательного экстрагирования является

полное превращение исходного образца в нитрат до проведения операции экстрагирования.

Известно несколько типов экстракторов непрерывного действия, имеющих своим прототипом экстракционный

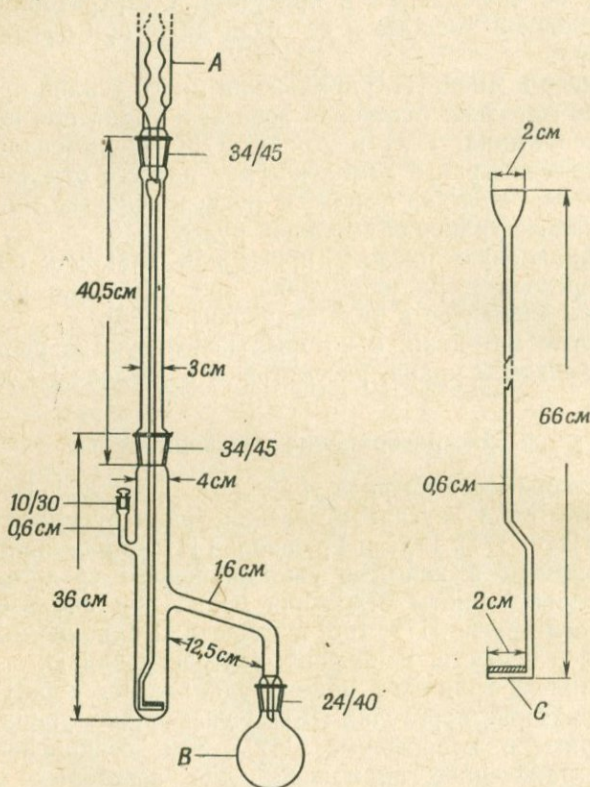


Рис. 1. Экстрактор непрерывного действия.
 А — холодильник; В — колба на 300 мл; С — крупнопористый
 стеклянный фильтр.

аппарат Фридриха для жидкостей. Экстрактор, изображенный на рис. 1, подобен экстрактору, описанному Геберлингом [179], и используется в Национальном бюро стандартов. Боковое ответвление аппарата позволяет добавлять азотную кислоту в процессе экстрагирования. На рис. 2 показан простейший из экстракционных аппара-

тов, применяемых в Калифорнийском университете [182, 183].

Для быстрого экстрагирования растворов применим экстракционный аппарат, изображенный на рис. 3 [184]. Объем, используемый для экстрагирования, составляет всего 15 мл, время экстрагирования сокращено до 15 мин. Для определения следов урана этот объем может быть слишком мал, и в этом случае более пригодным окажется какой-либо другой тип экстракционного аппарата.

Описанная ниже методика является достаточно типичной, однако в зависимости от природы образца могут потребоваться небольшие ее изменения.

Методика (непрерывное экстрагирование) [185]. Навеску 1—5 г сухого вещества помещают в 250-миллитровый стакан, стенки которого предварительно смачивают водой. (Если известно, что в образце присутствуют органические вещества, то их следует разрушить прокаливанием.) Добавляют 20 мл азотной кислоты, нагревают раствор до кипения и выдерживают его при температуре кипения около 30 мин. Затем раствор фильтруют, осадок хорошо промывают разбавленной HNO_3 (1 : 200) и фильтрат упаривают до 10—15 мл. Присутствующие восстановители разрушают, прибавляя 0,2%-ный раствор

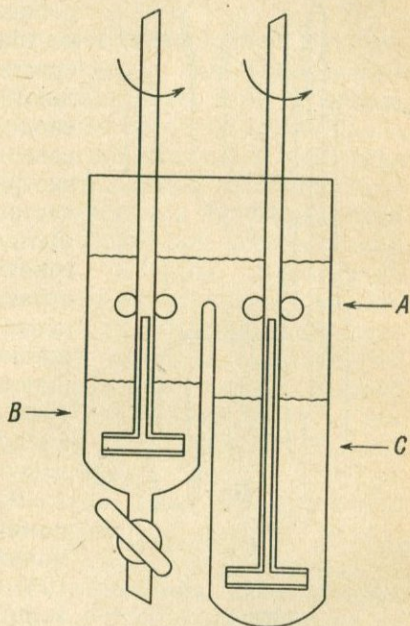


Рис. 2. Экстрактор непрерывного действия, применявшийся в радиохимической лаборатории Калифорнийского университета.

А — эфирный слой; В — раствор, извлекающий уран из эфира; С — раствор нитрата уранила, содержащий высаливатель.

перманганата калия во время выпаривания. Присутствие перманганата калия или двуокиси марганца при экстрагировании недопустимо, поэтому в случае избытка MnO_2

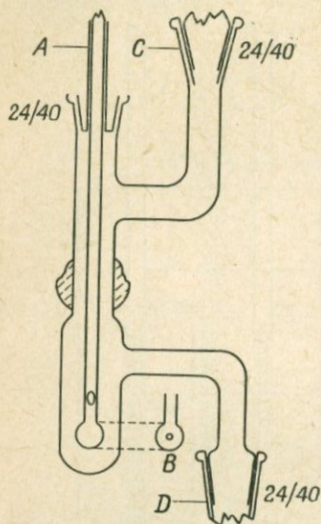


Рис. 3. Центробежный полумикроэкстрактор для экстрагирования этиловым эфиром.

A — плотно пригнанная ось мешалки, которая вращается взрывобезопасным мотором с регулируемым числом оборотов (напряжение 110 в); *B* — вид мешалки сбоку; *C* — шлиф, соединяющий экстрактор с холодильником Фридриха из стекла пирекс; *D* — шлиф, соединяющий прибор с плоскодонной колбой на 100 мл.

его можно перевести в раствор добавлением небольшого количества нитрита натрия. В присутствии иона фосфата добавляют нитрат железа, который сводит к минимуму его мешающее действие. Если при этом экстрагируется заметное количество железа, то оно может быть удалено в процессе многократного непрерывного экстрагирования. Если образец неизвестного состава является жидким, то образец превращают в нитрат, упаривая (обычно дважды) с азотной кислотой до малого объема, как описано выше.

Раствор охлаждают и при помощи раствора нитрата аммония ($700 \text{ г } NH_4NO_3$ на 1 л 10%-ной HNO_3) переносят в экстрактор непрерывного действия и экстрагируют диэтиловым эфиром в течение 30 мин. К этому времени или еще раньше, если раствор имеет тенденцию к гидролизу, добавляют 10 мл раствора нитрата аммония и азотной кислоты (смесь 5 мл на-

сыщенного раствора NH_4NO_3 и 5 мл HNO_3). Водную фазу перемешивают и продолжают экстрагирование еще 30 мин. Нитрат уранила находится теперь в приемной колбе, которая вначале была наполнена 60 мл воды и ~75 мл эфира. Эфир после экстрагирования удаляют выпариванием на водяной бане, раствор переливают в стакан емкостью 250 мл, приливают 8 мл серной кислоты (1:1) и дважды упаривают раствор для удаления азотной кислоты.

На этой стадии можно произвести колориметрический или объемный анализ урана. При использовании объемного метода анализа может оказаться необходимым экстрагирование купферронатов хлороформом для отделения примесей.

2) Помехи при экстрагировании эфиром. Очевидно, что эфирный экстракт, полученный или непрерывным экстрагированием, или другим способом, легче использовать для объемного, чем для весового определения урана, так как экстрагируются в известной степени и некоторые другие элементы. При обработке азотной кислотой количества сурьмы или олова, остающиеся в растворе, совершенно незначительны, следовательно, при использовании окислительно-восстановительных методов определения главными мешающими примесями могут явиться железо, молибден, ванадий и мышьяк. При объемном определении урана с помощью сульфата церия мышьяк не титруется без таких специальных катализаторов, как иодид или четырехокись осмия. Молибден мешает лишь в том случае, если он находится в виде фосфорномолибденовой, кремнемолибденовой кислот и тому подобных соединений. Добавление нитрата аммония перед фильтрованием при приготовлении исходного раствора помогает устранить мешающее действие молибдена осаждением в виде аммонийных солей его гетерополикислот. Если желтые аммонийные соли, содержащие молибден, появляются на стенках при экстрагировании, то, как правило, лучше повторить определение с купферроном — сульфатом церия. Найдено, что молибден почти не экстрагируется, если большую часть избытка кислоты в исходном растворе предварительно нейтрализовать гидроокисью кальция или карбонатом натрия.

Единственными элементами, которые заметно экстрагируются с ураном в указанных условиях, являются церий (IV) и торий. Однако при объемном определении урана при помощи сульфата церия эти элементы не мешают; ион церия (IV) может быть восстановлен перед экстрагированием до церия (III) нитритом натрия.

Если известно, что содержание ванадия в образце менее 1%, то ошибкой, вызываемой его экстрагированным количеством, можно пренебречь. При большем количестве

ванадия ошибка может быть уменьшена выпариванием азотнокислого раствора досуха. В настоящее время не имеется эффективных методик анализа образцов с высоким содержанием ванадия, но в этом случае можно отделить уран осаждением щелочью с использованием гидроксида кальция в качестве носителя, а затем провести экстрагирование.

Если концентрация железа в водном слое высока, то оно в незначительных количествах переходит в эфирный слой.

Мешающие анионы, которые могут связывать уран или вызывать экстрагирование других элементов, должны быть или удалены, или обработаны таким образом, чтобы можно было полностью извлечь уран. Например, фториды и хлориды должны отсутствовать в растворе нитрата, так как они мешают полноте извлечения урана. Хлориды вызывают экстрагирование других элементов, таких как железо (III), в присутствии нитрата кальция; фториды образуют комплексные соединения с нитратом алюминия. Ион сульфата в количестве до 50 мг на 30 мл раствора не затрудняет экстрагирование, а действие больших количеств можно устранить прибавлением иона кальция.

Найдено, что фосфаты уменьшают коэффициент распределения урана при экстрагировании эфиром. Очевидно, что при осаждении урана в виде фосфата уменьшается количество урана, способное экстрагироваться эфиром; было найдено, что даже 12%-ная азотная кислота не растворяет осадок фосфата уранила. Однако с повышением начальной концентрации азотной кислоты увеличивается количество урана, которое будет экстрагировано прежде, чем произойдет осаждение UO_2HPO_4 . Более эффективным способом устранения мешающего действия фосфат-иона является применение нитрата железа или алюминия, которые связывают этот анион в виде комплексного соединения.

3) Экстрагирование купферроната урана [113]. Купферронат урана (IV) растворим в нейтральных органических растворителях [112]. Если водный кислый раствор урана (IV) обработать раствором купферрона в органическом растворителе, то уран переходит в органическую фазу [186]. Этот принцип был использован для количе-

ственного отделения урана, когда его содержание порядка миллиграммов, от различных элементов перед колориметрическим определением урана при помощи хромотроповой кислоты. Впоследствии эта методика была распространена на случай больших количеств урана (порядка граммов).

В результате экстрагирования или осаждения купферроната урана (IV) уран отделяется от алюминия и некоторых других элементов группы гидроксида аммония, а также от щелочных и щелочноземельных металлов и нескольких элементов группы сульфида аммония.

Сурьма является единственным элементом, который ведет себя аналогично урану при двойном купферронатном отделении [113]. Двойное купферронатное отделение состоит в том, что сначала купферроном обрабатывают водный раствор, содержащий элементы в их высших степенях окисления, затем осадок купферронатов экстрагируют и удаляют, а водную фазу после разрушения органических веществ восстанавливают и экстрагируют эфирным раствором купферрона. При такой двойной обработке купферроном, которая в некоторых случаях следует за какой-либо операцией предварительного отделения, уран может быть количественно выделен из большинства материалов.

Методика [113]. Приготавливают около 30 мл прозрачного водного раствора, предварительно освобожденного от основной массы примесей, методом, соответствующим индивидуальным особенностям образца. Этот раствор должен быть свободен от органических веществ и содержать от 0,5 до 5,0 мг U_3O_8 , 2,5 мл H_2SO_4 и пренебрежимо малые количества мешающих элементов. Раствор переливают в цилиндр для экстрагирования (рис. 4), а стенки сосуда ополаскивают H_2SO_4 (1 : 200) в количестве, достаточном для того, чтобы довести общий объем раствора до

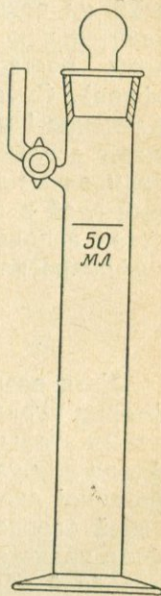


Рис. 4. Цилиндр для экстрагирования.

50 мл. К однородному раствору добавляют 3 мл жидкой амальгамы (см. стр. 79) и перемешивают смесь в течение 5 мин., энергично встряхивая. Восстановленный раствор экстрагируют пятью последовательными порциями, каждая из которых содержит 1,5 мл эфира и 1,5 мл эфирного раствора купферрона (2 г купферрона растворяют в 25 мл воды, раствор отфильтровывают в небольшую делительную воронку, прибавляют 5 мл 6 н. серной кислоты, раствор перемешивают и экстрагируют 25 мл эфира). Смесь в каждом случае энергично встряхивают в течение 1 мин., и расслаивание длится тоже 1 мин. Снижают давление в цилиндре, осторожно открывая боковой кран, затем длинной пипеткой осторожно переносят эфирный слой в платиновый тигель и раствор упаривают досуха, используя для этой цели подходящий источник инфракрасного излучения.

6. Возгонка

Хотя возгоняться способны и хлорид урана, и гексафторид урана, но в аналитической практике используется только последний. Поскольку при применении фтора для удаления урана в виде UF_6 имеют дело с гетерогенной системой, которая в данном случае представляет собой твердое вещество, взаимодействующее с газом, и фтор является весьма реакционноспособным газом, то при подобной обработке можно осуществить хорошее отделение урана от элементов, не образующих летучих фторидов. С другой стороны, в присутствии таких элементов, как молибден, следует ожидать, что гексафторид урана будет загрязнен летучими фторидами этих элементов. Однако даже с этими осложнениями все же возможно произвести хорошее отделение урана от многих обычных примесей. Образцы, содержащие 75—99% окиси урана, а остальное количество в виде окислов железа, кальция, бария и алюминия, успешно фторируются с выходом урана 99,8%. В табл. 1 приведены данные Ларсона и Мильча [187], иллюстрирующие эффективность превращения различных соединений урана в его гексафторид. Кажущаяся неполнота превращения в некоторых случаях, повидимому, обусловлена недостаточной продолжитель-

ностью фторирования, поскольку каждый опыт длился лишь 2 часа.

Таблица 1

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
УРАНА В UF_6

Соединение	Температура превращения, °C	Количество урана, %	
		найденное	вычисленное
UO_3	450	83,2	83,2
		83,6	
		82,8	
U_3O_8	500	83,6	84,8
UF_4	500	76,6	76,8
UO_2F_2	350—400	77,4	77,3
		79,5	
UO_2	450	90,2	88,2
UC_2	350—400	90,8	90,7
		90,8	
		67,2	
		66,6	
$U_2O_3P_2O_7$	530	67,2	68,2
		68,0	
		67,8	
		66,6	

Кроме фтора, можно использовать другие фторирующие средства. При смешивании трифторида кобальта, фторида церия, фторида марганца или дифторида серебра с образцами, из которых необходимо отделить уран, и нагревании до 350—400° происходит образование и отгонка гексафторида урана [188]. Хорошие количественные данные не получены, хотя для UF_4 были отмечены выходы до 98%.

При действии безводного фтористого водорода даже при температуре свыше 700° не образуется летучих соединений урана. С другой стороны, многие другие элементы и их окислы образуют в этих условиях летучие фториды [189, 190]. Так, при взаимодействии двуокиси кремния и тантала с безводным фтористым водородом кремний и титан полностью отделяются от урана. Джонсон и

другие [191] сообщают, что остаток после обработки фтористым водородом смеси тетрахлоридов урана и тантала содержал менее 0,05% тантала и что потеря урана не наблюдалась.

Отделение фтористым водородом и фтором [192—194]. Смеси, из которых уран можно выделять возгонкой, являются металлами и сплавами, осадками из растворов и зольными остатками. При обработке таких продуктов безводным фтористым водородом ниобий, тантал, мышьяк, сурьма, кремний, теллур, селен и т. п. возгоняются в виде фторидов, а уран остается обычно в виде тетрафторида или фтористого уранила. Металлический тантал легко взаимодействует с безводным фтористым водородом, пятиокись тантала более устойчива. Как металл, так и окисел легко реагируют с фтором.

Металлический вольфрам чрезвычайно устойчив по отношению к безводному фтористому водороду, однако WO_3 медленно реагирует и дает остаток 0,6% от исходного количества после 3-часовой обработки при 590° . Как металл, так и окисел хорошо реагируют с фтором. Молибден и окись молибдена взаимодействуют с безводным фтористым водородом в основном так же, как металлический вольфрам и окись вольфрама.

Металлический ванадий, VO , V_2O_4 и V_2O_5 не возгоняются при обработке безводным фтористым водородом. V_2O_5 и VN реагируют, но возгоняются неполностью при 4-часовой обработке. Однако металл, окислы и нитрид возгоняются при обработке фтором.

Окись титана медленно реагирует с безводным фтористым водородом, и при обработке в течение 2 час. при 550° возгонка все еще неполная.

Если анализируемый образец представляет собой раствор, то его необходимо обработать таким образом, чтобы получился твердый остаток, содержащий все количество урана. Растворы выпаривают досуха, а затем обрабатывают, как описано ниже, или осаждают гидроокисью аммония, фильтруют и прокаливают перед обработкой.

Образование легко летучего гексафторида урана используется главным образом при анализе зольных остатков, отходов, огнеупоров и вообще смесей, из которых

трудно отделить уран другими обычными методами. Метод прост и легко выполним.

Методика [192—194]. Анализируемый материал измельчают (30 меш), обрабатывают азотной кислотой до получения густой пасты, затем сушат и прокаливают при температуре 300—400°. Эту операцию повторяют дважды, причем образующиеся при прокаливании крупные куски спекшегося материала каждый раз измельчают вновь. Измельчение лучше всего производить в никелевой лодочке, используемой в последующих стадиях анализа. Прокаленный остаток обрабатывают безводным фтористым водородом при 700° до тех пор, пока в выходящем газе не будут обнаруживаться летучие соединения, что доказывается испытанием в пламени. При желании выходящий газ можно промывать для извлечения летучих веществ.

Остаток после обработки фтористым водородом подвергают действию фтора при 400°. Фторокись и тетрафторид урана, образовавшиеся на первоначальной стадии, превращаются в гексафторид урана и количественно перегоняются в холодную ловушку. (Гексафторид урана может быть загрязнен хромом, танталом, вольфрамом, молибденом или ванадием.) Редкоземельные щелочноземельные и щелочные металлы, железо, никель, кобальт, серебро, алюминий, бериллий, марганец, таллий, свинец, цинк, медь, ртуть и кадмий остаются в реакторе в виде нелетучих фторидов.

Этот метод использовался в редких случаях, вероятно, вследствие нежелания большинства химиков-аналитиков использовать такие реактивы, как фтористый водород и фтор. Однако не следует забывать, что использование этих реактивов может весьма облегчить проведение анализа.

7. Электроосаждение

Ртутный катод успешно используется в течение многих лет в аналитической химии, поскольку он позволяет выделить многие элементы, мешающие при проведении анализа, в то время как другие элементы количественно остаются в кислом электролите. Согласно Ланделю и Гофману [76], электролиз разбавленных серноокислых

растворов обеспечивает количественное выделение висмута, кадмия, хрома, кобальта, галлия, германия, золота, индия, иридия, железа, ртути, молибдена, никеля, палладия, платины, полония, рения, родия, серебра, таллия, олова и цинка. Мышьяк, свинец, осмий и селен количественно выделяются из раствора, но не переходят количественно в катодную ртуть. Сурьма, марганец и рутений неполностью выделяются из электролита. Остальные элементы не осаждаются на ртутном катоде из кислого раствора.

Поскольку уран в кислых растворах не осаждается на ртутном катоде, электролиз на ртутном катоде является удобным и полезным методом выделения большинства примесей из растворов урана перед его аналитическим определением. Эта методика позволяет без потерь за один прием отделить уран даже от больших количеств примесей, способных к осаждению. Однако она неудобна тем, что, во-первых, некоторые более или менее обычные примеси, такие как алюминий, титан и ванадий, не удаляются из электролита и, во-вторых, электролиз продолжается очень длительное время, если необходимо удалить большие количества примесей или если не соблюдаются правильные условия электролиза.

Было определено [195] влияние различных условий электролиза на осаждение хрома, меди, железа, марганца, молибдена, никеля и цинка. В общем, средняя скорость осаждения возрастает с увеличением плотности тока, площади катода, скорости перемешивания, температуры (до 25—40°) и концентрации выделяемого катиона. Средняя скорость осаждения уменьшается с повышением кислотности (в случае меди и цинка это обстоятельство относительно несущественно), объема электролита, глубины погружения анода, количества анодного кислорода в электролите, температуры (выше 25—40°), загрязнений в ртутном катоде и концентрации урана в электролите. В большинстве случаев бывает трудно удалить последние следы выделяемых катионов. Например, для выделения из электролита последних 10% железа или хрома требуется столько же времени, сколько необходимо для выделения первых 90%. Молибден не осаждается на ртутном катоде в заметных количествах из растворов, содержащих 10 г сульфата уранила [196].

Порядок осаждения хрома, меди, железа, молибдена, никеля и цинка, изученный на искусственных растворах урана, содержащих примеси, соответствует, за исключением цинка, тому порядку, который определяется окислительно-восстановительными потенциалами. Осаждение происходит в следующем порядке: цинк—медь, никель—железо, хром и молибден. В среднем общее время, необходимое для выделения всех катионов данной смеси, приблизительно равно сумме времен электролиза каждого из этих катионов в отдельности.

Оптимальные условия для электролитической очистки сернокислых растворов урана с ртутным катодом: объем электролита 50 мл, концентрация свободной серной кислоты 1 н., плотность тока максимально возможная для данной концентрации кислоты (предел около 10 а), анод — плоская платиновая спираль или сетка, точно контактирующая с поверхностью электролита, площадь катода максимально возможная, довольно быстрое перемешивание поверхности ртутного катода, температура электролита 25—40° (обычно достаточно охлаждение водопроводной водой), ртуть для катода — чистая, анионы — хлориды, нитраты и фосфаты должны присутствовать в очень малых количествах или отсутствовать совсем.

Описание аппаратуры и библиография по ртутно-катодному электролизу растворов, содержащих уран, даны в статье «Электролитические методы отделения».

Электролитическое выделение урана. Уран может быть количественно удален электролизом из буферных ацетатных или карбонатных растворов [197—199]. Уран выделяется на катоде в виде окисла, химическая и физическая природа которого зависит от условий осаждения. Скорость осаждения намного увеличивается при повышенной температуре [80—90°]. Желтая трехокись может быть высажена при высоком рН (около 6), если в процессе электролиза просто снижать кислотность раствора. В более кислых растворах происходит восстановление (при значении рН около 3) и уран осаждается в виде закиси-окиси или закиси, или их смеси, цвет которых черный или зеленовато-черный [200]. При рН ниже 4 удаляется не весь уран, а осадок, полученный при рН,

равном 5, неплотен и легко отслаивается [201]. Рекомендуется поддерживать рН от 5 до 7, так как при аналитическом отделении урана несущественно строение образующегося окисла. Более подробные сведения приведены в статье «Электролитические методы отделения». Молибден не отделяется от урана потому, что он также осаждается на катоде в виде окисла [202]. Хорошо отделяются щелочные и щелочноземельные металлы и цинк [199, 203].

Методика. Раствор, содержащий соль уранила, подщелачивают аммиаком, а затем подкисляют уксусной кислотой или прибавляют избыток карбоната аммония (концентрация ацетата аммония должна быть около 0,5 М), а величина рН должна быть равна или выше 6. Обычная концентрация урана около 200 мг на 100 мл. Платиновая чашка служит катодом, а платиновая спираль или сетка, предпочтительно вращающаяся, — анодом. Температуру раствора поддерживают равной 80—90°, электролиз проводят при напряжении 2—6 в и плотности катодного тока ниже 0,2 а/см². Все количество урана обычно удаляется за 1—2 часа; электролиз продолжают до получения отрицательной реакции с ферроцианидом при испытании отдельной порции раствора. Раствор отфильтровывают, если это необходимо, промывают окись разбавленным раствором ацетата аммония, прокаливают и взвешивают в виде U₃O₈.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Введение

Весовые методы определения урана требуют отсутствия или предварительного отделения многочисленных посторонних элементов. В основном эти методы применимы, если уран присутствует в макроколичествах. Взвешивание производят в виде U₃O₈. Это соединение образуется при прокаливании любого из следующих осадков: диураната аммония, тетрафторида урана, закиси (двуокиси) урана, перекиси урана, оксалата урана (IV), купферроната урана и оксихинолята уранила. Многие другие осадки, образующиеся при действии органических

реактивов, при прокаливании дают также закись-окись. Многие из способов весового определения, используемые также для отделения, изложены в разделе II.

Электроосаждение в виде окисла использовали главным образом при подготовке проб для изотопного анализа (см. статью «Электролитические методы отделения»).

Объемные методы рассматриваются обычно как наиболее удовлетворительные для определения макроколичеств урана. Микротитрование может быть выполнено удовлетворительно, но для определения малых количеств урана обычно более предпочтительны колориметрические, а также другие оптические или электрохимические методы. Методы, основанные на предварительном восстановлении урана до четырехвалентного состояния, используются чаще всего. Если при восстановлении образуется соединение трехвалентного урана, то перед титрованием его переводят в четырехвалентное состояние пропусканьем воздуха. Для титрования применяют любые из следующих окислителей: перманганат калия, бихромат калия, сульфат церия, хлорное железо, сульфат железа (III), реже — бромат калия. Обычно бывает необходимо предварительно отделить железо, ванадий, титан и металлы группы сероводорода, особенно мышьяк, сурьму и молибден. Никель мешает восстановлению в редуторе Джонса [204], но не мешает при других методах восстановления.

Возможно титрование солей уранила сильными восстановителями, например двухвалентным хромом [205] или трехвалентным титаном [205—207].

Объемное определение иона уранила путем осаждения титрованным раствором фосфата аммония находит ограниченное применение, главным образом для грубого предварительного анализа [208].

Колориметрические определения как путем визуального сравнения, так и при помощи колориметров, особенно фотоэлектрических фотометров и спектрофотометров, широко применяются для материалов с малым содержанием урана — от 1% до тысячных долей процента или для концентраций от сотен до единиц микрограммов на 1 мл. В присутствии ванадия можно успешно

использовать колориметрирование с перекисью натрия в щелочной среде (NaOH).

Ферроцианидный метод удобен в области концентраций от 8 до 40 $\mu\text{кг}$ урана в 1 мл . Наиболее чувствительные из известных колориметрических методов применимы, как правило, только к практически чистым растворам урана.

Люминесцентный метод анализа при оптимальных условиях с использованием фторида натрия имеет чувствительность до 10^{-11} г урана. Интенсивность флюоресценции можно измерить при помощи подходящих фильтров и фотоэлектрического фотометра. Этот метод широко применяется для решения проблем, связанных с оценкой следов урана, включая биохимические исследования. Подробные сведения по аппаратуре даны в разделе 3, стр 174 и в книге «Analytical Chemistry of the Manhattan Project»*, *chap.* 24.

Интенсивность различных относительно сильных линий спектра испускания урана слишком низка, чтобы этот метод можно было использовать для определения следов урана так же эффективно, как и другие методы. При наиболее благоприятных условиях с медными электродами предел обнаружения оценивается равным 0,1 $\mu\text{кг}$ (см. AChMP, *chap.* 26).

Полярнографически уран может быть определен в количествах от 1 мг до 1 $\mu\text{кг}$. Необходимы многие предварительные разделения. Наиболее чувствительным является косвенное определение по каталитической волне нитрата уранила, но обычно оно редко используется, так как требует отделения урана от большинства анионов и катионов (см. статью «Электрохимические методы»).

При работе с материалами, в которых изменено природное соотношение между изотопами урана, самыми важными являются методы измерения радиоактивности; значение этих методов велико также в химии продуктов расщепления. Наиболее распространены методы измере-

* «Analytical Chemistry of the Manhattan Project», editor-in-Chief C. J. Rodden, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York-Toronto-London, 1950. В дальнейшем эта книга будет сокращенно обозначаться AChMP. — *Прим. ред.*

ния активности, основанные на наличии радия в рудах и минералах урана, особенно если известно, что торий отсутствует. Обсуждение методики измерения радиоактивности см. АСhMP, сар. 28.

Масс-спектрографический метод является единственным методом, заменяющим радиохимические методы при решении вопросов, связанных с изотопным составом урана. Метод широко применяется для разрешения специальных проблем (см. АСhMP, сар. 29).

2. Весовые методы

Весовые методы определения урана чаще всего заканчиваются прокаливанием осадка до черной или зелено-черной закиси-окиси U_3O_8 . Предложены также другие весовые формы, например UO_2 , которая получается при нагревании и охлаждении в токе водорода [209]. Кислый уранилфосфат или аммонийуранилфосфат при прокаливании дают пирофосфат [210]. Установлено, что аммонийуранилванадат при надлежащих условиях прокаливании превращается в $V_2O_5 \cdot 2UO_3$ [210]. Повидимому, последние три весовые формы не имеют никаких преимуществ. Оксихинолят (оксинат) уранила после высушивания до постоянного веса при 130° имеет состав, отвечающий формуле $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON$ [210]. Более подробное описание методики см. в разделе II.

Диуранат аммония, другие окислы и органические соединения урана при прокаливании также превращаются в закись-окись. Нужно поддерживать температуру в пределах от 800 до 1050° при хороших условиях для окисления. При более низкой температуре прокаливании могут получаться продукты, содержащие больше UO_3 , чем U_3O_8 [211—213].

Чтобы избежать механических потерь или улетучивания, органические соединения урана следует прокалывать осторожно, постепенно повышая температуру, при достаточном доступе воздуха. Ошибка за счет механических и других потерь минимальна, если до прокаливании органический осадок покрывают слоем щавелевой кислоты.

Весовые методы дают результаты, совпадающие с результатами объемных методов в пределах $0,1\%$ [75].

Для прокаливания лучше употреблять платиновые тигли. При 1000° кварцевые тигли медленно взаимодействуют с окислами урана.

о-Оксихинолят уранила является единственно пригодной органической весовой формой урана; он осаждается из ацетатных буферных растворов с одним избыточным молем оксина. После сушки в течение 2 час. при 130° его состав соответствует формуле $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON$; ошибка метода менее 0,1%. Продукт может быть взвешен или оттитрован бромом. Если его нагреть до 200° , то избыточный моль оксина удаляется и цвет осадка из кирпично-красного переходит в оливково-зеленый. Однако еще не доказано, что получающийся продукт может служить удовлетворительной весовой формой для количественного анализа; обычно используют соединение с более высоким молекулярным весом. При прокаливании со щавелевой кислотой получают U_3O_8 .

1) Осаждение гидроокисью аммония. Гидроокись аммония, не содержащая карбонатов, количественно осаждает уран из растворов уранила в виде диураната аммония при значениях pH около 4 или выше. Осаждение следует производить в присутствии аммонийных солей; раствор должен быть свободен от веществ, образующих устойчивые комплексные соединения с ионом уранила. Главными комплексообразователями являются карбонаты, цитраты, тартраты и фториды, однако многие органические вещества и некоторые другие неорганические ионы также препятствуют полному осаждению урана.

Для осаждения необходимо применять гидроокись аммония, свободную от карбонатов и растворенной кремнекислоты. Если качественные испытания на карбонат и нелетучие вещества указывают на непригодность реактива, то лучше его готовить из газообразного аммиака и дистиллированной воды, не содержащей углекислого газа. Такой раствор можно получить, пропуская газообразный аммиак из бомбы в дистиллированную воду через трубку с известью.

Методика [71]. Анализируемый раствор, освобожденный от мешающих элементов и всех органических веществ, слегка подкисляют минеральной (лучше азотной) кислотой и кипятят до полного удаления CO_2 . Дают рас-

твору немного остыть и добавляют бумажную массу. Затем при перемешивании приливают в небольшом избытке гидроокись аммония (1:4), свободную от углекислоты, до тех пор, пока раствор не будет иметь отчетливый запах аммиака. (В точке перехода индикатора метилового красного рН недостаточно высок.) Раствор осторожно кипятят, избегая толчков жидкости, до полной коагуляции осадка, но не менее 5 мин., добавляя в случае необходимости еще небольшое количество гидроокиси аммония. Осадок имеет тенденцию пептизироваться и проходить сквозь фильтр. Дают осадку осесть и после добавления бумажной массы фильтруют, декантируя через бумажный фильтр «белая лента». Затем осадок промывают горячим 2%-ным раствором нитрата аммония, к которому добавлено несколько капель гидроокиси аммония. Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель, сушат и прокаливают при 800—850°. После охлаждения в эксикаторе осадок взвешивают в виде U_3O_8 .

2) **Осаждение другими основаниями.** Вместо гидроокиси аммония можно использовать пиридин [77] или гексаметилентетрамин [80]. Ход анализа аналогичен осаждению аммиаком. Главные преимущества этих методов: 1) углекислота меньше затрудняет осаждение благодаря более слабым основным свойствам пиридина и гексаметилентетрамина; 2) достигается более полное отделение от меди, никеля, цинка, магния и кобальта по сравнению с осаждением аммиаком.

Осадок, образующийся с пиридином, считают диурановой кислотой $H_2U_2O_7$, его обычно прокаливают и взвешивают в виде U_3O_8 .

Обычные мешающие элементы должны отсутствовать; сульфат аммония в концентрациях свыше 10% существенно мешает. Так, чтобы достичь количественного осаждения в присутствии 15% сульфата аммония, придется вводить чистый пиридин в значительном избытке. Данная методика особенно пригодна для отделения щелочноземельных элементов.

Методика [71]. К слабокислому, лучше азотнокислому, раствору соли уранила, свободному от углекислоты, добавляют несколько капель индикатора метилового

красного и нагревают раствор до кипения. При энергичном перемешивании медленно добавляют 20% -ный раствор пиридина до образования желтого осадка $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и изменения окраски индикатора. Затем добавляют еще 10 мл раствора пиридина и выдерживают раствор на водяной бане до коагулирования осадка и просветления раствора. Если при этом индикатор опять становится красным, то добавляют немного пиридина. Осадок фильтруют, промывают горячим 3% -ным раствором нитрата аммония, прокалывают и взвешивают в виде U_3O_8 .

3) Осаждение перекисью водорода. При действии перекиси водорода на кислые растворы урана с рН 0,5—3,5 осаждается перекись урана [214]. Осаждение происходит количественно только при определенных температурных условиях, контроле кислотности среды, избытке перекиси водорода, определенном времени отстаивания и отсутствии некоторых посторонних ионов [83]. При количественном определении необходимо раствор заморозить, дать ему стоять, затем нагреть до 2° и фильтровать [215, 216]. Для поддержания рН раствора в необходимых пределах может потребоваться добавление раствора аммиака [217].

Для полного осаждения необходим избыток перекиси, причем вообще избыток не вреден, но добавление его свыше двукратного количества нецелесообразно [82]. Ион сульфата мешает полному осаждению, если отношение сульфата к урану равно или больше 1 : 1. При соответствующих условиях этим методом можно отделить уран от натрия [218], магния [219], кальция [220], алюминия [221], редкоземельных элементов [222], титана [223], никеля [224], лития, кобальта, марганца, меди и кадмия [84].

Щелочноземельные металлы, если они присутствуют в больших концентрациях, а также ванадий адсорбируются осадком.

Мешают определению те катионы, которые или адсорбируются осадком или осаждаются в сходных условиях, а именно: торий, цирконий, гафний, калий, аммоний и железо [83]. Мешающее действие железа заключается в его каталитическом влиянии на процесс разложения перекиси водорода [см. 214, 215, 225—228]. Это действие может быть более или менее полно устранено связыва-

нием железа в виде комплексного соединения молочной [229], малоновой [228—230] или уксусной [89] кислоты или простым охлаждением раствора [215]. Однако при подобной обработке некоторое количество железа все же может перейти в осадок [227]. Торий полностью осаждается перекисью водорода. Цирконий и гафний также осаждаются. Ионы калия и аммония замедляют осаждение.

Некоторые анионы замедляют или мешают осаждению. Хлориды замедляют [84], а сульфаты и фториды, как установлено, значительно ухудшают полноту осаждения [85, 86].

Промывание осадка очень важно; для него можно рекомендовать раствор, имеющий рН около 2,0—2,5 и содержащий 3% перекиси водорода и 3% нитрата аммония [221].

Методика. Желательно, чтобы анализируемый раствор был азотнокислым или уксуснокислым; допустимо присутствие иона хлорида, хотя он и снижает полноту осаждения. Устанавливают рН раствора около 2—2,5, используя для этой цели гидроокись аммония. Если присутствует железо, то на этой стадии его связывают, добавляя молочную кислоту. Раствор охлаждают почти до замерзания и при перемешивании добавляют 30%-ную перекись водорода; полнота осаждения обеспечивается количеством, вдвое большим стехиометрического. Замораживают раствор при -45° в бане из спирта и сухого льда и выдерживают при этой температуре не менее 1 часа. Затем пробе дают оттаять, ее фильтруют и промывают раствором, содержащим 3% перекиси водорода и 3% нитрата аммония, рН которого около 2—2,5. Пока мешающее действие железа не устранено, температура раствора не должна превышать 2° . Обычно для фильтрации пригоден бумажный фильтр «синяя лента», который предварительно смачивают промывным раствором; если же осадок очень мелкий и желатинообразный (в случае высокого содержания железа), то лучше всего использовать плотный стеклянный фильтр. В этом случае осадок вновь растворяют и осаждают в виде диураната аммония, а затем прокаливают и взвешивают в виде U_3O_8 .

4) Осаждение фосфатом. Иногда полезно использовать фосфатное осаждение, так как при этом устраняется операция отделения P_2O_5 [95]. Фосфат может быть

растворен в разбавленной серной кислоте, а уран восстановлен и определен объемным способом. Прокаливание осадка, необходимое для весового определения, повидимому, невозможно [459]. Осадок, образованный фосфатами щелочных металлов, прочно удерживает щелочные металлы, и поэтому при весовом определении получаются завышенные результаты. С однозамещенным фосфатом аммония [176] (после кипячения в течение 30 мин.) легко образуется фильтруемый кристаллический осадок и результаты определения более точные.

Методика [71]. Подкисленный раствор, не содержащий металлов, образующих нерастворимые фосфаты, подогревают и нейтрализуют в горячем состоянии раствором NH_4OH (1:1) до появления осадка. Образовавшуюся муть растворяют несколькими каплями азотной кислоты и приливают избыток 10%-ного раствора фосфата аммония. Раствор нагревают до кипения и по каплям добавляют раствор аммиака (1:1) до полного осаждения. Раствор кипятят в течение 30 мин., затем дают осадку осесть, фильтруют, промывают 5%-ным раствором нитрата аммония и прокаливают до $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

5) Осаждение щавелевой кислотой. Щавелевая кислота количественно осаждает уран (IV). Раствор не должен содержать органических соединений, образующих комплексные соединения или осадки с ураном (IV). Не должны присутствовать фториды, большие количества сульфатов или фосфатов. Если раствор предварительно восстановлен электролизом на ртутном катоде или цинковой амальгамой после осаждения аммиаком, то никакие катионы в умеренных количествах, кроме тория и редких земель, не мешают осаждению. В результаты определения необходимо ввести поправку на растворимость оксалата, которая зависит от концентрации соляной кислоты в растворе.

Осаждение ведут примерно 6%-ной щавелевой кислотой в солянокислой среде, концентрация которой обычно выше 3 н.; если концентрация ниже 2 н., то могут выпасть другие оксалаты, например оксалаты цинка, железа (II) и меди. При фильтровании осадка без предварительного отстаивания около 0,5—1% урана проходит в фильтрат [231]. При охлаждении и отстаивании раствора осаждение

становится почти количественным [232]. Методика осаждения аналогична описанной в разделе II, 2. Осадок прокаливают и взвешивают в виде U_3O_8 .

6) Осаждение таннином [71, 170]. Осадок комплекса урана с таннином очень объемист, поэтому таннин более целесообразно использовать в случае малых количеств урана. Танниновый комплекс растворим в минеральных кислотах и в горячей уксусной кислоте, но нерастворим в разбавленном растворе аммиака, карбонате аммония и в аммиачных растворах таких солей, как ацетат, оксалат и тартрат аммония. Поэтому этот метод имеет огромное значение при извлечении урана из растворов после осаждения таких элементов, как железо. Поскольку таннин из аммиачных растворов осаждает множество других элементов, необходимо произвести обычные предварительные разделения.

Методика [71]. Анализируемый раствор освобождают от примесей железа, алюминия, хрома, ванадия, ниобия, тантала, титана, циркония, гафния и тория. Далее ход анализа бывает несколько различным в зависимости от присутствия тартратов, оксалатов или ацетатов. Если присутствуют ацетаты, то в раствор добавляют гидроокись аммония почти до полной нейтрализации, кипятят, затем прибавляют 5 г хлорида аммония, избыток свежеприготовленного 5%-ного раствора таннина (не менее 5 ч. таннина на 1 ч. урана) и приливают 10%-ный аммиачный раствор ацетата аммония до тех пор, пока осадок не скоагулирует и жидкость не станет прозрачной. Раствор смешивают с бумажной массой, оставляют стоять не менее 12 час., фильтруют и промывают осадок слегка аммиачным раствором нитрата аммония. Если объем осадка велик, то его смывают обратно в стакан, взбалтывают с промывным раствором и снова фильтруют. Промытый осадок прокаливают и взвешивают в виде U_3O_8 .

7) Осаждение о-оксихинолином [71]. Гехт и Райх-Рорвиг [120] усиленно рекомендуют этот способ для весового определения малых количеств урана в минералах при условии отделения соответствующих примесей.

Методика [71]. Раствор хлорида или нитрата упаривают до небольшого объема, нейтрализуют раствором аммиака и обрабатывают 1—2 г ацетата аммония и

достаточным для образования 5%-ного раствора количеством уксусной кислоты. Раствор нагревают до кипения и по каплям добавляют избыток раствора реактива. (Реактив готовят, вливая раствор 3 г оксина в 3 мл уксусной кислоты в 100 мл горячей воды, охлаждая и фильтруя смесь.) Раствор охлаждают, фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель, промывают теплой водой, сушат при 105° и взвешивают. Установлено, что осадок имеет формулу $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON$ и содержит 33,86% урана.

Остальные весовые методики определения урана в сущности не отличаются от приведенных в разделе II.

3. Объемные методы

Обычными объемными методами определения урана являются следующие: 1) восстановление до четырехвалентного состояния и титрование раствором обычного окислителя; 2) титрование солей уранила такими титрованными растворами осадителя, как фосфат, ферроцианид или щелочь; 3) осаждение урана в виде таких соединений, как *o*-оксихинолят, и титрование осадителя, входящего в состав осадка. Первый метод, самый распространенный, в общем наиболее точен, второй — более быстрый и применяется в том случае, когда можно удовлетвориться приближенными результатами, третий — имеет то преимущество, что для титрования 1 моля урана требуется 12 эквивалентов брома.

Если требуется определить только содержание урана (IV), то во многих случаях достаточно обработать анализируемую пробу сульфатом церия (IV) или солями железа (III). Образовавшееся закисное железо, которое эквивалентно содержанию урана (IV), титруют затем обычным способом. Этот метод применим только к определенным веществам, таким как UO_2 , U_3O_8 , UF_4 и UCl_4 .

Хотя растворы уранила можно титровать прямо титрованными растворами титана (III) или хрома (II), однако реакции восстановления редко применяются из-за особых предосторожностей, необходимых при хранении титрованных растворов. Титрование хромом (II) используют тогда, когда нужно избежать мешающего действия

фторидов [233]. Обычно бывает легче восстановить уран до четырехвалентного состояния и титровать окислителями.

Уран обычно восстанавливают цинком, хотя иногда применяют серебро, хром (II) или электролитические методы; в результате, как правило, образуется смесь трех- и четырехвалентного урана. За исключением некоторых потенциометрических методов, уран (III) окисляют воздухом до четырехвалентного состояния. Количественное восстановление непосредственно до четырехвалентного состояния достигается при помощи жидкой цинковой амальгамы или серебром при определенных контролируемых условиях. В некоторых лабораториях серебряный редуктор широко применяется для рядовых работ. Однако восстановление нужно проводить при повышенной, вполне определенной температуре, причем редуктор требует частой регенерации. Амальгамированный цинк, используемый в редукторе Джонса, наиболее удобный и широко применяемый восстановитель. Однако при восстановлении жидкой цинковой амальгамой, если для каждой пробы используется свежая амальгама, меньше мешают вещества, осаждающиеся на амальгаме.

Для титрования восстановленных растворов урана наиболее часто применяют следующие окислители: перманганат калия, сульфат церия (IV), бихромат калия и сульфат железа (III). Конец титрования устанавливают или посредством индикаторов или электрохимическими способами. При макротитрованиях любым из этих окислителей можно достичь точности выше 0,1%, но при работе с малыми количествами урана (менее 10 мг) ошибки возрастают. Для количеств, меньших 10 мг, следует использовать небольшие редукторы и микробюретки. При титровании разбавленными растворами сульфата церия [234—236] или бихроматом калия [237] можно определить до 0,1 мг урана с точностью $\pm 2\%$. Используя аппараты особой конструкции и применяя электрометрические методы титрования, можно определить уран в количествах от 0,2 до 0,4 мг с точностью 5—10% даже в присутствии железа [238].

Выбор титрующего реактива зависит от ряда факторов, включая скорость реакции при комнатной температуре, возможные возражения против введения таких

катализаторов, как железо или фосфорная кислота, возможность защиты горячих растворов от окисления воздухом, мешающие вещества, устойчивость титрующего раствора и желаемая точность определения. Единственной методикой, позволяющей установить конечную точку титрования при обычной комнатной температуре без добавления катализаторов, является титрование перманганатом. Однако, если при таком титровании не применяется обычный защитный раствор фосфорной кислоты и сульфата марганца, хлориды должны отсутствовать. Кроме того, перманганат не так устойчив, как бихромат или сульфат церия. Титрование при комнатной температуре сульфатом церия и бихроматом в присутствии избытка железа или фосфорной кислоты или их смеси дает вполне удовлетворительные результаты как при прямом определении, так и обратном титровании избытка окислителя закисью железа. Конечная точка титрования при работе с сульфатом церия может быть визуально установлена более точно, чем с бихроматом, вследствие темной окраски хрома (III), однако, применяя в последнем случае методику потенциометрического титрования, можно повысить точность определения. Для точных работ бихромат имеет то преимущество, что его титр устанавливается непосредственно по весу. Титрование железом (III) выполняется в большинстве случаев при повышенной температуре, поэтому раствор необходимо защищать от окисления воздухом. Титрование железом (III) можно применять для образцов с высоким содержанием железа, так как в этом случае оно не мешает определению.

Титрование броматом калия является менее точным методом (ошибка достигает 0,4%), однако его можно использовать для определений в присутствии соляной кислоты и, кроме того, при этом анализируемый раствор не загрязняется такими веществами, как фосфаты или соли церия, что иногда бывает нежелательно.

Окисление урана (IV) избытком периодата и титрование избытка периодата раствором тиосульфата после восстановления иодидом возможны, но не дают, повидимому, никаких практических преимуществ [239].

Потенциометрические методы позволяют точно определить количество урана низших степеней валентности и

в том же растворе одновременно определить несколько других металлов, но для обычных аналитических работ они требуют слишком большой затраты времени. Однако методика потенциометрического титрования сульфатом железа (III) хорошо изучена и освоена [240], так как этот метод позволяет устранить мешающее действие больших количеств железа. При титровании солями железа (III) конечную точку окисления урана (IV) в уран (VI) можно определить при помощи роданидов, но менее точно, чем потенциометрически. Роданид пригоден как внутренний индикатор при титровании хлоридом железа при температуре ниже 90° , так как при более высоких температурах красная окраска роданида железа разрушается. Определение конечной точки титрования уран (III)/(IV) потенциометрическим методом позволяет устранить операции пропускания воздуха и удаления кислорода, которые необходимы в случае титрования при повышенных температурах. Амперометрическое титрование урана солями железа можно проводить при комнатной температуре, но оно приводит к несколько большим ошибкам, чем потенциометрическое титрование [241, 242]; однако молибден, повидимому, не мешает определению.

1) Стандартные образцы. В данном разделе рассматриваются стандартные образцы для применения при объемных методах. Были изучены два класса стандартных урановых материалов: а) первичный стандарт U_3O_8 и б) стандартные образцы руд известного состава (рудные эталоны).

а) Первичные стандарты. К первичному стандарту предъявляются [243] следующие требования: простота приготовления и точная воспроизводимость, легкость точного определения степени чистоты, устойчивость при обычных лабораторных условиях.

В качестве первичных стандартов можно воспользоваться трехокисью мышьяка, бихроматом калия и оксатом натрия. Однако более выгодно применение урановых стандартных материалов, так как конечная точка титрования при установлении титра и при практических анализах будет одной и той же и благодаря большому эквивалентному весу урана ошибки взвешивания при установлении титра будут меньше.

Металлический уран невозможно приготовить в таком чистом виде, как U_3O_8 , и трудно получить образцы, не содержащие окислов. Однако он иногда применяется в некоторых методиках, основанных на выделении газов.

Двуокись урана имеет непостоянный состав, ее нельзя высушить при 110° без частичного окисления.

Трехокись урана непригодна вследствие гигроскопичности [244].

Перекристаллизованный ацетат уранила $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ после сушки на воздухе содержит не вполне определенное количество гидратной воды, но если произвести анализ, его можно использовать в качестве вторичного стандарта. После сушки при 115° он становится безводным и содержит урана несколько больше, чем это следует из формулы. Растворы его нестойки, особенно на свету [245].

Уранат урана (IV) U_3O_8 является единственным чистым соединением урана, которое можно использовать в качестве первичного стандарта. Широкое применение нашел стандартный образец этого соединения под маркой MS-ST. Стандартный образец U_3O_8 марки MS-ST анализировали в различных лабораториях. Спектральные анализы указали на отсутствие заметных количеств каких-либо загрязнений. Потери при прокаливании этого

Таблица 2

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА U_3O_8 МАРКИ MS-ST
ПОСЛЕ ПРОКАЛИВАНИЯ

Лаборатория	Число определений	Использованный стандарт	Найденное количество U_3O_8 , %	Ссылки на литературу
Национальное бюро стандартов	14	$K_2Cr_2O_7^b$	$99,93 \pm 0,01$	246
Принстон ^a	12	$K_2Cr_2O_7^b$	$99,95 \pm 0,01$	247
Принстон ^a	11	$As_2O_3^в$	99,95	248

^a Имеется в виду лаборатория Принстонского университета. — Прим. ред.

^b Стандарт № 136. Национальное бюро стандартов.

^в Стандарт № 83. Национальное бюро стандартов.

образца колеблется от 0,02% при 800° до 0,05% при 1100°; но эти потери при данной температуре отклоняются менее чем на 0,01% за период до четырех месяцев [246]. Результаты объемного анализа [247—249] приведены в табл. 2.

б) Рудные эталоны. Стандартными рудными образцами были образцы однородной урановой смоляной руды, песчаника, содержащего карнотит, и монацита, которые соответствовали различным типам урановых руд, встречающихся в практической работе аналитической лаборатории; они были проанализированы несколькими методами и различными авторами; проделанная работа позволила установить состав образцов со значительной достоверностью. При анализе руд такие эталоны весьма полезны для контролирования аналитических операций, поскольку ошибки, вызываемые растворимостью осадков, различием концентраций, влиянием одного элемента на осаждение другого, сходным образом сказываются как на пробе, так и на эталоне.

2) Восстановление. Наиболее обычным способом восстановления растворов уранила является восстановление амальгамированным цинком обычно в редукторе Джонса [75, 202], однако часто также используются жидкие цинковые амальгамы. Растворы уранила восстанавливаются при кипячении с чистым цинком [202, 235, 250].

а) Редукторы Джонса (твердые амальгамы цинка). Приготовление и применение редукторов Джонса с цинком, амальгамированным 1—5% ртути, описаны в ряде работ [110, 251]. Восстановление этим способом всегда приводит к образованию смеси трех- и четырехвалентного урана и требует последующего пропускания воздуха или другой специальной операции окисления [312]. Количество амальгамированного цинка, необходимого для зарядки редуктора, колеблется примерно от 200 до 800 г. Растворы с содержанием урана порядка 17 мг/мл могут быть удовлетворительно восстановлены пропусканием пробы со скоростью около 15 мл/мин через колонку длиной 20 см, содержащую 180 г цинка, амальгамированного на 2%. Для бедных руд применяются редукторы большего размера во избежание помех от следов некоторых металлов, которые

в этом случае осаждаются в верхней части редуктора. Через большой редуктор можно пропускать растворы со скоростью 60 мл/мин, однако и промывать его нужно больше, чем редуктор меньшего размера. В обычных анализах проба, растворенная в 100 мл разбавленной (1 : 19) серной кислоты, вымывается из редуктора тремя порциями разбавленной серной кислоты (1 : 19) по 30 мл и тремя порциями воды также по 30 мл. При этом в 600-граммовом редукторе длиной 40 см иногда остается до 0,1% урана [249]. При промывании редуктора следует дать промывной жидкости стечь до верха колонки цинка перед тем, как налить следующую порцию.

Установлено, что при действии воздуха на цинковую амальгаму образуются следы перекиси водорода, но не доказано, что это происходит в серноокислых растворах. Более того, перекись водорода полностью разлагается, если ее серноокислый раствор пропускают через цинковый редуктор [252].

Чаще всего при восстановлении в редукторе Джонса с амальгамированным цинком и последующем титровании используют растворы сульфатов и перхлоратов. Пригодны также растворы хлоридов, если приняты меры для защиты от действия иона хлора на титрование. Другими анионами, влиянием которых можно пренебречь, являются ионы борной и борофтористоводородной кислот.

Микроколичества урана могут быть восстановлены в малом редукторе Джонса, имеющем столбик цинка высотой около 50 мм и диаметром 7 мм, причем вместо крана обычно впаивают пластинку из пористого стекла. Растворы уранила объемом 2—10 мл приходится просасывать через редуктор, иначе жидкость не проходит [234].

Другие вещества, восстанавливающиеся в редукторе и в дальнейшем титрующиеся тем же реактивом, должны отсутствовать [76]. Нитраты и нитриты частично восстанавливаются в вещества, такие как гидроксилламин, которые затем окисляются титрующим раствором. Азотная кислота и нитраты часто прочно удерживаются осадками и не удаляются полностью при промывке или даже при двукратном дымлении с серной кислотой [71, 111]. Присутствие в больших количествах ацетатов, которые также

крайне трудно удаляются при дымлении с серной кислотой, ведет к несколько завышенным результатам. Политионовые кислоты, которые иногда вводятся при предварительном осаждении металла сероводородом, тоже мешают титрованию. Органические вещества, особенно легко окисляющиеся, должны быть удалены; к таким относятся соединения муравьиной, щавелевой и винной кислот, а также спирт. Для удаления этих веществ раствор обычно упаривают с серной кислотой в присутствии перманганата калия, хлорной кислоты или персульфата аммония. Такие соединения, как фторид, оксалат и гипофосфат, которые осаждают уран (IV), должны отсутствовать [237]. Наличие в пробе 0,3—0,4 г фосфорной кислоты на 0,4—0,5 г урана не сказывается на результатах анализа или сказывается в незначительной степени [237]. Однако если содержание фосфата заметно выше указанного, то в самом редукторе и в восстановленном растворе осаждается фосфат урана, что ведет к заниженным результатам. Ион фосфата замедляет восстановление растворов урана, поэтому пробы, содержащие 0,1—0,5 г фосфорной кислоты, восстанавливаются все более и более трудно, а пробу с содержанием 1,0 г фосфорной кислоты фактически невозможно удовлетворительно восстановить.

Металлы, более электроположительные, чем уран, такие как щелочные металлы, включая ион аммония, щелочноземельные, бериллий, алюминий, торий и редкоземельные, за исключением европия, не мешают восстановлению. Восстановленный в редукторе Джонса европий может быть неполностью окислен при пропускании воздуха и, кроме того, может вызвать другие осложнения вследствие малой растворимости сульфата европия [253]. Допустимо также присутствие циркония, кобальта, цинка и марганца. Однако такие металлы, как никель, кадмий, медь, серебро, золото, ртуть, мышьяк, сурьма, висмут, олово, свинец, селен, теллур и платина, осаждаются на цинке и мешают восстановлению, если они содержатся в слишком больших количествах. Например, при использовании редуктора, содержащего 180 г цинка, амальгамированного 2% ртути (по весу), допустимо содержание никеля в пробе менее 300 мг [204]. Осаждение никеля

сопровождается бурным выделением водорода и неполным восстановлением. Однако Гримальди [254] обнаружил, что цинковый редуктор, содержащий 10% ртути, не отравляется никельсодержащими растворами; даже после пропускания 5 г никеля в редукторе не наблюдалось осаждения металла. Можно применять солянокислые или сернокислые растворы. Изменения валентности урана, железа, ванадия, титана и молибдена при восстановлении одинаковы для редукторов и с 2 и с 10% ртути. Эту амальгаму готовят взбалтыванием 180 г цинка (20 меш) с 400 мл раствора, содержащего 23,6 г хлорида ртути и 10 мл азотной кислоты, в течение 2 мин.

Железо, олово, молибден, ванадий, вольфрам и ниобий восстанавливаются в редукторе и мешают титрованию, увеличивая расход окислителя. Сюда же можно отнести еще титан и хром, которые, однако, при последующем пропускании воздуха полностью окисляются: титан (III) в титан (IV), а хром (II) в хром (III), если, конечно, количества их не слишком велики.

Приготовление. Приблизительно 2%-ную амальгаму готовят следующим образом: 180 г химически чистого цинка (20 меш) сначала промывают 100 мл разбавленной азотной кислоты (1:200), а потом три раза водой. Затем цинк активируют, обрабатывая его серной кислотой (1:19) примерно 10 сек., быстро промывают тремя порциями воды по 100 мл и тотчас амальгамируют, взбалтывая его в течение 10 мин. с 100 мл 3,6%-ного раствора* хлорида ртути (23,6 г хлорида ртути на 400 мл раствора), к которому добавлена капля серной кислоты. Раствор декантируют и несколько раз промывают амальгаму серной кислотой (1:100). Наполняют трубку редуктора (диаметром около 16 мм) водой и вводят амальгаму порциями, заполняя каждый раз около 2,5 см по высоте трубки, осторожно уплотняя ее стеклянной палочкой.

Методика. Новый или долго не употреблявшийся редуктор промывают 4—5 порциями серной кислоты (1:19) по 30 мл каждая и затем устанавливают чистую прием-

* В оригинале опечатка, должно быть 5,9%-ного раствора.—
Прим. ред.

ную колбу. Анализируемый раствор, содержащий 17 мг урана в 1 мл серной кислоты (1 : 19), пропускают через редуктор со скоростью около 15 мл/мин. Колонку промывают пятью порциями серной кислоты (1 : 19) по 30 мл и затем 30 мл воды. После первой порции кислоты скорость пропускания увеличивают до 30 мл/мин. Перед добавлением новой порции дают жидкости стечь до верхнего уровня амальгамы. При такой промывке в редукторе диаметром 19 мм и высотой 20 см остается менее 0,05 мг урана. Скорость пропускания и количество промывной жидкости изменяют в зависимости от размеров редуктора, концентрации урана и требуемой точности анализа.

б) Жидкие цинковые амальгамы. Жидкие цинковые амальгамы, как и твердые, восстанавливают соли уранила до урановых солей. Причем, как указывает Наказоно [255], уран (VI) может быть количественно восстановлен до четырехвалентного состояния взбалтыванием с насыщенной жидкой цинковой амальгамой в атмосфере воздуха. Сотрудники Принстонской лаборатории [256] рекомендуют 5-минутное взбалтывание раствора урана в 5—15%-ной серной кислоте с 5 мл жидкой цинковой амальгамы, а для отделения амальгамы используют способ, предложенный Наказоно. Согласно другим исследованиям [257], при восстановлении 6%-ного раствора по серной кислоте получаются заниженные результаты, а использование более кислых растворов (10% по серной кислоте) дает удовлетворительные результаты. Помехи от никеля и других металлов, осаждающихся в редукторе Джонса, устраняются при работе со свежей амальгамой для каждой новой пробы. Последнее обстоятельство не вызывает особых затруднений благодаря легкости регенерации использованной амальгамы. Микроколичества урана восстанавливаются количественно жидкой цинковой амальгамой до четырехвалентного состояния, однако в весьма жестких условиях [236, 258]. При восстановлении на воздухе с использованием техники микроанализа ошибка холостого опыта, вызванная, очевидно, перекисью водорода, была эквивалентна примерно 5 мг перекиси водорода на 1 л раствора [236]; ошибка при применении макрометодики составляет 8 мг перекиси на

1 л раствора [256]. При микровосстановлении на воздухе ошибка холостого опыта колеблется в пределах до 50%, но в атмосфере углекислого газа значительно уменьшается и становится воспроизводимой. Она может быть полностью устранена, если за восстановлением следует обработка перманганатом, а затем повторное восстановление, которое в обоих случаях проводится в атмосфере углекислого газа [236]. При восстановлении жидкой цинковой амальгамой 0,1—1,0 мг урана в присутствии 20 мг хрома последний, очевидно, оказывает тормозящее действие на восстановление урана до четырехвалентного состояния, причем это действие усиливается при возрастающих количествах хрома [258].

Приготовление. Для приготовления жидкой цинковой амальгамы (2,4% цинка по весу) 50 г гранулированного до 20 меш цинка, тщательно промытого серной кислотой (1 : 50), и 2 кг ртути нагревают при умеренной температуре на песчаной бане в течение ночи под слоем раствора 1 н. серной кислоты объемом около 100 мл. После охлаждения водный слой удаляют и амальгаму переносят в делительную воронку. Жидкую амальгаму медленно сливают в 1 н. серную кислоту, под слоем которой амальгама хранится до употребления, а твердый остаток используют вместо гранулированного цинка при следующем приготовлении. Для каждого определения применяют каждый раз новую порцию амальгамы. Отработанную амальгаму промывают 20%-ной серной кислотой и переносят в делительную воронку; жидкой части дают медленно стечь в 20%-ную серную кислоту, промывают 1 н. серной кислотой и амальгамируют, как описано выше.

Методика [256]. Раствор уранила, содержащий 10—15 мл серной кислоты и освобожденный от органических веществ, количественно переносят в делительную воронку на 250 мл (рис. 5), применяя ледяную воду с таким расчетом, чтобы общий объем раствора не превышал 100—110 мл. Добавляют 5 мл жидкой цинковой амальгамы и взбалтывают смесь в течение 5 мин. Затем воронку опрокидывают и, осторожно открывая кран, снижают давление; снова перевернув воронку, вынимают пробку и тщательно промывают, собирая промывные

воды в коническую колбу емкостью 500 мл. На делительную воронку надевают резиновую пробку от колбы Бунзена емкостью 125 мл, боковой отросток которой соединен с резиновой грушей. Налив в колбу Бунзена 75 мл 1%-ной серной кислоты, в нее вставляют делительную воронку с пробкой. При помощи груши создают давление в колбе, затем осторожно открывают кран делительной воронки и дают выйти воздуху. Когда некоторое количество воздуха удалится, амальгама стекает вниз, одновременно промываясь поднимающейся в воронку разбавленной серной кислотой. Когда последняя капля амальгамы стечет из воронки, быстро закрывают кран. (Если несколько капель амальгамы остается в воронке, то добавляют немного ртути и разбавленную амальгаму также опускают в колбу, причем она промывается поднимающейся кислотой.) Промывной раствор полностью передавливают в воронку, после чего ее отделяют от колбы, восстановленный раствор спускают в коническую колбу емкостью 500 мл и тщательно промывают воронку. Затем восстановленный раствор титруют.

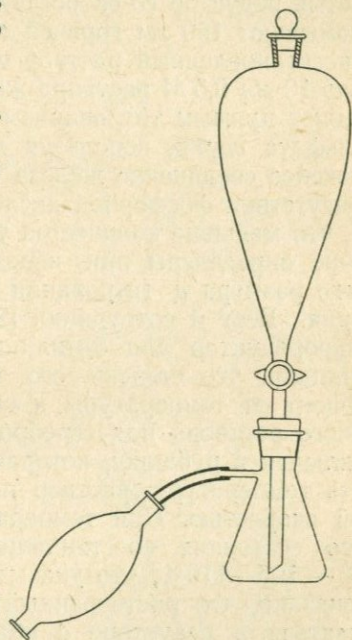


Рис. 5. Аппарат для отделения восстановленного раствора от жидкой амальгамы.

в) Серебряный редуктор. Бирнбаум и Эдмондс [259] указывают, что уран количественно восстанавливается до четырехвалентного состояния в серебряном редукторе Вальдена в горячих 4 М растворах соляной кислоты. Высокая кислотность повышает потенциал пары уран (VI)/(IV), тогда как высокая концентрация иона хлора понижает потенциал пары Ag/AgCl . Позднее Бинс

и др. [260] предложили измененную методику, согласно которой 50 мл раствора (4 М по серной кислоте, 1 М — по соляной кислоте), содержащего 100—400 мг урана, нагревают до 70—90° и пропускают через предварительно нагретый редуктор со скоростью около 20 мл/мин. Редуктор промывают 150 мл горячей смеси 4 М H_2SO_4 и 1 М HCl , а восстановленный раствор сливается в колбу, содержащую 10 мл 0,5 М раствора железных квасцов. Уран определяют прямым титрованием на холоду 0,1 н. раствором сульфата церия, используя в качестве индикатора комплексное соединение железа (II) с 1,10-фенантролином в присутствии фосфорной кислоты. Было также установлено, что меньшие количества урана (5—50 мг) могут быть точно определены при использовании редуктора меньшего размера и титровании 0,01 М раствором сульфата церия. Бест и сотрудники [261] применили серебряный микроредуктор для 5-миллиграммовых количеств урана и нашли, что степень его восстановления, несомненно, зависит от температуры и скорости пропускания уранилового раствора над серебром. Редуктор был полностью заключен в рубашку, которая позволяла точно регулировать температуру; раствор пропускали с постоянной малой скоростью. При температуре 50° до четырехвалентного состояния восстанавливалось 55% урана, а при 80° — 105—110%, что указывает на сверхвосстановление. Доказано, что растворенный кислород может восстанавливаться в редукторе с образованием следов перекиси водорода [262].

В серебряном редукторе восстанавливаются железо, медь, молибден и ванадий, но не восстанавливаются титан и хром. Ацетаты не мешают восстановлению, но нитраты должны отсутствовать. В сильно кислых растворах может растворяться небольшое количество хлорида серебра, которое осаждается после разбавления, но оно не приносит особого вреда. В некоторых лабораториях серебряный редуктор широко применяют для контрольных анализов [263—272]. Если восстановление проводится без тщательного контроля, то результаты будут несколько заниженными вследствие старения серебряной насадки редуктора или, возможно, вследствие соприкосновения горячих восстановленных кислых растворов с воздухом до

титрования. Во избежание подобного окисления предложено [272] восстановленный раствор охлаждать при помощи змеевика непосредственно под редуктором и вливать прямо в избыток раствора окислителя. Этот способ требует пропускания раствора пробы через редуктор со скоростью до 3—4 мл/мин. Точность определения, по видимому, не улучшается.

Приготовление [264, 273]. Медную фольгу весом не менее 30 г погружают в раствор нитрата серебра (100 г в 1 л воды) и выдерживают без перемешивания не менее 24 час. Затем вынимают остаток фольги, раствор энергично взбалтывают, чтобы разбить осадок серебра, и тотчас декантируют. К осадку серебра добавляют воду, смесь сильно перемешивают и жидкий слой вновь декантируют. Промывание и декантацию продолжают до тех пор, пока промывная вода перестанет содержать взвешенные частицы серебра. При-

готовленный таким образом крупнозернистый осадок серебра позволяет быстро пропускать через него струю раствора и служит для заполнения редуктора, снабженного паровой рубашкой и нагревателем (рис. 6).

Достаточно удобной является колонка с серебряной насадкой высотой 12 см и диаметром 1,5 см. Ее промывают примерно 200 мл раствора Бирнбаума [274] (115 мл

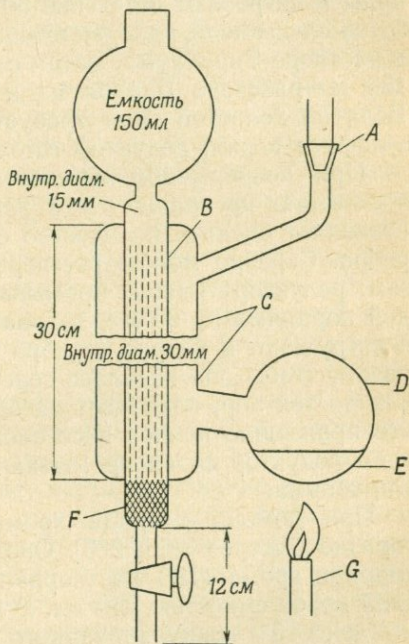


Рис. 6. Серебряный редуктор с паровой рубашкой и нагревателем (см. [264]).

A — обратный холодильник, соединенный резиновой пробкой или шлифом; B — серебро; C — паровая рубашка; D — круглодонная колба на 100 мл; E — вода; F — стеклянная вата; G — микрогорелка.

H_2SO_4 и 65 мл HCl приливают к 600 мл воды и разбавляют до 1 л), причем необходимо следить за тем, чтобы уровень раствора никогда не опускался ниже верхнего уровня серебряной насадки. В нагреватель добавляют воды и нагревают в течение 30 мин. При подобной обработке следы меди, присутствующие в серебре, растворяются в растворе Бирнбаума. Затем серебро еще раз промывают 150 мл раствора Бирнбаума и проводят холостой опыт. Если на холостой опыт требуется не более капли 0,1 н. сульфата церия, редуктор готов к работе.

При непрерывном использовании редуктора серебро постепенно превращается в хлорид, причем потемнение позволяет оценить количество оставшегося активного серебра. Серебро можно регенерировать следующим образом: редуктор трижды промывают дистиллированной водой порциями по 50 мл, заливают 0,1 М серной кислотой и погружают в хлорид серебра палочку цинка таким образом, чтобы она касалась серебра, и оставляют на ночь или до тех пор, пока цвет насадки редуктора не укажет, что произошло полное восстановление. Перед употреблением редуктор снова промывают и заполняют раствором Бирнбаума.

При помощи хлорида хрома (II) регенерация идет гораздо быстрее [266, 275]. Около 15 г кристаллического хлорида хрома (III) растворяют в 50 мл воды в конической колбе емкостью 250 мл. В колбу добавляют приблизительно 10 г гранулированного цинка и соляную кислоту до тех пор, пока не прекратится быстрое выделение водорода. Когда раствор станет голубым, его переносят в редуктор и пропускают через насадку серебро — хлорид серебра. В течение некоторого времени из редуктора вытекает зеленый раствор. Когда он становится голубым, восстановление закончено; эта операция занимает около 30 мин.

Методика [264]. Аликвотную часть объемом 50 мл, содержащую 100—400 мг урана и свободную от ионов нитрата или других ионов, восстанавливающих в серебряном редукторе, помещают в колбу емкостью 300 мл и приливают 8 мл соляной и 20 мл серной кислоты. Нагревают кипятыльник до тех пор, пока конденсат из рубашки редуктора не начнет стекать обратно. Раствор выливают в

редуктор и промывают колбу небольшими порциями раствора Бирнбаума, как указано в предыдущем разделе. Раствор пропускают через редуктор со скоростью, обеспечивающей почти непрерывный ток (около 5 мин.), и собирают его в коническую колбу емкостью 500 мл, содержащую 10 мл 1 н. раствора железных квасцов, погруженную в ледяную баню. Колбочку, в которой находилась проба, и редуктор промывают последовательно шестью порциями раствора Бирнбаума по 25 мл. Каждую порцию добавляют тогда, когда раствор, оставшийся от предыдущей порции, еще находится выше серебряной насадки редуктора не менее чем на 1 см. Последнюю порцию оставляют в колонке редуктора. После добавления 5—10 мл фосфорной кислоты раствор титруют непосредственно 0,1 н. сульфатом церия, применяя в качестве индикатора комплексное соединение железа (II) с 1,10-фенантролином.

г) Раствор хрома (II) [276, 277]. Для восстановления урана до четырехвалентного состояния перед потенциометрическим титрованием можно использовать сульфат хрома (II). Это сокращает время, требуемое для восстановления, и позволяет вести титрование в меньшем объеме, чем обычно, с соответствующим повышением точности определения конечной точки и скорости достижения равновесного потенциала. Ионы меди (II), серебра, свинца, олова (II), висмута (III), ртути (II) и сурьмы (III) восстанавливаются ионами хрома (II) до металлического состояния, в то время как ионы железа, кобальта, никеля, марганца низших степеней валентности, а также кадмия, алюминия и цинка не восстанавливаются. Раствор, содержащий 500 мг урана и свободный от мешающих ионов, может быть восстановлен сульфатом хрома и оттитрован потенциометрически сульфатом железа (III) с точностью больше $\pm 0,1\%$. Растворы солей хрома (II) можно хранить в атмосфере углекислого газа или над цинковой амальгамой. Однако продолжительность времени соприкосновения сульфата хрома с цинковой амальгамой, повидимому, влияет на чувствительность индикаторного платинового электрода во время титрования. Так, чувствительность электрода для растворов, которые хранились над цинковой амальгамой 3, 10 и 21 сутки, была соответственно хорошей, плохой и очень плохой,

Методика [276, 277]. Насыщенный раствор сульфата хрома (II) в 5%-ной серной кислоте готовят кипячением растворов сульфата хрома (III) над жидкой цинковой амальгамой и хранят в атмосфере углекислого газа. Раствор пробы в 5%-ной серной кислоте помещают в сосуд для потенциметрического титрования и нагревают до 95° в атмосфере углекислого газа при перемешивании. Насыщенный раствор сульфата хрома (II) добавляют до тех пор, пока потенциал не станет отрицательнее $-0,200$ в. Затем пробу титруют потенциметрически сульфатом железа (III).

д) Электролитическое восстановление. Хотя электролитическое восстановление обычно не является достаточно быстрым или удобным методом для серийных анализов, оно имеет то преимущество, что позволяет провести восстановление одновременно с электролитическим удалением примесей [274, 278] без введения посторонних ионов в анализируемый раствор. Однако приходится принимать особые меры предосторожности для того, чтобы избежать помех от перекисных соединений. В результате восстановления получается смесь трех- и четырехвалентного урана.

е) Восстановление свинцом. Подобно серебру тонкоизмельченный свинец в солянокислой среде восстанавливает хлорид уранила до четырехвалентного состояния [279]. Жидкие свинцовые амальгамы действуют подобным же образом [280]. Уран (III) не образуется.

ж) Восстановление кадмием. Кадмий — более слабый восстановитель, чем цинк. Для наполнения редуктора применяют небольшие кристаллы, полученные электролитически, причем вполне достаточной оказалась колонка высотой 70 мм [281, 282]. В 3 н. серной кислоте соли уранила восстанавливаются до урана (IV), а уран (III) образуется в совершенно незначительных количествах. Соблюдались меры предосторожности, необходимые при работе с цинковыми редукторами. Восстанавливаются железо, титан, молибден, ванадий, олово, ниобий, хлораты и др. Для восстановления небольших количеств урана (порядка 10 мг) при 100° в пробирке для центрифугирования восстановителем служила заостренная кадмиевая палочка [283].

Кадмиевые амальгамы готовят так же, как и жидкие цинковые амальгамы, и их можно использовать аналогичным способом для восстановления ураниловых растворов лишь с тем отличием, что в этом случае образуются небольшие количества урана (III) [284—287]. В сосуде для восстановления рекомендуется поддерживать инертную атмосферу (углекислый газ).

з) Восстановление висмутом. Жидкие висмутовые амальгамы, которые можно приготовить таким же образом, как и цинковые амальгамы, восстанавливают соли уранила как в солянокислой, так и в серно-кислой среде [280, 288], причем уран (III) образуется в очень малых количествах или не образуется вовсе.

и) Восстановление ртутью. В ртутном редуторе в растворах, содержащих соляную кислоту в достаточно высокой концентрации, ион уранила восстанавливается до урана (IV) почти количественно [289].

к) Восстановление медью. Было установлено [290], что при кипячении сульфата уранила в 3—4 н. серной кислоте с медной спиралью в сосуде, из которого удален воздух, наблюдается полное восстановление урана до четырехвалентного состояния в течение 20—45 мин.

л) Восстановление алюминием и магнием. При кипячении слабо кислого раствора сульфата или хлорида уранила с металлическим магнием или алюминием происходит восстановление с образованием смеси урана (IV) и урана (III) [202]. Во избежание окисления теплого раствора во время охлаждения следует удалить воздух после того, как весь металл-восстановитель растворится. Алюминий удобно применять в виде спирали [291, 292] или его можно подвешивать к стеклянной корзиночке в колбе, закрытой резиновой пробкой, снабженной затвором Бунзена [293]. Метод применяется главным образом для качественного анализа урана.

м) Восстановление гидросульфитом натрия. Найдено [294], что гидросульфит натрия должен восстанавливать сульфат уранила в умеренно кислом растворе до сульфата урана (IV), который может быть осажден добавлением спирта. Подобным образом были получены другие соли урана (IV)—оксала́т, арсенат и фосфат. Гидросульфит натрия удобно применять для вос-

становления урана (VI) до урана (IV), для химического разделения, например при осаждении купферроном, но в объемном анализе он мало применяется. Лучше всего проводить восстановление в 4—8%-ной серной кислоте [116] твердым $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, который перемешивают с жидкостью. На первые 100 мг урана требуется 2,5 г восстановителя, но на каждые дополнительные 100 мг урана достаточно 0,6 г. Реакция протекает по довольно сложной схеме: образуется некоторое количество сероводорода, а также серы и сернистого ангидрида.

н) Восстановление хлоридом олова (II). Хлорид олова также восстанавливает соли уранила, но затруднения, связанные с удалением избытка восстановителя, делают эту реакцию непригодной для объемного анализа [202]. Однако восстановление хлоридом олова можно использовать для такого химического разделения, как осаждение тетрафторида урана. Добавка хлорида олова (II) к растворам урана (IV) препятствует окислению последних воздухом; она полезна также при осаждении оксалата урана (IV).

о) Восстановление хлоридом или сульфатом титана (III). Соли титана (III) легко восстанавливают уран (VI) до урана (IV) [295]. Эта реакция используется в описанной ниже методике восстановительного титрования урана. Если эту реакцию применяют при восстановлении солей уранила для последующего окислительного титрования, избыток титана (III) можно удалить при помощи трехоксида висмута Bi_2O_3 , которая восстанавливается до металла [296]. Металлический висмут и избыток окиси отфильтровывают и фильтрат титруют обычным образом. Хлорид титана (III) восстанавливает комплексное соединение уранила с винной кислотой до соответствующего комплексного соединения урана (IV) [295, 297].

3) Окисление до урана (IV). а) Окисление кислородом воздуха. При пропускании воздуха трехвалентный уран быстро окисляется до четырехвалентного, который вполне устойчив на воздухе в кислых холодных растворах. Уран (IV) в 5%-ной серной кислоте подвергали действию воздуха в течение 4 час. при температуре 20—25° с периодическим перемешиванием, при

этом не наблюдалось никаких признаков окисления [75]. При анализе стандартной закиси-окиси урана марки MS-ST (см. стр. 74) ошибка составляла всего $\pm 0,02\%$, несмотря на то, что время пропускания воздуха изменяли от 15 мин. для 0,64 г урана до 25 мин. для 0,85—1,7 г урана при постоянной скорости пропускания воздуха около 130 мл/мин. Все растворы окрашивались в характерный для урана (IV) зеленый цвет менее чем за 15 мин. [249]. Результаты исследования [298—300] влияния переменной кислотности среды на степень окисления воздухом растворов чистого урана (IV) при комнатной температуре неубедительны; зависимость, о которой сообщалось ранее [298], была найдена на основе экспериментальных данных, которые не соответствуют приведенным выше результатам подобных исследований для чистых растворов урана (IV). Скорость пропускания воздуха не имеет какого-то критического предела, но окисление происходит медленно, если раствор не перемешивается быстрым потоком пузырьков воздуха или механической мешалкой. Горячие (60—80°) растворы урана (IV) окисляются воздухом с заметной скоростью [75, 301]. Молибден является серьезной помехой при окислении воздухом. Так, в растворах, содержащих 0,4 г урана и 0,25—90 мг молибдена на 100 мл, молибден действует как катализатор и при пропускании воздуха вызывает окисление урана выше четырехвалентного состояния; однако, если концентрация молибдена более 90 мг на 100 мл, полное окисление молибдена из трехвалентного в четырехвалентное состояние посредством пропускания воздуха происходит трудно и для урана могут быть получены завышенные результаты (см. [302]). Никольс [299, 300] сообщил, что самоокисление хлорида урана (IV) заметно ускоряется при наличии следов иона меди (II). Хлорид железа (III) оказывает очень слабое ускоряющее действие, а хлориды хрома (III), уранила и кобальта (II) оказывают ничтожно малое влияние или вовсе не влияют. Ни освещение раствора, ни увеличение поверхности стекла, соприкасающегося с анализируемым раствором, путем введения измельченного стекла не оказывают никакого влияния. Хини [303] показал, что медь серьезно мешает при окислении воздухом урана (III) до урана (IV),

Хотя медь и осаждается в редукторе Джонса, но она не вся остается в амальгаме, часть ее увлекается восстановленным раствором. Она вновь быстро растворяется и при пропускании воздуха вызывает окисление урана выше четырехвалентного состояния.

Кольтгоф и Лингейн [304] сообщили, что сильно разведенные (0,001 н.) растворы урана (IV) в 5%-ной серной кислоте, повидимому, устойчивы на воздухе, по крайней мере, в течение 30 мин., но после того как через этот раствор в течение 1 часа пропускали воздух, 1% урана окислялся до урана (VI). Пепкович [236] сообщил, что при работе в масштабе микроанализа восстановленный уран очень чувствителен к окислению воздухом. При пропускании воздуха через растворы, содержащие 1 мг урана, наблюдается непрерывное увеличение окислительно-восстановительного потенциала до тех пор, пока весь уран не превратится в уран (VI), причем окисление урана (IV) идет непрерывно. Однако при титровании микроколичеств урана на воздухе после того, как растворы были пропущены через микроредуктор Джонса и быстро насыщены воздухом, ошибки были меньше $\pm 0,6\%$ для 0,5 мг (см. [237]) и $\pm 2\%$ для 0,1 мг урана (см. [234]).

Введение в анализируемый раствор 10% никеля, кобальта, марганца, алюминия, цинка или магния, 1% кальция или 20% натрия от весового содержания урана не мешает его окислению воздухом [204].

Методика. Через восстановленный раствор урана, содержащий не менее 4% (объемн.) серной кислоты и свободный от молибдена, меди или других мешающих ионов, пропускают быструю струю мелких пузырьков промытого воздуха при 20—25° в течение 15 мин. или до появления характерной зеленой окраски урана (IV) и дополнительно 5 мин.

б) Потенциометрическое титрование (см. статью «Электрохимические методы»). Некоторые методики анализа требуют потенциометрического определения конечной точки перехода урана (III) в уран (IV). Окисление урана до четырехвалентного состояния может быть выполнено пропусканием воздуха через холодный раствор [200, 274] или титрованием окисляющим реакти-

вом горячего раствора в атмосфере углекислого газа [2, 301].

При титровании трудно точно определить конечную точку перехода урана (III)/(IV). Для ее определения следует использовать 0,1 н. раствор окислителя, но если уменьшать добавляемые порции реактива, применяя более разбавленные растворы, то сползание (дрейф) потенциала станет все более и более преобладающим, пока полностью не замаскирует конечную точку титрования [261]. Если титрование проводят при температуре около 80°, интервал между двумя скачками потенциала стехиометрически соответствует количеству присутствующего урана, но при комнатной температуре этот интервал несколько короче. Первый скачок потенциала, вероятно, соответствует исчезновению не трехвалентного урана, а слоя водорода, адсорбированного на платиновом электроде. Оба скачка совпадают при повышенных температурах (порядка 80°), когда водород быстро окисляется титрующим раствором, но при низких температурах окисление идет медленнее, и поэтому должно пройти некоторое время, прежде чем электрод отметит исчезновение трехвалентного урана [200]. В одной из объемных методик анализа [257] указывается, что уран (III) окисляется до четырехвалентного состояния добавлением сульфата хрома (III) и вместо скачка уран (III)/(IV) используется скачок хром (II)/(III).

в) Окисление гидроксиламином. Уран (III) окисляется до четырехвалентного состояния гидроксиламином; этот метод окисления используется в некоторых титрованиях с применением иона железа (III). Однако наличие ничтожного избытка гидроксилamina в присутствии заметных количеств железа ведет к заниженным результатам для урана вследствие частичного окисления гидроксиламином железа (II) до железа (III) [237, 305, 306].

4) Титрование урана (IV). а) Титрование сульфатом церия (IV). По Смитсу [307], церий существует в растворе в виде «аниона церата», а если он присутствует в серной кислоте, то его следует называть «серноцериевой кислотой». Прямое титрование сульфатом церия урана (IV) в разбавленной серной кислоте при комнатной температуре дает размытую конечную

точку, и титрование в этих условиях в масштабе полумикроанализа дает результаты, заниженные на 1—2,6% [308]. Резкие и удовлетворительные по точности конечные точки титрования получаются после добавления избытка железных квасцов [260, 308, 309] или хлорида железа (III) [304] или при нагревании до 50° непосредственно перед достижением конечной точки [310, 311]. Если раствор нагревали раньше, чем приблизились вплотную к концу титрования, его необходимо защитить от доступа воздуха [310]. Титрование избытком сульфата церия с последующим обратным титрованием сульфатом железа (II) также дает весьма удовлетворительные результаты [235, 261, 308, 312]. Отклонение результатов, полученных для 10-миллиграммовых проб [308], были в пределах $\pm 0,1\%$ от теоретического значения, когда применяли избыток сульфата церия с последующим обратным титрованием сульфатом железа (II); если к раствору урана (IV) перед титрованием добавляли железные квасцы, то результаты были завышены на 0,01—0,07%.

Наиболее подходящим индикатором является 1,10-фенантролинсульфат железа (ферроин) [313]. Бирнбаум и Эдмондс сообщают, что при 50° в 4 н. соляной кислоте индикатор быстро диссоциирует и в результате розовая окраска исчезает раньше, чем достигается конечная точка титрования, поэтому необходимо добавлять больше индикатора [259]. Для ускорения реакции с ураном они рекомендуют добавлять фосфорную кислоту и утверждают, что в отсутствие этой кислоты скорость слишком мала. Впоследствии добавка фосфорной кислоты рекомендовалась также в методиках, где использовались растворы в 4 н. серной кислоте [256, 314]. Недавно Уорф [311] сообщил, что окисление перхлората урана (IV) в разбавленных растворах серной или хлорной кислоты не катализируется небольшими количествами фосфорной кислоты, четырехокси осмия или хлорида иода. Однако применявшиеся Уорфом концентрации фосфорной кислоты, по видимому, не превосходили одной десятой концентрации, использованной Бирнбаумом и Эдмондсом. Небольшие количества азотной кислоты (примерно 1—5%) не мешают титрованию церием [310, 315]. При прямом

титровании 300 мл раствора, содержащего 5 мл фосфорной кислоты и 25 мл серной кислоты, при комнатной температуре присутствие мышьяка (III) в количествах до 100 мг не мешает [315].

б) Титрование перманганатом калия. Перманганат калия — классический реактив, используемый для титрования растворов урана (IV). Его можно применять без индикатора или с таким индикатором, как ферроин [71, 316, 317]; конец титрования можно также определять потенциометрическими методами [257]. Уран (от 50 до 500 мг) определяют с точностью 0,1% [2, 75, 257]. Потенциометрические титрования урана (III) до урана (IV) и урана (IV) до урана (VI) следует проводить в атмосфере углекислого газа, причем температура должна быть, по крайней мере, 80°, так как в этом случае конечная точка титрования получается резкой и равновесие достигается быстро. При 70° равновесие вблизи конечной точки титрования устанавливается плохо. Присутствие больших количеств железа делает менее резкой конечную точку титрования урана (IV)/(VI) и увеличивает отрицательные ошибки. При титровании 0,36 г урана ошибка увеличивается с 0,05% (в отсутствие железа) до —0,35 и —2% при наличии 0,01 г и 2 г железа соответственно. При быстром титровании в присутствии 2 г железа не удавалось определить конечную точку перехода уран (IV)/(VI); применение в качестве индикатора нескольких миллилитров насыщенного раствора роданида аммония также не дало положительного результата вследствие того, что окраска роданида железа (III) появлялась слишком медленно [239].

в) Титрование бихроматом калия. Чтобы при этом титровании получить четкую конечную точку, обычно перед началом титрования окисляют четырехвалентный уран железом (III) [304, 308]. Затем для связывания в комплекс иона железа (III) добавляют фосфорную кислоту и устанавливают определенную кислотность раствора при помощи фосфорной или серной кислоты. Дифениламинсульфоновая кислота дает более растворимые продукты окисления и более ярко выраженное изменение цвета, чем дифениламин [318]. Титрование бихроматом очень чувствительно к ионам нитрата, и при

наличии более нескольких десятых долей грамма азотной кислоты конечную точку определить нельзя [319].

При тщательном воспроизведении вполне определенных условий проведения анализа опытный аналитик может достигнуть визуальным методом точности 0,1—0,2% [257, 320]. Точность 0,03% может быть достигнута по одной из двух методик потенциометрического титрования, разработанных для особенно точных определений [249, 278]. Согласно одной из них, к раствору урана (IV) добавляют небольшой избыток твердого бихромата, взвешенного с точностью до 0,03 мг, и после того, как раствор постоит не менее 15 мин., избыток оттитровывают обратно 0,01 н. раствором сульфата железа (II). В другой методике используют 0,1 н. раствор бихромата калия, а титрование ведут из специальной бюретки на 35 мл с рубашкой; при помощи этой бюретки можно делать отсчеты с точностью до 0,005 мл. После того как окислится примерно 5/6 всего количества урана (IV), остаток его окисляют, добавляя небольшой избыток железных квасцов, и затем снова добавляют бихромат, пока не окислится ион железа (II) [274, 278].

Методика (визуальная) [321]. Около 300 мл раствора, содержащего не более 300 мг урана (IV) и, по крайней мере, 10 мл серной кислоты, смешивают с 20 мл 4%-ного раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Затем добавляют 15 мл смеси (2:1) фосфорной и серной кислот и 8 капель 0,01M дифениламинсульфоната натрия [322]. Раствор медленно титруют 0,027 н. бихроматом калия при постоянном перемешивании до тех пор, пока чистая зеленая окраска раствора не перейдет в серо-зеленую. После этого бихромат прибавляют очень медленно, каждый раз по одной капле, до тех пор, пока не появится первый постоянный пурпурный или фиолетово-голубой оттенок. Небольшое количество бихромата расходуется на окисление самого индикатора [323], но если титр бихромата установлен таким же способом (по раствору с известным содержанием урана), то нет необходимости вводить поправку.

Методика (потенциометрическая, Национального бюро стандартов) [249]. Твердый бихромат калия, пригодный для изготовления титрованных растворов, взвешивают с точностью до 0,03 мг и добавляют к раствору, содержащему

0,65 — 1,7 г урана (IV) в 5%-ной (по объему) серной кислоте, причем количество добавленного бихромата примерно на 3 мг больше, чем требуется теоретически для окисления всего урана. Раствор оставляют стоять не менее 15 мин. Избыток бихромата потенциметрически оттитровывают примерно 0,01 н. раствором, содержащим 3,92 г $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 л разбавленной (1 : 19) холодной H_2SO_4 , который приливают из бюретки на 10 мл, градуированной с точностью 0,05 мл. Конечную точку определяют при помощи системы платина — насыщенный каломельный электрод, соединенной с катодным вольтметром [324]. Титр раствора сульфата железа (II) ежедневно устанавливают по навеске бихромата, а для пробы и бихромата вводят поправку на потерю веса в воздухе.

Методика (потенциметрическая, Пардю) [274]. Анализируемый раствор, свободный от органических веществ, нитратов и железа, должен содержать 300—420 мг восстановленного урана в 1 н. серной кислоте. Ионы хрома (III), меди (II), никеля (II) и хлора в количествах порядка 100 мг не мешают. В раствор погружают платиновый электрод и полуэлемент 0,5 М $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Hg}_2\text{SO}_4$ и соединяют с потенциометром. Раствор перемешивают и через него медленно пропускают воздух, пока не обнаружится скачок уран (III)/(IV), и в этот момент воздух немедленно заменяют чистым азотом. Из 35-миллилитровой калиброванной бюретки с водяной рубашкой добавляют примерно 25 мл стандартного 0,1 н. раствора бихромата калия в 1 н. серной кислоте. Затем приливают 5 мл примерно 0,1 н. раствора железных квасцов (растворяют 48,5 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и добавляют до 1 л 1 н. H_2SO_4) и 2 капли 0,2%-ного дифениламинсульфоната бария в качестве индикатора, раствор перемешивают 3 мин. и отмечают температуру бюретки. Титрование осторожно продолжают до тех пор, пока индикатор не укажет на приближение конечной точки, и далее заканчивают потенциметрически. Объем бихромата вычисляют с точностью до 0,005 мл при помощи второй производной напряжения по объему. Содержание урана подсчитывают, вычитая объем бихромата, истраченный на холостую пробу,

и вводя соответствующие поправки на приведение температуры к 20° и калибровку бюретки.

г) Титрование растворами железа (III). Титрование растворов урана (IV) железом (III) обычно проводят при повышенных температурах для того, чтобы ускорить реакцию. Для получения наиболее точных результатов необходимо полностью исключить доступ воздуха. Однако в некоторых обычных методиках анализа единственной мерой предупреждения окисления воздухом является быстрое титрование [325, 326]. Конец титрования определяют визуально (в присутствии роданида), потенциометрически или амперометрически. Если в качестве внутреннего индикатора применяют роданид, то титрование хлоридом железа (III) следует проводить при температуре ниже 90° , чтобы избежать разложения красного роданида железа [301].

Наиболее правильной и точной методикой является потенциометрическое титрование раствором сульфата железа, содержащего 4—6% (объемн.) серной кислоты при 90 — 95° в атмосфере углекислого газа [327, 328]. Точность при специальной исследовательской работе равна $\pm 0,1\%$ и выше [278], а в условиях обычного анализа $\pm 0,3\%$ [327]. Для растворов, содержащих 3—10% (объемн.) 70%-ной хлорной кислоты [306], точность анализа такая же, но при титровании 0,1 н. хлоридом железа в солянокислых растворах [237, 258] она несколько меньше, причем оптимальной концентрацией соляной кислоты является 15—30% (объемн.). Хлориды, повидимому, мешают быстрому установлению равновесного потенциала электрода [257]. Нитраты и фториды должны отсутствовать [306]. Серьезно мешают медь [277], вольфрам, молибден и ванадий [237]. Небольшие количества олова дают малую положительную ошибку [277]. Очень большие количества цинка или хрома уменьшают чувствительность индикаторного платинового электрода при титровании [276]. Большие количества железа или кадмия [276] и умеренные количества хрома, марганца, никеля, алюминия или свинца не мешают, хотя большие количества железа, несомненно, оказывают подавляющее действие на величину скачка уран (IV)/(VI) [257]. Система уран (III)/(IV) часто не позволяет удовлетворительно определить конечную точку титрования.

Конечная точка титрования получается более четкой при замене системы уран (III)/(IV) системами хром (II)/(III) или титан (III)/(IV) [257]. Система уран (III)/(IV) дает конечную точку при 0,5 в. Добавление титана (IV) заменяет систему уран (III)/(IV) системой титан (III)/(IV), дающей весьма удовлетворительную и воспроизводимую конечную точку при 0,1 в. Необходимое количество титрующего раствора между конечными точками титан (III)/(IV) и уран (IV)/(VI) соответствует количеству урана (IV). Однако в присутствии титана труднее наблюдать конечную точку уран (IV)/(VI), так как потенциалы устанавливаются очень медленно. Добавление хрома (III) ведет к замене системой хром (II)/(III) с четкой конечной точкой при 0,4 в и легко устанавливающимися потенциалами во время всего титрования. Для определения конечных точек титрования следует использовать потенциометр [301, 328].

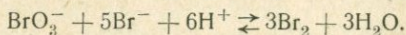
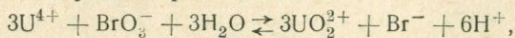
Скорости окисления урана (IV) железом (III) в 5%-ной серной кислоте были исследованы путем измерений светопоглощения урана (IV) при 650 мк. Было найдено, что время окисления урана меньше, чем время, необходимое для добавления железа и измерений поглощения (примерно 1 мин.), поэтому титрование при комнатной температуре, повидимому, осуществимо, если будет найден какой-либо способ увеличения скорости установления равновесного потенциала электрода [306].

Методика (потенциометрическая) [327, 332]. Примерно 225 мл раствора в 5%-ной (по объему) серной кислоте, содержащего 300—500 мг трех- или четырехвалентного урана (свободного от нитрата или продуктов его восстановления, от хлоридов, меди, вольфрама, молибдена или ванадия), собирают в стакан с прямыми краями и накрывают. Покрытый стакан немедленно соединяют с прибором для потенциометрического титрования и над поверхностью раствора пропускают ток углекислого газа со скоростью около 500 мл/мин. Добавляют 10 мл раствора сульфата хрома (III), содержащего 0,1 г хрома, перемешивают и нагревают до 90—95°. Затем раствор титруют потенциометрически 0,1 н. сульфатом железа (III) в 5%-ной серной кислоте. Расход раствора для титрования между скачками потенциала хром (II)/(III) и уран

(IV)/(VI) соответствует количеству урана. Для измерений применяли потенциометр с высокотемпературным каломельным электродом и электродом из гладкой платиновой проволоки диаметром 0,5—0,8 мм [306]. Платиновый электрод после каждого титрования следует промывать горячим раствором хромовой кислоты [257].

Амперометрическое титрование урана (IV) железом (III) можно производить в атмосфере азота при комнатной температуре (см. [241,329—331]). В методике, использованной Квятковским и др. [331], уран восстанавливают раствором хрома (II) и титруют в 5%-ной серной кислоте с применением системы из большого высокотемпературного насыщенного каломельного электрода и капельного ртутного электрода и зашунтированного гальванометра [241, 330]. Титрование проводят при комнатной температуре в атмосфере азота, перемешивая раствор после каждой добавки железа (III). Использование слоя ртути, собирающейся на дне сосуда, в качестве анода не практикуется, так как ртуть медленно восстанавливает железо (III); ртуть следует защищать, например слоем дважды перегнанного хлороформа. Нитраты [331], медь и ванадий мешают титрованию; молибден и титан, повидимому, не мешают. Результаты, полученные при макротитрованиях (200—500 мг урана), были определенно завышены на 0,3—0,8%, возможно, вследствие неполного достижения химического равновесия. При титровании 5—50 мг урана получались ошибки от -1,8 до +2,8%. При работе с 0,5—4 мг урана ошибки возросли до 16%. Они увеличивались еще больше при применении 0,01 н. раствора сульфата железа [242] вследствие большей неопределенности конечной точки титрования.

д) Титрование броматом калия [333]. Прямое титрование солянокислых растворов урана (IV) броматом калия по обесцвечиванию метилового оранжевого включает следующие реакции:



Поскольку первая реакция протекает очень медленно, а также потому, что скорости реакций не сильно разнятся,

конечная точка титрования получается преждевременной. Первая реакция не катализируется отдельными добавками хлорида меди (II), молибдата аммония, монохлорида иода, соляной или серной кислоты различных концентраций. Добавление избытка бромата, а после стояния — избытка иодида калия и титрование выделяющегося свободного иода также не дают удовлетворительных результатов [239]. Однако если раствор железа (III) добавляют к раствору урана (IV), который должен содержать 20% соляной кислоты и в качестве катализатора хлорид меди (II), то восстановленное железо может быть оттитровано броматом калия. Никель, большие количества меди и такие восстанавливающие вещества, как железо, ванадий или молибден, которые могли быть оттитрованы, должны отсутствовать. Результаты могут быть завышенными, вероятно, вследствие потери брома. Ошибки анализа достигают 0,4%, но при частом встряхивании титруемого раствора они уменьшаются.

Методика [333]. Раствор, содержащий 90—450 мг урана (IV) в 200 мл 2%-ной серной кислоты, помещают в коническую закрытую стеклянной пробкой колбу емкостью 500 мл и охлаждают до 10°. После добавления 10 мл 0,5 М $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 75 мл холодной соляной кислоты, 2 мл 10%-ного $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 2 капель 0,1%-ного метилового оранжевого раствор титруют 0,1 н. броматом калия до тех пор, пока красный цвет не перейдет сразу в желтый или желто-оранжевый. Если во время титрования заметен запах брома, колбу следует закрыть пробкой и хорошо встряхнуть, чтобы вызвать растворение брома. Обычно во время титрования красный цвет более или менее исчезает. В этом случае добавляют еще 2 капли индикатора и продолжают титровать до резкого изменения цвета. Добавление 1 капли метилового оранжевого в истинной конечной точке вызывает быстрое исчезновение красного цвета.

6) Титрование растворов уранила. а) Титрование раствором хрома (II) [205, 233] позволяет исключить восстановление растворов уранила перед титрованием и устранить помехи за счет иона фтора. Ошибки, полученные в 28 определениях по описанной ниже методике для навесок от 100 до 500 мг урана, колеба-

лись в пределах от $-0,8$ до $+1,2\%$ со средним значением $\pm 0,3\%$.

Методика [233]. 0,1 н. раствор сульфата хрома (II) готовят и хранят в атмосфере углекислого газа, как описано Стоном и Бисоном [334]. Анализируемую пробу, содержащую 100—500 мг урана и свободную от ионов железа (III), меди (II), ртути (II), нитрата или других ионов, окисляющих сульфат хрома (II), растворяют в 100 мл дистиллированной воды и 10 мл серной кислоты. Если имеется какое-либо сомнение относительно валентного состояния присутствующего урана, то добавляют бромную воду и кипятят раствор до полного удаления брома. В раствор опускают мешалку и электроды титрометра Серфасса [335] и нагревают раствор почти до 70° , пропуская над стаканом слабый ток углекислого газа. Регулятор чувствительности титрометра устанавливают в положение «3» и «закрывают» магический глаз прибора. Стандартный раствор сульфата хрома (II) медленно добавляют до тех пор, пока последняя капля не «откроет» магический глаз полностью. Титр раствора сульфата хрома устанавливают тремя параллельными титрованиями и проверяют, по крайней мере, один раз в неделю следующим образом. Из бюретки точно отмеривают 25—35 мл 0,100 н. бихромата калия в стакан на 250 мл и разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. В этот раствор добавляют 10 мл серной кислоты. Затем осторожно кипятят 3—5 мин. и погружают в раствор электроды и мешалку. Регулятор чувствительности титрометра устанавливают в положение «1» и «закрывают» магический глаз. Раствор титруют сульфатом хрома, как указано выше; во время титрования над раствором пропускают медленный ток углекислого газа.

б) **Титрование фосфатом.** Можно определить уран, изменив на обратный один из классических объемных методов определения фосфатов. Фосфаты титруют нитратом или ацетатом уранила, используя в качестве внешнего индикатора ферроцианид калия, салицилат натрия или 2-окси-5-метилбензоат (2,5-крезоат) натрия [336, 337, 338]. Осаждается фосфат уранила типа UO_2MPO_4 (M — одновалентный катион). Метод не отличается большой точностью, но позволяет быстро проводить определения;

он пригоден в тех случаях, когда удовлетворяют приближенные результаты. При этом титровании важно установить титр раствора фосфата в тех же самых условиях, при которых ведут определение, так как различные ионы (щелочных, щелочноземельных металлов, уксусной и лимонной кислот) сдвигают конечную точку титрования. Слабо кислые растворы ацетата титруют при 80—90°. Конечную точку можно также определить электрометрически [339].

Методика [208]. Титр примерно 0,1M раствора $\text{KН}_2\text{PO}_4$ устанавливают по стандартному раствору нитрата уранила в тех же самых условиях, при которых производится титрование. Титруемый раствор уранила, который должен содержать 50—400 мг урана и не содержать меди, обрабатывают разбавленным раствором аммиака до тех пор, пока не образуется устойчивый осадок. Затем добавляют уксусную кислоту ровно в таком количестве, которое необходимо для его растворения, причем следует избегать большого избытка уксусной кислоты. Раствор разбавляют до 50—200 мл в зависимости от количества урана, нагревают примерно до 90° и осторожно титруют при интенсивном перемешивании раствором однозамещенного фосфата калия. Титрование продолжают до тех пор, пока капля раствора не перестанет давать положительную реакцию с небольшим количеством порошкообразного ферроцианида калия, который помещают на белую пластинку для капельного анализа. Необходимо провести несколько параллельных титрований. Для достижения приемлемых результатов требуется некоторая практика.

в) Титрование едким натром. При введении эмпирического поправочного множителя уран может быть определен потенциометрическим титрованием едким натром [340]. Уран должен быть в шестивалентном состоянии, а все ионы, способные давать с гидроокисью натрия нерастворимые осадки, должны отсутствовать. Имеющаяся кислота не мешает, так как получаются две вполне различимые точки перегиба — одна для кислоты, другая — для урана. Практически одно титрование позволяет определить также количество присутствующей кислоты. Метод чрезвычайно полезен для обычных анализов таких растворов, как растворы гексафторида урана в воде, нитрата уранила в азотной кислоте и сульфата уранила в

серной кислоте. Поуэлл и Ньютон [341] сообщают, что едким натром можно также титровать растворы тетрабромида урана. По данным Гарриса [101], амперометрическое и потенциометрическое титрование хлорида уранила едким натром не дает плавных кривых и сильно зависит от концентрации урана и времени хранения раствора. Он установил, что осаждаются такие основные соли, как $UO_2(OH)_{1,1}Cl_{0,9}$.

Методика [342]. Анализируемую пробу, содержащую 30—500 мг урана, растворяют в 100 мл воды и переносят в колбу для титрования, снабженную мешалкой и каломельным и стеклянным электродами. Титрование проводят стандартным 0,1 н. раствором едкого натра и сразу после каждого добавления реактива отмечают величину рН. Точка перегиба на кривой титрования, соответствующая нейтрализации кислоты, лежит в интервале рН 4,5—7 в зависимости от отношения UO_2^{2+} /кислота. Точка перегиба, соответствующая реакции между UO_2^{2+} и гидроксидом натрия, лежит в интервале рН 9,0—9,1. Количество присутствующего урана вычисляют по количеству гидроксида натрия, израсходованной между двумя точками перегиба, полагая, что на 1 моль урана идет 2,22 моля гидроксида натрия. Найдено, что этот множитель остается постоянным внутри большой области концентраций урана и кислоты.

г) Титрование хинолята броматно-бромидным раствором. Уран можно определить титрованием о-оксихинолина (оксина), содержащегося в осадке, который образуется при отделении урана этим реактивом [120]. Если растворить соединение $UO_2(C_9H_6NO)_2 \cdot C_9H_7NO$ и оттитровать оксин, применяя броматно-бромидный метод, то для пробы урана весом 5 мг получается ошибка порядка 1% (см. [343]). Окисление хинолята уранила церием (IV) при работе с 25—100 мкг урана не дало удовлетворительных результатов [343].

Методика. Осадок $UO_2(C_9H_6NO)_2 \cdot C_9H_7NO$, отфильтрованный и промытый, как описано в разделе 2,а растворяют в ~2 н. HCl. Промывают фильтр и раствор вместе с промывными водами переносят в колбу для определения иодных чисел. Раствор разбавляют до 50—

75 мл 2 н. HCl и добавляют 1 г бромида калия и 2—4 капли 0,1%-ного раствора метилового красного (натриевой соли). Раствор медленно титруют стандартным 0,1 н. KBrO_3 до тех пор, пока цвет не перейдет из оранжевого в желтый. Добавляют еще 2 или 3 мл бромата калия и смесь оставляют стоять на несколько минут в колбе, закрытой пробкой. Добавляют 1 г KJ и иод титруют 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вместо титрования броматом калия можно ввести пипеткой бромат калия в заведомом избытке и этот избыток оттитровать обратно, как обычно.

6) Микрометоды. Миллиграммовые количества урана определяли путем микротитрований перманганатом калия [316], сульфатом церия (см. [234—236, 238, 250]) или бихроматом калия [237]. При использовании микромодификаций стандартных макрометодов для 0,5 мг урана ошибка была всего лишь $\pm 0,6\%$ [237], а для 0,1 мг — порядка $\pm 2\%$ [234, 235]. С другой стороны, Пепкович [236] указывает, что микротитрование следует проводить в атмосфере инертного газа во избежание окисления урана (IV) воздухом. Для удобства, а также для того, чтобы исключить окисление воздухом во время переноса растворов, все определение проводили в специальной чашке для титрования. В образцах, содержавших 0,1—2,5 мг урана, найдено в среднем 99,9%; ошибки отдельных определений для 1 мг урана достигали $\pm 0,5\%$, для 0,1 мг урана — 1,8%.

Методика (без применения углекислого газа) [237]. Пробу объемом около 5 мл, 5% по серной кислоте, пропускают через небольшой редуктор Джонса. Редуктор промывают 5 мл 5%-ной серной кислоты и 2 мл воды. После восстановления раствор насыщают воздухом путем кратковременного взбалтывания. Содержание серной кислоты в растворе доводят до 10% (объемн.). Раствор, который имеет теперь объем 10—15 мл, титруют из микробюретки Кирка 0,1 н. бихроматом калия, применяя в качестве индикатора 0,1 мл 0,2%-ного раствора сульфата дифениламина.

Методика (с применением углекислого газа) [236]. Анализируемый образец растворяют в азотной кислоте и переносят раствор в платиновый тигель на 10 мл. Осторожно, по стенке тигля, добавляют 2 капли серной кис-

лоты. Раствор нагревают под инфракрасной лампой до появления паров серной кислоты. Тигель переносят на небольшую плитку и нагревают до полного удаления кислоты. Необходимо соблюдать предосторожности, чтобы избежать разбрызгивания и не перекалить осадок. Сульфат уранила растворяют в 1—2 мл

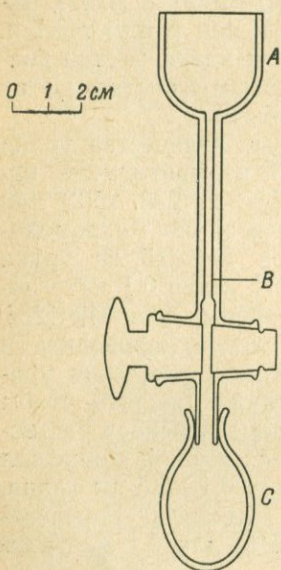


Рис. 7. Прибор для титрования.

А — чашка для титрования;
В — капиллярная трубка;
С — резиновая груша.

в чашку для титрования (рис. 7). Титровальную чашку помещают на стойку прибора и направляют струю углекислого газа на поверхность налитого в чашку раствора.

Резиновую грушу полностью заполняют водой, из которой удален воздух, и соединяют с чашкой при открытом кране. Грушу осторожно сжимают так, что вода поднимается в трубку стойки чашки, вытесняя из нее воздух.

В чашку вливают 1—2 мл цинковой амальгамы и затем испытуемый раствор сульфата уранила объемом не более 1—2 мл. Для перенесения раствора в чашку следует применять не более 3—4 мл воды, так как конечный объем не должен превосходить 5—6 мл. Стеклообразную мешалку (сплюснутую стеклянную палочку) устанавливают таким образом, чтобы перемешивались и раствор

и амальгама. В течение всего анализа пропускают углекислый газ. Раствор должен быть примерно 0,05 н. по серной кислоте, а если необходимо повысить кислотность раствора, добавляют 2 н. кислоту. Раствор восстанавливают в течение 5 мин. и добавляют необходимое количество 0,1 н. перманганата калия (обычно 1 каплю), чтобы раствор сделался розовым. Затем его восстанавливают снова в течение 10 мин. после исчезновения розовой окраски. Если во время второго восстановления раствор становится мут-

ным за счет образовавшейся двуокиси марганца, добавляют каплю 2 н. серной кислоты и ждут некоторое время, необходимое для восстановления двуокиси марганца. Если муть не исчезает, добавляют еще каплю кислоты. После 10-минутного восстановления останавливают мешалку и добавляют 2—3 мл четыреххлористого углерода. Осторожно открывают кран и слегка сжимают грушу так, чтобы заставить воду подниматься вокруг амальгамы. Затем перестают давить на грушу и позволяют амальгаме падать в нее. Эту операцию повторяют до тех пор, пока вся амальгама не перейдет в грушу, а четыреххлористый углерод не всосется в капилляр. В этот момент на дне чашки должен быть слой четыреххлористого углерода, а над ним восстановленный раствор. Мешалку осторожно поднимают таким образом, чтобы не вызвать перемешивания слоя четыреххлористого углерода, и промывают ее 1 мл воды, из которой удален воздух. Добавляют точно 20 мкл 0,01 М раствора индикатора — комплексного соединения железа с *o*-фенантролином и промывают микролитровую пипетку, так как обычно эти пипетки градуируются по «содержащемуся в них объему». Во время второго периода восстановления наполняют весовую микробюретку стандартным раствором сульфата церия и взвешивают. После добавления индикатора включают мешалку и титруют раствор до резкого изменения цвета от красного до бесцветного (или очень бледно-голубого). Вблизи конечной точки титрования раствор сульфата церия добавляют медленно, очень маленькими порциями. Конечной точкой титрования при надлежащей кислотности является резкое изменение цвета, устойчивое в течение 5 мин. Затем бюретку снова взвешивают и по разности определяют вес раствора сульфата церия, израсходованного при титровании.

4. Спектрофотометрические и колориметрические методы

Весьма широко применяется определение урана при помощи колориметрических и спектрофотометрических методов анализа. Эти методы основаны на поглощении 1) ионов урана (IV) и уранила в водных и неводных растворах или в газообразном состоянии в газовой

фазе, 2) неорганических соединений или комплексов урана в водных растворах, 3) органических соединений или комплексов урана в водных и неводных растворах.

1) Ионы урана в водных или неводных растворителях.

На различных стадиях производства, где применяется уран, существенно знать степень окисления элемента.

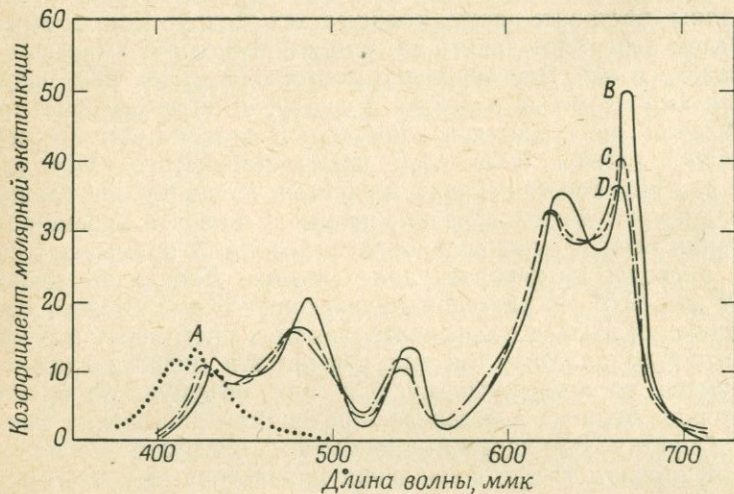


Рис. 8. Спектры поглощения урана (IV) и урана (VI) в фосфорной кислоте.

A — уран (VI) в конц. H_3PO_4 ; B — уран (IV) в конц. H_3PO_4 ; C — уран (IV) в H_3PO_4 (1 : 1); D — уран (IV) в H_3PO_4 (1 : 5). Все измерения сделаны на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

В связи с этим очень большое применение нашло определение светопоглощения соединений урана (IV) и уранила в неорганических и органических растворителях. Были получены спектры поглощения соединений урана (III), урана (IV) и урана (VI) с различными анионами [344—348]. Скотт и Диксон [344] определяли уран в продуктах выщелачивания путем измерения поглощения при длине волны 410 мкм в фосфорнокислом растворе. Аллен [348] показал, что поглощение раствора урана (IV) зависит от pH, концентрации аниона и его природы. Во избежание помех от посторонних ионов, в качестве растворителя применяли фосфорную кислоту [346, 349].

На рис. 8 [346] показано поглощение урана (IV) и урана (VI) в концентрированной фосфорной кислоте. Изменения в поглощении урана (IV) при 600—700 мкм в связи с изменением концентрации кислоты, как показано на рис. 8 и 9, на много больше в солянокислой, чем в фосфорнокислой среде; это является одной из причин

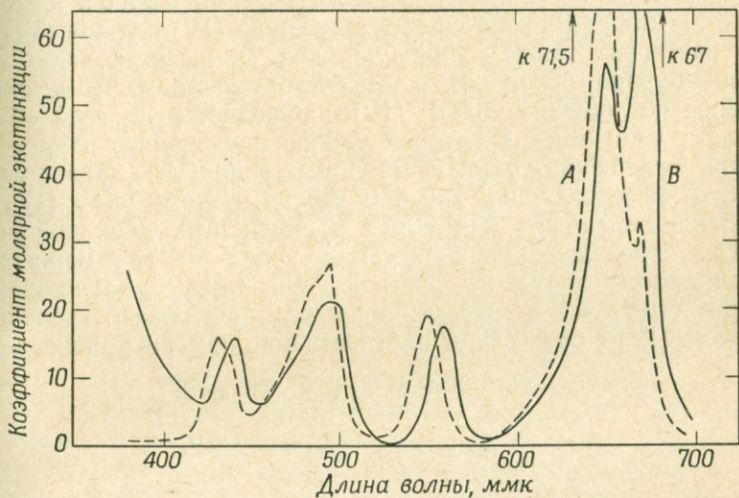


Рис. 9. Спектры поглощения урана (IV) в солянокислом растворе. А — уран (IV) в конц. HCl; В — уран (IV) в HCl (1 : 1). Все измерения сделаны на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

того, что фосфорную кислоту применяют в качестве растворителя в аналитических методах [349].

Концентрированные растворы нитрата уранила анализируют на содержание в них урана путем измерения пропускаемости при 410 мкм, так как максимум поглощения наблюдается при этой длине волны [347, 350].

Содержание урана (VI) в растворах определяли экстрагированием урана диэтилцеллосольвом [351]. Фторид уранила можно отделить от зеленой соли UF_4 экстрагированием метиловым спиртом [352]. Содержание тетрахлорида урана в парах определяли, измеряя поглощение анализируемой газовой смеси при 310 мкм, причем в качестве источника света использовали ртутную лампу со

светофильтром, а для измерения применяли фотоумножитель [353].

Большинство вышеупомянутых методов было разработано для специальных определений и их нельзя сравнивать между собой. Определение урана (VI) и урана (IV) легче всего проводить в фосфорнокислой среде [349].

а) Метод с применением фосфорной кислоты [349]. Задача определения урана (IV) и урана (VI) в растворах таких соединений, как техническая закись-окись урана, осложняется тем обстоятельством, что некоторое поглощение урана (IV) наблюдается по всей области длин волн, в которой удобно производить измерения поглощения урана (VI). Ионы урана (VI), наоборот, не дают поглощения при 630 мк, и поэтому уран (IV) можно определить без помех в смеси этих двух ионов. Для определения концентрации урана (VI) измеряют оптическую плотность раствора, содержащего оба иона, при 410 мк и вносят поправку, исключая «долю» урана (IV) в оптической плотности при помощи уравнения

$$D_{410} \text{ для U (VI)} = D_{410 \text{ (изм.)}} - D_{630} \cdot R,$$

$$R = \frac{D_{410}}{D_{630}} \text{ для чистого раствора U(IV),}$$

где D_{410} — оптическая плотность при 410 мк, D_{630} — оптическая плотность при 630 мк.

Постоянная R должна быть независимой от концентрации урана (IV), так как в пределах применяемых концентраций раствор урана (IV) подчиняется закону Ламберта — Беера. Однако фактически R несколько меняется в зависимости от характера исследуемых соединений. Ввиду того что довольно трудно приготовить соединение урана (IV), свободное от следов урана (VI), величина R , полученная для индивидуального соединения урана (IV), может оказаться не совсем точной. Практически, повидимому, лучше выбрать то значение R , которое больше всего подходит для индивидуальных соединений урана (IV) и урана (VI). Это можно сделать при анализе материала на содержание урана (IV) объемными методами. Вообще, точность спектрофотометрического определения содержания урана (IV) в смеси — порядка 1%, она за-

висит от содержания урана (VI) в образце. Небольшие ошибки в поправочном коэффициенте R могут привести к большим погрешностям в определении урана (VI) в случае его низкого содержания.

Методика. Навеску анализируемого соединения урана 0,5—1,0 г растворяют при нагревании в малом количестве концентрированной фосфорной кислоты и после охлаждения раствор разбавляют фосфорной кислотой до 100 мл. Пропускаемость раствора измеряют при 410 и 630 мкм с фосфорной кислотой в кювете сравнения. Содержание урана (IV) и урана (VI) вычисляют по вышеприведенным уравнениям.

б) Методика для водного раствора нитрата [350]. Возможно определение содержания урана в концентрированных растворах нитрата уранила (до 5%) путем измерения пропускаемости при 410 мкм, так как при этой длине волны наблюдается максимум поглощения в видимой части спектра. Растворы чистого нитрата уранила в воде концентрации 0,005 и 0,030 г/мл имеют пропускаемость 72,8 и 16,4% соответственно. Эти величины лежат на прямой линии, проходящей через 100% при нулевой концентрации, однако наклон этой линии недостаточно велик для получения большой точности.

в) Метод с применением раствора диэтилцеллосольва. Разработан быстрый метод определения урана в растворе, содержащем многие интенсивно окрашенные ионы, например ионы железа, меди, никеля и хрома, с применением диэтилцеллосольва для экстрагирования урана (VI) из насыщенного раствора нитрата аммония.

Оптическую плотность раствора диэтилцеллосольва измеряют при 430 мкм [351]. Хлориды мешают определению, так как хлорид железа экстрагируется диэтилцеллосольвом. Присутствие сульфатов обуславливает неполноту экстрагирования. Результаты опытов показывают, что для количества урана больше 100 мг в 10 мл испытуемого раствора метод может дать точность до 5%. При тщательном проведении исследования можно получить хорошие результаты. Наклон кривой оптическая плотность — концентрация настолько мал (0,00034), что метод дает только приблизительные данные.

Реактив. 6 л перегнанного технического целлосольва обрабатывают насыщенным раствором нитрата аммония (1 кг соли на 0,5 л воды). Для поддержания полноты насыщения добавляют немного твердого нитрата аммония. Приливают 25 мл азотной кислоты на 1 л целлосольва и смесь хорошо перемешивают. Определяют рН водного раствора и добавляют азотную кислоту, доводя рН раствора до нуля, причем после каждой порции кислоты смесь перемешивают. Целлосольв декантируют, фильтруют и хранят до употребления.

Методика [351]. Отмеривают пипеткой пробу 10 мл в стакан емкостью 150 мл и пропускают газообразный аммиак или приливают его водный раствор до рН, равного нулю. Добавляют избыток твердого нитрата серебра, раствор фильтруют через воронку со стеклянным фильтром и осадок промывают небольшим количеством азотной кислоты (рН 0). Конечный объем должен быть около 20 мл. Профильтрованный раствор насыщают нитратом аммония — 40 г NH_4NO_3 на 20 мл жидкости. Раствор трижды экстрагируют в делительной воронке целлосольвом, приготовленным, как указано ранее, порциями по 50 мл. Смесь каждый раз встряхивают в течение 3 мин. и затем оставляют отстояться на 3—5 мин. перед сливанием. Отверстие в кране лучше каждый раз заполнять водным раствором, чем целлосольвом. Два первых экстракта переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки целлосольвом и хорошо перемешивают. Третий экстракт сохраняют в закрытой конической колбе на 125 мл. Оптическую плотность первых двух экстрактов измеряют при 430 мкм после того, как этот раствор профильтруют, отбросив первые 10 мл, прошедшие через фильтровальную бумагу. В кювету сравнения наливают целлосольв. Оптическую плотность третьего экстракта измеряют, профильтровав его, как указано выше, и вносят соответствующую поправку в значение оптической плотности для первых двух экстрактов. Содержание урана в навеске находят по калибровочной диаграмме, полученной тем же способом.

г) Определение оксифторида экстрагированием метиловым спиртом [352]. Оксифторид урана растворим в метиловом спирте, а тетра-

фторид урана не растворяется. Спиртовой раствор имеет максимальное поглощение при 420 мкм и подчиняется закону Ламберта — Беера. Технический UF_4 следует измельчить, чтобы освободить весь оксифторид урана, который может оказаться внутри зерен. Метод может дать хорошую точность — порядка 1—2%. Наклон кривой пропускания — концентрация невелик, примерно такой же, как при работе с диэтилцеллосольвом. Метод применим при содержании оксифторида урана 10—130 мг.

Методика [352]. Образец технического UF_4 измельчают в течение 60 мин. в механической мельнице. Навеску 5 г помещают в толстостенную коническую колбу на 50 мл с притертой стеклянной пробкой, вливают из пипетки 20 мл абсолютного метилового спирта и плотно закрывают колбу. Помещают ее в водяную баню на 1 час при температуре 55° и сильно встряхивают через каждые 10—15 мин. Раствор охлаждают, сливают в пробирку центрифуги и центрифугируют в течение 10 мин. при 1500 об/мин. Пропускаемость светлого раствора измеряют при 420 мкм относительно раствора метилового спирта в кювете сравнения. (Для кривой пропускания — концентрация используют оксифторид урана, экстрагированный, как указано выше, из технического UF_4 и проанализированный объемным методом, или оксифторид урана, полученный при обработке трехоксида урана фтористоводородной кислотой.)

2) Неорганические или комплексные соединения урана. Из различных неорганических реактивов, используемых для колориметрического определения, наибольшее применение имеет щелочная перекись.

а) Определение при помощи перекиси. Применение перекиси как колориметрического реактива для урана хорошо известно. Хотя это и не самый чувствительный реактив, метод имеет меньше помех, чем другие методы. Розенгейм и Даер [354] нашли, что перекись водорода, прибавленная к раствору соли уранила, подщелоченной карбонатом натрия или аммония, дает желтую окраску, изменяющуюся прямо пропорционально содержанию иона уранила. Хакль [355] определял ион уранила в растворе карбоната натрия, применяя перекись водорода. Кэссиди [347] исследовал фотометрическое опреде-

ление урана в виде нитрата, в виде карбонатного комплексного соединения и в виде карбонатного комплексного соединения с перекисью. Он пришел к выводу, что последняя методика значительно более чувствительна, чем две первые, но интенсивность окраски в этом случае возрастает с количеством щелочи и одновременно оттенок окраски изменяется в сторону красной.

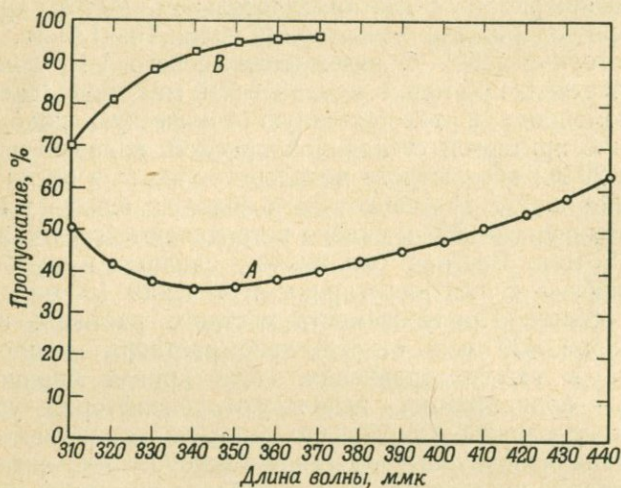


Рис. 10. Спектральная пропускательность раствора, содержащего уран — перекись — карбонат натрия.

A — раствор, содержащий 5 мг U_3O_8 , 5 мл 20%-ного Na_2CO_3 и 1 мл 30%-ной H_2O_2 , разбавлен до 100 мл (пропускание измеряли относительно контрольного раствора); *B* — контрольный раствор (пропускание измеряли относительно дистиллированной воды). Все измерения проводили на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 2 см.

Родден и сотрудники [356, 357] считают, что применение перекиси натрия и едкого натра обеспечивает более воспроизводимые условия и устраняет помехи от ванадия. Карбонат и перекись водорода [357—361], а также едкий натр и перекись натрия [357, 362—365] применяли для определения урана. Растворы урана анализировали, добавляя едкий натр и перекись водорода к карбонатному раствору исследуемого материала [173, 366, 367].

Было предложено применять гидроокись аммония вместе с перекисью [368], так как интенсивность окраски

в присутствии сульфата аммония выше, чем при применении едкого натра. Использовали также карбонат аммония [369] для получения желаемой щелочности в перекисном методе в присутствии фторидов.

Перекись в кислой среде применяли [173, 370, 371] для определения урана. Этот метод имеет особое преимущество в том, что присутствие хрома, который существенно

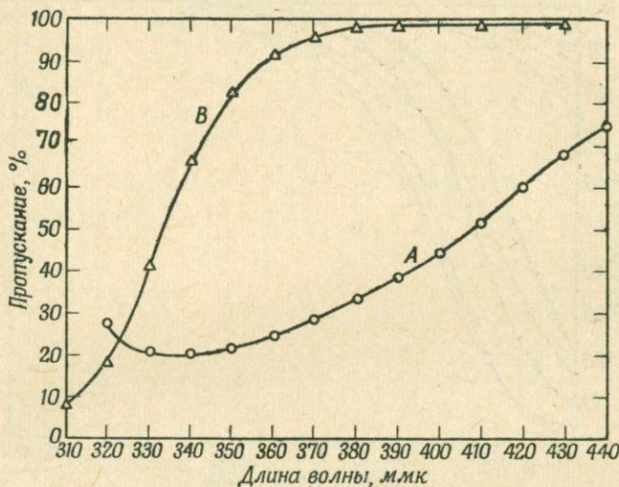


Рис. 11. Спектральная пропускимость раствора, содержащего уран — перекись — гидроксид натрия.

А — раствор, содержащий 5 мг U_3O_8 , 1 г NaOH и 1 мл 30%-ной H_2O_2 , разбавлен до 100 мл (пропускание измеряли относительно контрольного раствора, содержащего все вышеупомянутые ингредиенты, за исключением U_3O_8); В — контрольный раствор (пропускание измеряли относительно дистиллированной воды). Все измерения проводили на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 2 см.

мешает в щелочной перекисной методике, здесь не вызывает осложнений.

б) Определение при помощи перекиси в щелочной среде. Поглощение лучистой энергии перекисными щелочными растворами уранила было изучено целым рядом исследователей (см. [172, 173, 347, 357, 364 и 372]).

Кривые зависимости пропускания от длины волны [172] на рис. 10 и 11 показывают, что в растворах карбоната натрия и едкого натра имеется определенный минимум

пропускаемости при 340 мк. Максимальная чувствительность при определении урана наблюдается при 340 мк, но при этой длине волны определенные факторы влияют на результаты измерений поглощения; в частности, было изучено влияние перекиси [173, 347, 366]. На рис. 12 показано влияние различных количеств перекиси

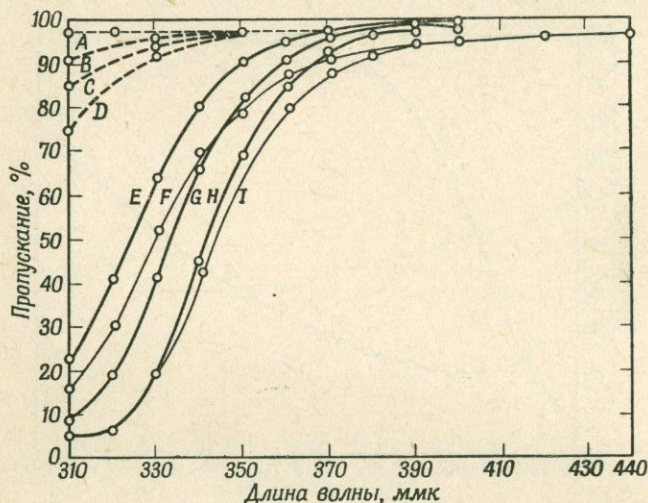


Рис. 12. Спектральная пропускаемость растворов перекиси водорода, гидроокиси натрия и перекиси натрия.

A — 1,0 г NaOH на 100 мл раствора; B, C и D — 0,5, 1,0 и 2,0 мл 30%-ной H_2O_2 на 100 мл раствора соответственно; E, G и H — 1 г NaOH + 0,5, 1,0 и 2,0 мл 30%-ной H_2O_2 на 100 мл раствора соответственно. F и I — 0,5 и 1,0 г Na_2O_2 на 100 мл раствора соответственно. Все измерения проводили относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 2 см.

на пропускаемость щелочного раствора [172]. Следует отметить, что растворы перекиси водорода и гидроокиси натрия в отдельности обладают малым поглощением при обычных концентрациях. Однако при их смешении поглощение значительно возрастает. Поглощение раствора перекиси натрия показано на рис. 12. Оно подобно поглощению смеси перекиси водорода с гидроокисью натрия (рис. 12). Точные измерения при 340 мкк требуют, следовательно, строгого контроля концентрации перекиси. В большинстве работ измерения производили в области

400—440 мкм, так как в этой области длин волн исключается мешающее действие перекиси (см. [173, 357, 364 и 366]). В этой области можно применять фильтр-фотометр.

Опытами Кэссиди [347] показано, что концентрация карбоната натрия влияет на пропускаемость комплексного соединения урана. В последующей работе [173] (как

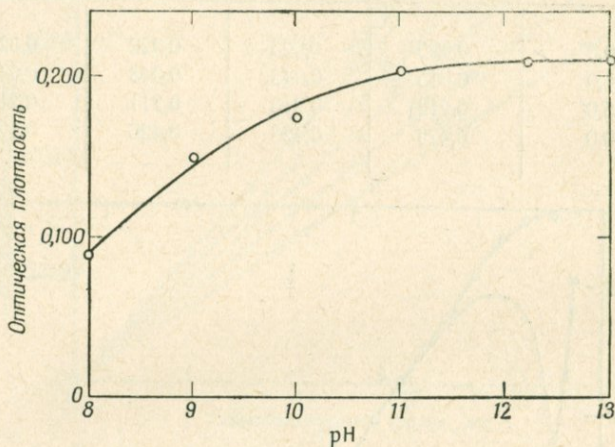


Рис. 13. Оптическая плотность щелочных растворов перекиси урана как функция pH.

Растворы, содержащие 5 мг урана, 1 мл 30%-ной H_2O_2 и 5 мл 20%-ного Na_2CO_3 , доводили до желаемого pH, прибавляя 10%-ный раствор NaOH или разбавленную H_2SO_4 , а затем разбавляли до 100 мл. Все измерения проводили при 400 мкм относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

видно на рис. 13) показано, что после повышения pH карбонатного раствора до 12 добавлением гидроксида натрия пропускаемость этого комплексного соединения не возрастает. Кривая оптической плотности при pH 12 показана на рис. 14. Длина волны, которой соответствует максимальная оптическая плотность, равна 340 мкм, то же было найдено для одной гидроксида натрия. Арнольд и Прэй [373] указывают, что необходимо определенное минимальное количество карбоната аммония и перекиси водорода для получения полного окрашивания. Устойчивость комплекса хорошо видна из данных табл. 3. Растворы, содержащие переменные количества урана,

Таблица 3

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ УРАНА В СИСТЕМЕ ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА — КАРБОНАТ НАТРИЯ — ГИДРООКИСЬ НАТРИЯ

Концентрация урана, мг на 100 мл	Оптическая плотность			
	через 0 час.	через 1/2 часа	через 2 часа	через 24 часа
0,5	0,025	0,025	0,022	0,022
1,0	0,045	0,045	0,043	0,044
5,0	0,212	0,213	0,211	0,212
10,0	0,429	0,426	0,426	0,425

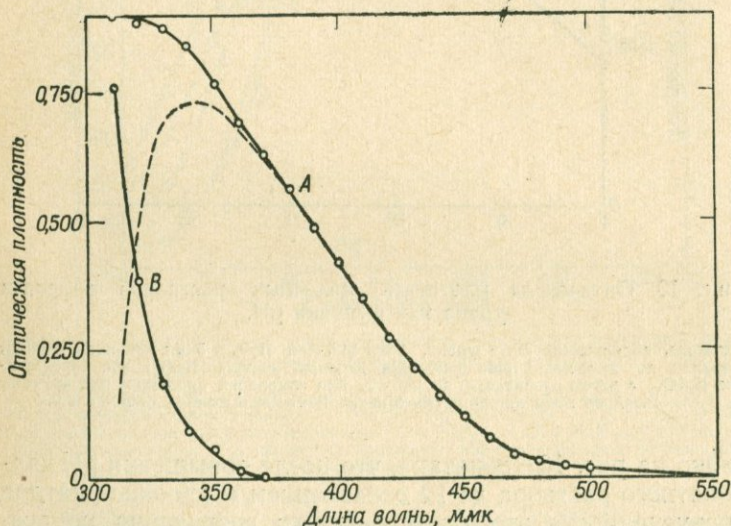


Рис. 14. Спектр поглощения перекиси урана при pH 12.

А — раствор 10 мг урана, 1 мл 30%-ной H_2O_2 и 5 мл 20%-ного Na_2CO_3 разбавляли до 100 мл после добавления 10%-ной NaOH в количестве, достаточном для установления pH 12,3. Пунктирная линия указывает поправку на контрольный раствор. В — контрольный раствор, содержащий все вышеупомянутые ингредиенты, за исключением урана. Все измерения проводили относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

1 мл 30%-ной перекиси водорода, 5 мл 20%-ного карбоната натрия и достаточное количество гидроокиси натрия для установления pH в пределах от 11 до 13, разбавляли

до 100 мл и через различные промежутки времени измеряли оптическую плотность [173].

Окраска смеси уран — гидроокись натрия — перекись устойчива в течение, по крайней мере, 12 час.; когда применяют карбонат аммония в качестве щелочного реагента,

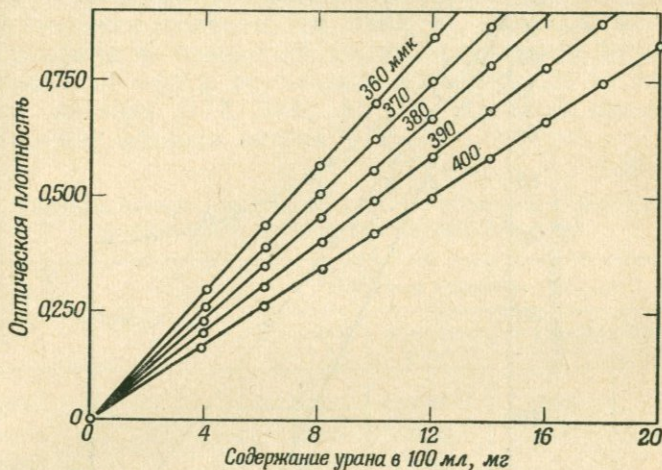


Рис. 15. Кривые зависимости концентрация — оптическая плотность растворов урана для различных длин волн.

Растворы урана, содержащие 1 мл 30%-ной H_2O_2 , 5 мл 20%-ного Na_2CO_3 и NaOH в количестве, достаточном для доведения pH до 12,5, разбавляли до 100 мл. Все измерения проводили относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

окраска устойчива при комнатной температуре, по крайней мере, в течение примерно такого же времени или даже больше [369]. Закон Ламберта — Беера применим для этих растворов, как это легко видеть на рис. 15 [173]. Если применяют спектрофотометры с широкой полосой пропускания, отклонений от закона Ламберта — Беера не наблюдается при ширине полосы до 35 мкм [172]. В случае применения фильтр-фотометров могут быть отклонения от линейности, в зависимости от ширины используемой полосы [172]. Это показано на рис. 16.

Чувствительность метода зависит главным образом от прибора, применяемого для измерения. Имеется сообщение [357], что при использовании 10-сантиметровой

кюветы и раствора, содержащего 2 мкг U_3O_8 в 1 мл при 325 мкм, пропускание было 60%. Для фильтр-фотометра чувствительность значительно ниже, как это показано на рис. 16.

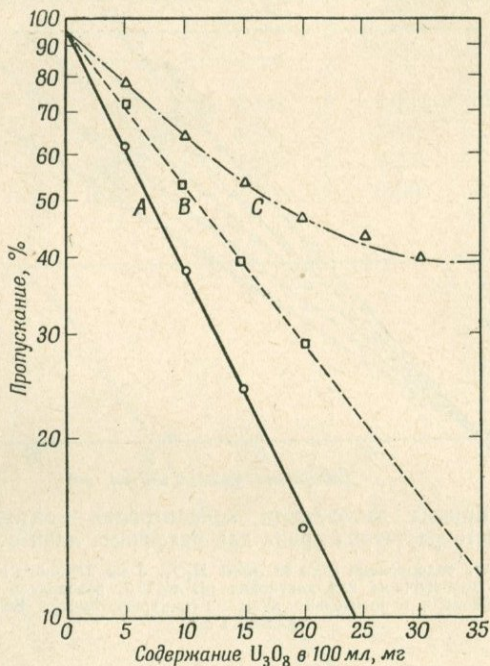


Рис. 16. Пропускаемость растворов перекиси урана, измеренная при помощи различных приборов.

Растворы урана, содержащие 10 мл NaOH (1 : 1) и около 1 г Na_2O_2 , разбавляли до 100 мл. А — спектрофотометр Колемана, модель 11S, с добавочным 2-миллиметровым фильтром корнинг № 5113 (полоса максимального пропускания 425 мкм) и цилиндрическими кюветами длиной 18 мм; В — спектрофотометр Колемана, модель 10S, с источником света 425 мкм (ширина полосы 5 мкм) и цилиндрическими кюветами длиной 18 мм; С — электрофотометр Фишера с фильтром корнинг № 5543 толщиной 4,16 мм и цилиндрическими кюветами длиной 25 мм. Все измерения проводили относительно дистиллированной воды.

Визуальные определения при тех же концентрациях можно производить в цилиндрах Несслера. Точность определения для чистых растворов урана одного порядка с точностью фотометрических измерений, зависящей от

типа применяемого прибора [173]. Для спектрофотометра Бекмана достигаемая точность $\pm 1\%$.

Было исследовано влияние ионов ацетата, хлора, фтора, нитрата, фосфата и сульфата и найдено, что в системе карбонат натрия — гидроокись натрия — перекись [173] присутствие фосфата и сульфата приводит к положительным ошибкам (см. табл. 4). Хлориды, нитраты и сульфаты не влияют на систему гидроокись натрия — перекись. Фосфаты при низкой концентрации не оказывают влияния [172, 364], но при высокой вызывают осаждение фосфата натрия [172].

Таблица 4

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АНИОНОВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ 5 мг УРАНА
В ЩЕЛОЧНОЙ КАРБОНАТНОЙ СРЕДЕ ПРИ pH 12

Анион	Найденное количество урана, мг			
	0 г аниона в 1 л	10 г аниона в 1 л	30 г аниона в 1 л	50 г аниона в 1 л
Ацетат	5,02	4,97	4,88	5,02
Хлорид	5,02	5,09	4,90	4,92
Фторид	5,05	5,05	а	
Нитрат	5,02	4,97	4,92	4,92
Фосфат	5,02	5,16	5,24	5,30
Перхлорат	5,02	5,02	5,00	5,00
Сульфат	5,02	5,05	5,19	5,28

а Выпал осадок SiO_2 .

В системе гидроокись аммония — перекись — тартрат [368] мешают хлориды и фосфаты, причем фосфаты в этом отношении более активны (хлориды в концентрации 3,5% снижают оптическую плотность на 9%, в то время как 0,5% фосфата снижает плотность на 11%). Сульфаты в концентрации до 12% не оказывают влияния.

5%-ный раствор перекиси натрия или гидроокиси калия с перекисью водорода применяли для того, чтобы вызвать окраску в присутствии иона фтора и салициловой кислоты. Фториды дают небольшой эффект, а 6% салициловой кислоты снижают пропускательность на 2—3%.

Наиболее серьезно мешающим катионом является хром, спектр поглощения которого частично перекрывает спектр урана в перекисном щелочном растворе, как это показано на рис. 17.

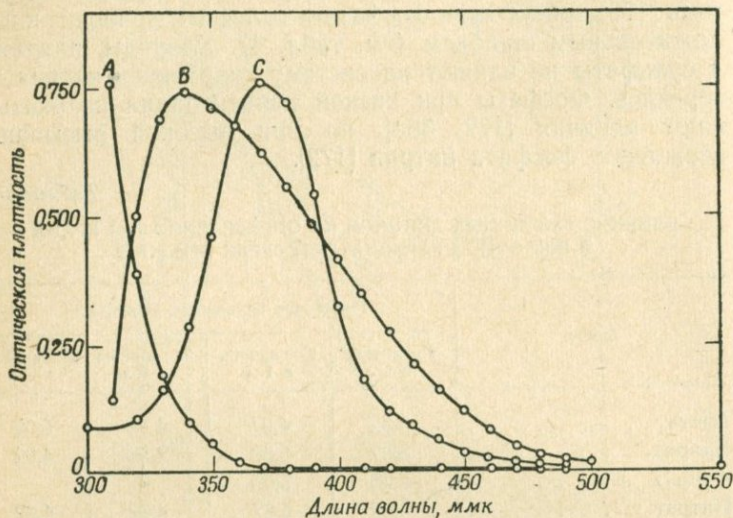


Рис. 17. Мешающее действие хрома при определении урана щелочно-перекисным методом.

А — раствор, содержащий 5 мл 20%-ного Na_2CO_3 , 5 мл 10%-ной NaOH и 1 мл 30%-ной H_2O_2 , разбавляли до 100 мл (рН 12); В — раствор, содержащий 10 мг урана и прочие реактивы в тех же количествах, что и в контрольном растворе; С — раствор, содержащий 1 мг хрома и все реактивы, что и в контрольном растворе. Оптические плотности растворов урана и хрома измеряли относительно контрольного раствора, а оптическую плотность последнего — относительно дистиллированной воды. Все измерения проводили на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

Во всех системах, где применяются щелочные перекиси в растворе карбоната натрия, гидроокиси натрия или гидроокиси аммония, хром является очень серьезной помехой. Попытка ввести поправку на хром путем добавления известных его количеств к стандартным растворам оказалась неудовлетворительной. Хром может быть удален окислением с последующим двойным осаждением раствором аммиака, экстрагированием эфиром из нитратного раствора после осаждения гидроокисью аммония [374] или электролизом на ртутном катоде [173]. Предла-

галось также выделение хрома путем отгонки его в виде хлорида хромила [375].

При обычной методике измерений ванадий заметно мешает и не может быть компенсирован добавлением известных его количеств к стандартным растворам, так как

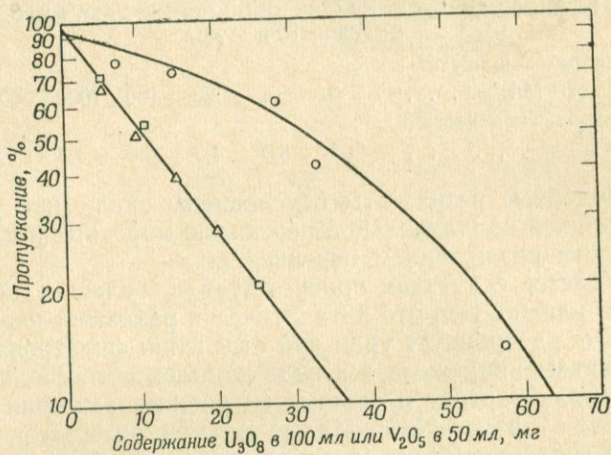


Рис. 18. Мешающее действие ванадия при определении урана щелочно-перекисным методом.

Все растворы содержали 20 мл NaOH (1:1) и около 1 г Na_2O_2 на 100 мл. О — ванадий, комнатная температура; Δ — уран, комнатная температура; \square — уран + 200 мг V_2O_5 нагревали до кипения и охлаждали до комнатной температуры. Все измерения проводили относительно воды на спектрофотометре Колемана, модель 10S, с применением источника света с длиной волны 425 мкм и шириной полосы 5 мкм в цилиндрических кюветах длиной 18 мм.

развитие окраски в среде щелочной перекиси зависит от температуры. Если применить смесь гидроокиси натрия с перекисью натрия с высоким содержанием щелочи, довести раствор до кипения и охладить непосредственно перед проведением фотометрических измерений, влияние ванадия устраняется [357], как это видно из рис. 18. Ванадий нельзя полностью отделить экстрагированием эфиром, и он в заметной степени сопровождает уран при щелочном осаждении.

Марганец мешает довольно сильно, вызывая искажение результатов. Растворы, содержащие до 5 г марганца (II), 5 мг урана, 5 мл 20%-ного раствора карбоната

натрия и 5 мл 10%-ного раствора гидроокиси натрия, кипятили, охлаждали и фильтровали после добавления 1 мл 30%-ной перекиси водорода. Фильтраты разбавляли до 100 мл и измеряли поглощение при 400 мкм [173]. Получены следующие результаты:

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА ПРИ ЩЕЛОЧНО-ПЕРЕКИСНОМ МЕТОДЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА

Количество присутствующего Мп, мг . . .	0	4	20	100	1000	3000	5000
Найденное количество U (VI), мг	4,95	8,0	4,3	2,6	3,3	0,9	0,14

Подобные результаты обусловлены окклюзией урана, адсорбцией коллоидальной перекисью марганца и каталитическим разложением перекиси.

Железо, если оно присутствует в больших количествах, мешает тем, что каталитически разлагает перекись, а также адсорбирует уран при отделении фильтрованием. Для связывания железа в виде комплексного соединения применяли тартрат в системе гидроокись аммония — перекись — тартрат [368]. Малые количества железа в системе гидроокись натрия — перекись натрия не мешают, если только раствор оставляют стоять перед фильтрованием для коагуляции гидроокиси железа (III).

Медь и никель мешают определению в системе гидроокись аммония — карбонат аммония [369] вследствие собственной окраски, но малые их количества в системе гидроокись натрия — карбонат натрия — перекись [173] не оказывают влияния. Большие количества дают заниженные результаты, повидимому, за счет окклюзии урана осадком гидратов. Железо, медь и никель можно удалить обработкой карбонатом натрия, при которой уран переходит в раствор. Переосаждение карбонатного осадка после его растворения в кислоте, повидимому, необходимо [363], но даже и при этом условии, если вышеуказанные элементы присутствуют в больших количествах, уран может быть захвачен осадком [172].

Молибден мешает до некоторой степени, но его действие зависит от концентрации перекиси; нежелательное влияние молибдена можно устранить [173], оставляя стоять раствор на 2 часа (см. табл. 5). Раствор содержал

переменные количества молибдена и 30%-ной перекиси водорода, а также 5 мл 20%-ного Na_2CO_3 и 5 мл NaOH в 150 мл.

Таблица 5

ПОМЕХИ ОТ МОЛИБДЕНА ПРИ ЩЕЛОЧНО-ПЕРЕКИСНОМ МЕТОДЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА

Mo, мг	H_2O_2 , мл	Оптическая плотность				
		начальная	спустя 1/2 часа	спустя 1 час	спустя 2 часа	спустя 4 часа
0	1	0,002	0,002	0,002	0,001	
10	1	0,017	0,010	0,007	0,002	
50	0	0,003	0,003	0,003	0,003	
50	2	0,169	0,037	0,021	0,009	0,005
50	5	0,612	0,164	0,040	0,012	0,004

Сообщалось [364], что кальций и магний мешают определениям, но эти элементы могут быть удалены при фильтровании щелочного раствора. Кальций применяется в качестве носителя перед колориметрическим определением урана в системе гидроокись натрия — перекись натрия [376] и не мешает определению. Наиболее эффективным методом отделения вредных примесей является экстрагирование эфиром нитрата уранила [368, 374] (см. раздел 2, д).

Было замечено [172], что при экстрагировании эфиром извлекаются некоторые органические вещества, которые сообщают окраску раствору при прибавлении гидроокиси натрия и перекиси. Поэтому нашли необходимым после удаления эфира разрушать органические вещества дымлением со смесью азотной, хлорной и серной кислот.

Другим источником помех оказались некоторые разбавленные (3%-ные) растворы перекиси водорода, которые при обработке щелочью дают желтую окраску. Для 30%-ной технической перекиси это не наблюдалось.

Для обычных анализов более предпочтительны системы гидроокись натрия — перекись или гидроокись натрия — карбонат натрия — перекись при измерении про-

пускаемости в пределах 400—430 мкк вследствие того, что они менее подвержены помехам и условия выполнения не такие жесткие, как в системе карбонат натрия — перекись. В особых случаях следует предпочесть систему гидроокись аммония — перекись — тартрат или карбонат аммония — перекись. Две методики с применением щелочной перекиси, описанные ниже, были найдены наиболее удовлетворительными для массовых анализов. Система карбонат аммония — перекись применяется в отдельных случаях.

Методика (система гидроокись натрия — перекись натрия) [172]. Раствор, содержащий 1—25 мг U_3O_8 , очищенный экстрагированием эфиром, выпаривают на водяной бане. Добавляют 2 мл H_2SO_4 , 3 мл HNO_3 и 3 мл $HClO_4$ и кипятят раствор в покрытом стакане до появления паров SO_3 . Для предупреждения толчков стакан приводят в движение, когда объем жидкости станет мал. По охлаждении стакан обмывают водой и прибавляют раствор $NaOH$ (1:1) до нейтрализации кислоты. Прибавляют около 1 г Na_2O_2 и избыток раствора $NaOH$ (1:1), доводя его содержание до 10% от конечного объема, после чего разбавляют раствор до конечного объема. После фильтрования через двойной бумажный фильтр (ватман № 1) измеряют пропускаемость при 425 мкк по сравнению с водой.

В присутствии ванадия после нейтрализации раствора приливают 20 мл раствора гидроокиси натрия (1:1) и доводят объем до 100 мл. Добавляют приблизительно 0,5 г Na_2O_2 и фильтруют раствор через двойной плотный бумажный фильтр в колбу емкостью 250 мл. Колбу накрывают маленьким часовым стеклом и нагревают раствор до начала кипения. Затем его охлаждают и измеряют пропускаемость при 425 мкк по сравнению с водой. В случае определения следов урана следует измерять пропускаемость при 370 мкк по сравнению с тщательно приготовленным контрольным реактивом.

Методика (система карбонат натрия — гидроокись натрия — перекись водорода) [173]. После удаления мешающих элементов путем электролиза, экстрагирования или осаждения анализируемый раствор нейтрализуют 25%-ным раствором гидроокиси натрия. Прибавляют 5 мл

20%-ного карбоната натрия и затем 5 мл 10%-ной гидроокиси натрия. Раствор кипятят, охлаждают и после прибавления 1 мл 30%-ной перекиси водорода раствор фильтруют и измеряют оптическую плотность при 400 мкм.

Методика (система гидроокись аммония — перекись водорода — тартрат) [368]. 50 мл испытуемого раствора, содержащего 2—6 мг урана, вводят при помощи пипетки в делительную воронку емкостью 250 мл. (Если в растворе присутствует большое количество сульфата или хлорида, следует произвести осаждение гидроокисью аммония и растворить осадок в азотной кислоте.) Доводят рН раствора азотной кислотой до 0 или несколько ниже и добавляют 70 г нитрата кальция. Раствор встряхивают с 50 мл диэтилового эфира и дают ему отстояться до разделения слоев, после чего водный слой сливают в другую делительную воронку. Водный слой еще раз встряхивают с 45 мл эфира и после отстаивания его отделяют и отбрасывают. Эфирные слои объединяют и промывают вторую воронку 5 мл эфира. Объединенный эфирный экстракт промывают двумя порциями по 1 мл каждая насыщенного нитрата аммония в 1 н. азотной кислоте (промывные воды отбрасывают). Если содержание меди, железа и хлоридов велико, могут потребоваться дополнительные промывки. Уран из эфира вымывают последовательно 5 мл воды, 5 мл 60%-ного раствора сульфата аммония и двумя порциями воды по 3 мл.

Промывные растворы собирают в стакан емкостью 100 мл, содержащий 5 мл 20%-ного раствора тартрата натрия и 15 мл гидроокиси аммония, и добавляют 5 мл 3%-ной перекиси водорода. рН раствора доводят до 9,7—9,9 азотной кислотой или гидроокисью аммония. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки. Затем измеряют пропускательность в пределах 400—500 мкм. Калибровочную кривую получают на растворах с известным содержанием урана и вышеуказанной концентрацией других солей.

в) Кислотно-перекисный метод. Перекисная методика колориметрического определения урана в кислой среде описана в ряде работ [173, 370, 371]. Спектр поглощения перекиси урана сильно меняется в зависимости от рН. На рис. 19 показаны эти изменения; легко

видеть, что в области рН от 4 до 5,5 нет необходимости в его строгом контроле. (Требуемый рН раствора может быть легко достигнут при помощи ацетатной буферной смеси.) Зависимость пропускаемости от длины волны для перекиси урана при рН 4,5 показана на рис. 20. Здесь нет области, в которой поглощение не зависело бы от

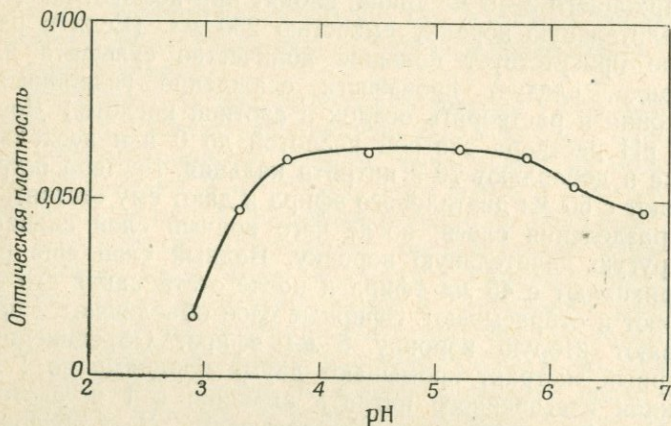


Рис. 19. Оптическая плотность кислого раствора перекиси урана как функция рН.

рН растворов, содержащих 5 мг урана, 1 мл 30%-ной H_2O_2 и 5 мл 20%-ного Na_2CO_3 , доводили до желаемого значения, прибавляя разбавленную H_2SO_4 , и разбавляли до 100 мл. Все измерения проводили при 400 мкк относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кюветах длиной 1 см.

длины волны. Может быть использована любая длина волны — от 330 до 400 мкк, но чувствительность выше при меньших длинах волн. Окончательно была выбрана длина волны 350 мкк главным образом потому, что при этой длине оказывают более слабое влияние некоторые мешающие элементы.

Исследовали влияние концентрации перекиси на поглощение при 350 мкк. Для этого готовили растворы, содержащие 5 мг урана, 10 мл ацетатной буферной смеси (эквивалентная смесь ацетата натрия и уксусной кислоты имеет рН 4,5) и переменные количества 30%-ной перекиси водорода, и каждый раз их объем доводили до 100 мл. Влияние переменной концентрации перекиси

(в пределах от 1 до 20 мл) на поглощение при 350 мкк выразилось в колебании оптической плотности от 0,003 до 0,046. Однако влияние избытка прибавленной перекиси можно устранить, если холостой опыт проводить с таким же количеством перекиси. Рекомендуется как

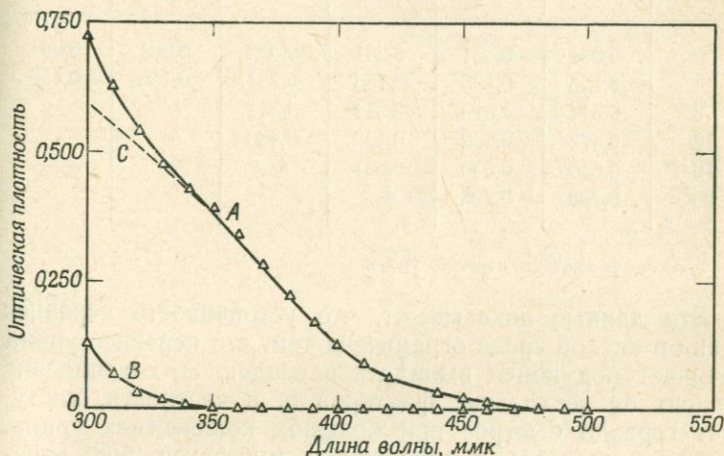


Рис. 20. Оптическая плотность кислого раствора перекиси урана как функция длины волны.

А — раствор, содержащий 10 мг урана, 1 мл 30%-ной H_2O_2 и 10 мл буфера (равные количества 1 М CH_3COONa и 1 М CH_3COOH) в 100 мл (рН 4,5); оптическую плотность измеряли относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кюветах длиной 1 см; В — контрольный раствор, содержащий все вышеуказанные вещества, за исключением урана; контрольный раствор измеряли относительно воды; С — указывает поправку на контрольный раствор.

стандартное количество 1 мл 30%-ной перекиси водорода на 100 мл раствора.

Была исследована устойчивость перекиси урана в кислой среде. Для этого приготавливали растворы, содержащие переменные количества урана применительно к стандартным условиям, т. е. содержащие 1 мл 30%-ной перекиси водорода и 10 мл ацетатной буферной смеси, дающей рН 4,5. После разбавления до 100 мл измеряют оптическую плотность при 350 мкк каждого из этих растворов через различные промежутки времени в продолжение 3 час. с целью определения их устойчивости. Полученные результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРЕКИСНОГО КОМПЛЕКСА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Концентрация урана, мг на 100 мл	Оптическая плотность					
	спустя 0 час.	спустя 1/4 часа	спустя 1/2 часа	спустя 1 час	спустя 2 часа	спустя 3 часа
0	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
4	0,155	0,155	0,155	0,157	0,156	0,156
8	0,314	0,313	0,314	0,317	а	
12	0,472	0,472	0,472	0,480	а	
16	0,630	0,630	0,631	а		
20	0,790	0,795	а			

а Начинает выпадать перекись урана.

Эти данные показывают, что устойчивость перекиси урана в кислой среде ограничена тем, что перекись урана начинает под конец выпадать в осадок. Это осаждение зависит от нескольких факторов и, в частности, наступает гораздо быстрее при больших количествах урана. С другой стороны, в присутствии сульфатов [368] перекись урана удерживается в растворе в течение значительно большего промежутка времени.

Закон Ламберта — Беера справедлив при всех испытанных длинах волн. При работе на спектрофотометре Бекмана с кюветой длиной 1 см предельная чувствительность при 350 мкм составляет примерно 10 мг урана на 1 л. Точность определения для этого прибора при работе с чистыми растворами урана равна $\pm 1\%$.

Действие различных анионов характеризуется данными табл. 7. Анионы, о которых идет речь, причиняют небольшие помехи, когда они присутствуют в малых количествах (1 г на 100 мл), но при большем содержании они вносят некоторую положительную ошибку, даже если контрольные растворы содержат те же количества этих анионов. В присутствии сульфатов наблюдается замедление осаждения перекиси.

Если 1 г сульфата натрия ввести в любой раствор, указанный в табл. 6, то осадок образуется только при содержании 16 и 20 мг урана и лишь через 5 час. Добавле-

ние сульфата натрия или аммония можно рекомендовать при определении больших количеств (больше 100 мг/л) урана.

Таблица 7

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АНИОНОВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА ПРИ pH 4,5

Анион	Количество, г	Оптическая плотность растворов при 350 м.мк		
		холостого	содержащих перекись	с поправкой
Хлорид	0	0,000	0,195	0,195
	1	0,001	0,199	0,198
	3	0,001	0,197	0,196
	5	0,001	0,202	0,201
Нитрат	0	0,000	0,195	0,195
	1	0,000	0,199	0,199
	3	0,007	0,208	0,201
	5	0,010	0,215	0,205
Сульфат	0	0,000	0,195	0,195
	1	0,001	0,201	0,200
	3	0,009	0,209	0,200
	5	0,014	0,216	0,202

Хром, марганец, медь, цинк, кадмий, свинец, никель и алюминий очень мало мешают при концентрациях, не превышающих 50 мг на 100 мл. Поскольку некоторые из этих элементов довольно сильно мешают определениям в щелочно-перекисном растворе, кислотно-перекисная методика имеет в некоторых случаях вполне определенное преимущество. Железо мешает довольно сильно, так как при тех длинах волн, при которых измеряется поглощение перекиси урана в кислой среде, поглощение катиона железа очень велико, как это видно на рис. 21. Перекись не влияет на поглощение катиона железа. Для количеств железа, меньших 0,5 мг на 100 мл, его влияние может быть скорректировано, если учесть показание спектрофотометра непосредственно перед добавлением перекиси.

Если перекись водорода добавляют к кислому раствору, содержащему молибден, то, как это видно на рис. 22, имеет место резко выраженное поглощение, причем оптическая плотность не зависит от рН. Поэтому перед определением урана следует освободиться от молибдена.

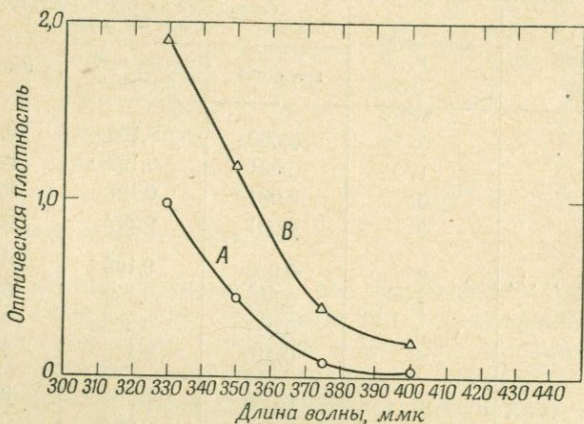


Рис. 21. Мешающее действие железа при колориметрическом определении урана перекисным методом.

А — 10 мг железа (III) в виде сульфата в 100 мл, рН 1,3; В — 10 мг железа (III) в виде нитрата в 100 мл, рН 2,7. Оптическую плотность измеряли относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

Мешающие элементы можно удалить электролизом на ртутном катоде и экстрагированием эфиром нитратов. В присутствии кремния отделение молибдена происходит неудовлетворительно. От железа можно освободиться при помощи карбоната аммония.

Методика. 1 мл анализируемого раствора приливают к 10 мл насыщенного раствора нитрата аммония (1 н. по азотной кислоте) и экстрагируют эфиром (см. раздел 2, д). Уран извлекают из эфирного слоя порцией 15 мл насыщенного на три четверти раствора сульфата аммония. После фильтрования к раствору прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (из равных объемов 1 М ацетата натрия и 1 М уксусной кислоты) и доводят до рН 4,5 раствором аммиака. Прилив 1 мл 30%-ной

перекиси водорода, разбавляют раствор до 50 или 100 мл и измеряют оптическую плотность при 350 мкм. Содержание урана определяют по калибровочной кривой.

г) Определение с ферроцианидом. В разбавленных кислых растворах уран (VI) образует с ферроцианидом красновато-коричневую окраску, которая

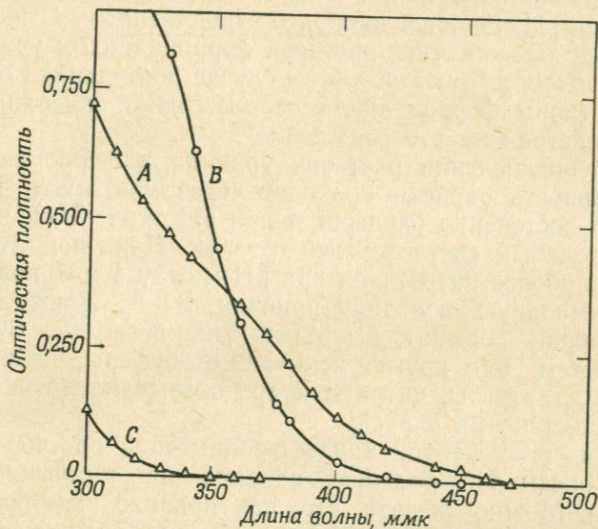


Рис. 22. Мешающее действие молибдена при определении урана перекисным методом в кислой среде.

А — раствор 10 мг урана, 1 мл 30%-ной H_2O_2 и 10 мл буфера (равные количества 1 М CH_3COOH и 1 М CH_3COONa), взятый в объеме 100 мл (рН 4,5), измеряли относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кюветах длиной 1 см; В — 10 мг молибдена в виде молибдата аммония обрабатывали тем же способом, что и уран; С — холостой опыт; оптическую плотность контрольного раствора, содержащего все указанные вещества, кроме урана или молибдена, измеряли относительно воды.

может быть использована для его колориметрического определения. Смайльс и Вильсон [71, 377] исследовали разбавленные сернокислые растворы. Кохенур, Вейль и Стокингер [378] опубликовали метод, основанный на работе Тиссье и Бернарда [379], в которой применялась 0,056 н. уксусная кислота. Мюнц [380] в аналогичном методе также применял уксусную кислоту. Для регулирования рН служил буфер из муравьиной кислоты и формиата

натрия [381]. Некоторые исследователи прибавляли к ферроцианидному реактиву сульфит для повышения его стойкости, но это оказалось несущественным. В некоторых случаях для улучшения коллоидального характера суспензии применяли гуммиарабик.

Развитие окраски зависит от рН раствора, концентрации ферроцианида калия и времени [381]. Из этих трех факторов рН является наиболее существенным. В щелочной среде окрашивание раствора ферроцианидом уранила не наблюдается, так как в этом случае ион уранила осаждается (ионы ферроцианида не оказывают задерживающего действия на это осаждение).

При подкислении раствора уранила и ферроцианида интенсивность окраски проходит через максимум, затем раствор постепенно бледнеет и при рН около 1 он имеет совсем слабый светложелтый оттенок. Найдено, что окраска наиболее интенсивна при рН между 4 и 6, поэтому за оптимальную величину приняли рН 5. Прежде чем был выбран формиат, было испытано несколько буферных систем. Все другие испытанные буферы, например ацетаты, тартраты, цитраты и др., оказывают «отбеливающее» действие на окраску.

Количество ферроцианида, вводимого в раствор уранила, оказывает большое влияние на интенсивность окраски. Можно сказать, что, как правило, чем больше введено ферроцианида, тем более глубокой получается окраска. Было найдено, что примерно 25 мл 10%-ного раствора ферроцианида достаточно для того, чтобы получить почти предельную окраску в 100 мл раствора, так как после перехода за эту точку степень усиления окраски с увеличением количества реагента совершенно незначительна.

При содержании урана ниже 0,5 мг на 100 мл изменение окраски во времени устраняется при применении формиатного буфера. Растворы урана подобной концентрации, приготовленные с формиатным буфером, могут стоять свыше 24 час. без изменения окраски. Растворы с содержанием свыше 0,5 мг урана на 100 мл при стоянии становятся более темными. При концентрациях ниже 1,1 мг на 100 мл растворы очень мало изменяют окраску в течение первых 15 мин. после приготовления,

поэтому измерения пропускаемости раствора следует производить в течение указанного интервала времени.

Темпльтон [382] показал, что в азотнокислом растворе кислотность должна быть ниже 0,1 н., а для растворов 0,01—0,1 н. по кислоте окраска не очень сильно зависит от кислотности. Спектры поглощения данного комплексного соединения в таких растворах показаны на рис. 23.

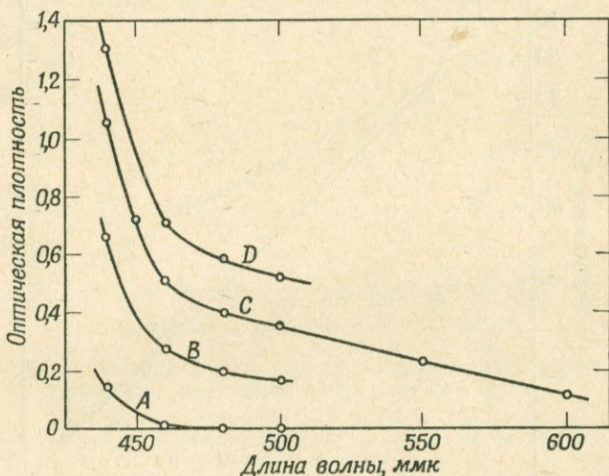


Рис. 23. Оптическая плотность ферроцианида уранила в 0,05 н. азотной кислоте.

Оптическую плотность растворов измеряли относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см. А — контрольный раствор; В — 300 мкг в 25 мл; С — 600 мкг в 25 мл; D — 900 мкг в 25 мл.

Поглощение растворов, содержащих 8—40 мкг урана в 1 мл, при 480 ммк с хорошей точностью следует закону Ламберта — Беера (рис. 24). Для более коротких длин волн получаются колеблющиеся результаты, реактивы начинают заметно поглощать и наблюдаются большие отклонения от закона Ламберта — Беера. Для растворов с концентрацией приблизительно 1 н. по азотной кислоте красно-коричневое окрашивание не появляется, а желтая окраска исходного раствора слишком прозрачна для проведения измерений при 480 ммк. В области длин волн меньше 450 ммк раствор почти не пропускает света,

Однако зависимость подобного окрашивания от концентрации урана не была исследована. В азотнокислых растворах, содержащих менее 6 $\mu\text{кг}$ урана на 1 мл , закон Ламберта — Бееера не соблюдается (рис. 24) и окраска скорее желтая, чем красная. Имеются аналогичные данные [378] относительно уксуснокислых растворов. При

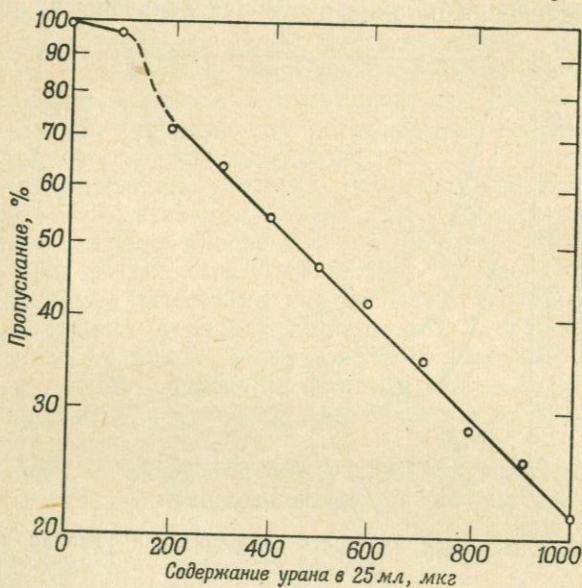


Рис. 24. Стандартная кривая для определения урана в виде ферроцианида в присутствии азотной кислоты.

Растворы были приготовлены, как указано в тексте. Все измерения проводили относительно дистиллированной воды на спектрофотометре Бекмана при 480 $\text{м}\mu$ в кювете длиной 1 см .

использовании формиатного буфера [381] это явление не наблюдается (рис. 25).

Найдено, что ацетат аммония снижает интенсивность окрашивания и что другие соли в больших концентрациях оказывают такое же действие. Ионы металлов, образующие окрашенные или нерастворимые соединения с ферроцианидом, дают положительные ошибки; главные ионы этой группы — железо (III), медь (II) и никель (II). Фториды при молярном отношении иона фтора

к иону уранила, большем 3 : 1, обуславливают заниженные результаты. Эту помеху можно устранить путем упаривания досуха с серной кислотой. Ион сульфата мешает, если молярное отношение иона сульфата к иону уранила больше 100 : 1. При выпаривании досуха с серной кислотой отношение составляет 1 : 1, если не имеется

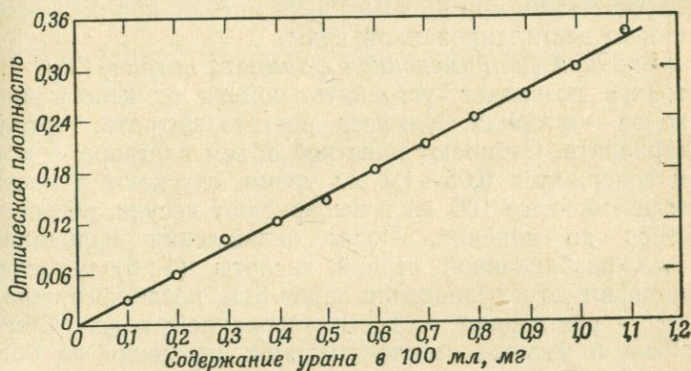


Рис. 25. Стандартная кривая для определения урана в виде ферроцианида с применением формиатного буфера.

Растворы урана, содержащие 10 мл буфера и 25 мл ферроцианида калия, разбавляли до 100 мл; оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Бекмана при 525 м.мк в кювете длиной 1 см.

посторонних ионов металлов. Если же такие ионы присутствуют в относительно большом количестве, мешающее действие фторидов нельзя устранить данным способом. Такие анионы, как тартрат, цитрат, ацетат и карбонат, которые образуют комплексные соединения с ионом уранила, обесцвечивают окраску. Их можно также удалить упариванием досуха с серной кислотой. Необходимо отметить, что разложение ионов тартрата и цитрата путем обычного дымления с серной кислотой затруднительно.

Методика (с применением азотной кислоты) [382]. Навеску 0,2—1,0 мг урана, не содержащую других металлов, растворенную в минеральной кислоте, переносят в мерную колбочку на 25 мл и разбавляют примерно до 15 мл. Прибавляют одну каплю фенолфталеина и нейтрализуют раствор гидроокисью аммония, вводя ее по

каплям до появления розового окрашивания. Затем прибавляют три капли азотной кислоты; окраска должна исчезнуть после первой капли. Приливают 1 мл 3%-ного раствора ферроцианида калия, разбавляют раствор до 25 мл, хорошо перемешивают и оставляют стоять на несколько минут. При помощи спектрофотометра измеряют пропускательность при 480 мкм в кювете длиной 1 см относительно дистиллированной воды.

Методика (с применением формиата натрия) [381]. Эта методика позволяет устранить помехи от целого ряда анионов — фторида, сульфата, ацетата, цитрата, тартрата и карбоната. Отбирают пипеткой объем раствора, в котором содержатся 0,05—1,1 мг урана, спускают в чистый стакан емкостью 100 мл и выпаривают досуха, не доводя раствор до кипения. После охлаждения прибавляют 0,5 мл разбавленной серной кислоты (1:6) и раствор упаривают до исчезновения паров SO_3 , после чего охлаждают и растворяют в дистиллированной воде. Стенки стакана и часовое стекло смывают, применяя не более 30 мл воды. Вводят несколько капель серной кислоты и пробу нагревают в течение 10 мин.; к полученному раствору прибавляют 10 мл буферного раствора, который готовят следующим образом: растворяют 68 г формиата натрия в 500 мл воды, добавляют 2 мл муравьиной кислоты, перемешивают и доводят рН до 5,0 формиатом натрия или муравьиной кислотой. На этом этапе анализа рН раствора должен быть $5,0 \pm 0,2$. Если раствор более кислый, регулируют рН, добавляя раствор аммиака (1:6). Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл. Стакан и фильтр тщательно промывают. Объем раствора в колбе в этот момент должен быть не более 65 мл. Прибавляют точно 25 мл 10%-ного раствора ферроцианида калия и пробу доводят до метки дистиллированной водой. Контрольный раствор готовят, добавляя 25 мл раствора ферроцианида калия и 10 мл буферного раствора в мерной колбе на 100 мл.

Пропускательность раствора определяют по сравнению с контрольным раствором при помощи фильтр-фотометра с зеленым светофильтром. Определение пропускательности должно быть закончено в течение 15 мин. Концентрацию урана в растворе определяют по калибровочной кривой,

полученной по известным количествам урана. Такую кривую необходимо снимать для каждой новой партии ферроцианида.

д) Определение с роданидом. Колориметрический метод определения урана при помощи роданида аммония изложен в двух отчетах [383, 384]. Ион роданида реагирует с ионом уранила в кислом растворе

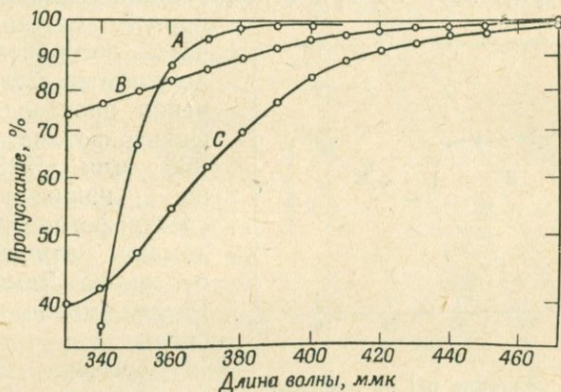


Рис. 26. Спектральная пропускимость роданида уранила.

Приготовление раствора и измерения описаны в тексте на стр. 138. А — контрольный раствор, измерения проводили относительно воды; В — 100 мкг урана, измерения проводили относительно контрольного раствора; С — 300 мкг урана, измерения проводили относительно контрольного раствора.

с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения [385]. Спектр поглощения этого комплекса (рис. 26) до известной степени сходен со спектрами перекиси и ферроцианида уранила. Поглощение быстро возрастает с уменьшением длины волны ниже 400 мкм. Сам реактив сильно поглощает ниже 360 мкм. Метод особенно применим для определения в присутствии железа, которое восстанавливается хлоридом олова до двухвалентного состояния, причем по чувствительности метод превосходит другие методы. По одной из методик можно удовлетворительно определять количества урана порядка 0,05—0,7 мг в 25 мл, если использовать 2-сантиметровые кюветы, при длине волны 365 мкм. Метод претендует на точность порядка 2%. Как видно на рис. 27,

pH раствора следует поддерживать в пределах 0,2—1,0. Следует тщательно контролировать количество прибавленного реактива и интервал времени между прибавлением роданида и измерением пропускания. При работе по нижеописанной методике со спектрофотометром Бекмана при ширине полосы приблизительно 1 мкк наблюдаются серьезные отклонения от закона Ламберта — Беера (рис. 28), но при использовании калибровочной

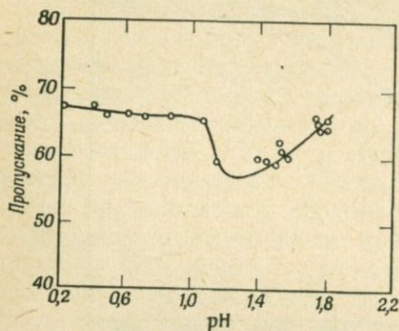


Рис. 27. Влияние pH на пропускание раствора роданида уранила.

Были приготовлены растворы с различным pH, которые обрабатывались так, как описано в тексте на стр. 138.

Серьезно мешают молибден и рутений, а также ничтожные количества свинца, однако последний может быть удален путем осаждения и отфильтровывания в виде сульфата. Малые количества сульфата допустимы. Торий, барий, олово, церий, лантан, иттрий, цирконий, бериллий, железо, теллур, бромиды, иодиды, иодаты в количестве 1 мг не оказывают заметного действия. Карбонаты не мешают, но органические вещества и перекись, даже если она присутствует в незначительных количествах, должны быть разрушены. Описанная ниже методика [384] оказалась особенно пригодной для определения примеси урана в тории.

Методика [384]. Отбирают пипеткой аликвотную часть образца в мерную колбочку на 25 мл и устанавливают pH в пределах 0,2—1,0 при помощи 1 н. HCl или 1 н. KOH. Добавляют 2 мл 10%-ного раствора SnCl₂ (50 г SnCl₂ + 50 мл HCl разбавляют до 500 мл) и смесь тщательно перемешивают. Приливают 10 мл 8 М роданида

кривой можно получить воспроизводимые результаты. Если измерения производятся на фильтр-фотометре при 365 мкк [383] или на широкополосном спектрофотометре Колемана, отклонениями от закона Ламберта — Беера можно пренебречь.

Серьезно мешают молибден и рутений, а также ничтожные количества свинца, однако последний может быть удален путем осаждения

аммония, раствор тщательно взбалтывают и доводят до метки. Немедленно вслед за тем измеряют пропускание при 360 мкк относительно контрольного раствора, который готовят из тех же реактивов с 1 мл 1 н. HCl.

3) **Органические или комплексные соединения урана.** Для колориметрического определения урана предложено много органических реактивов. Составленный по литературным данным перечень реактивов приведен в табл. 8. Более подробные списки органических реактивов даны в ряде работ [42, 388, 394а]. Многие из этих реактивов можно использовать только для чистых растворов урана, и, следовательно, перед определением необходимо провести полное отделение примесей. Наиболее изученными органическими соединениями являются *l*-аскорбиновая кислота (см. [371, 389, 394—399]), какотелин [395, 400], хромотроповая кислота [391], крезотаты [393], диэтилдитиокарбамат [401—406], *o*-оксихинолин [53, 71, 407—411], салицилаты [395, 412—416] и ализарин красный S [417].

а) **Определение с *l*-аскорбиновой кислотой.** Аскорбиновая кислота дает красновато-коричневое окрашивание с раствором ацетата уранила [418]. Обширные исследования (см. [371, 389, 394—399]) показали, что окраска устойчива, а обычно мешающие действия ионов железа (III), хрома (III) и свинца (II) мало проявляются. Помехи от меди можно устранить путем комплексообразования с пиридином [396].

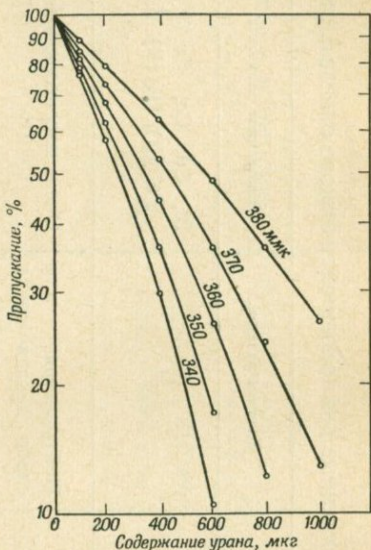


Рис. 28. Кривые зависимости пропускание — концентрация роданида уранила при различных длинах волн.

Растворы были приготовлены, как указано в тексте; измерения проводили на спектрофотометре Бекмана.

Таблица 8

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПРЕДЛОЖЕННЫЕ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА

Реактив	Тип реакции	Условия реакции	Мешающие элементы	Ссылки на литературу
Акридин	Желтый осадок	NaCNS	Bi, Cd, Co, Cu (II), Fe (III), Hg (II), Zn	42, 386
Ализарин Ализарин красный S	Голубая окраска	Нейтральная или слабо кислая среда	Очень многие катионы	42, 387, 388
Алюминон	Красная окраска	Буфер CH_3COONa	B, F и многие катионы, особенно Al	42, 387, 388
Дитиокарбамат аммония	Желтая окраска	CH_3COOH Нейтральная или слабо щелочная среда	Cu (II), Fe (III), Ni, Pb, Sn (II), Ag, Al, Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn, Sn	42, 388
Антрапиловая кислота	Осадок		Cd, Co, Cu, Hg (II), Mn, Ni, Pb, Zn	387

Алифатические амины	Осадок или раствор, желтый до светло-оранжевого		Очень многие катионы	42, 388
Антрахинон-1-азо-4-диметиланилин солянокислый	Красно-фиолетовая окраска		Al, Au, Cd, Ga, Hg (II), Ir, Mo, Pt, Sb, Sn (IV), Zn	42
Антипирин Пирамидон Хинальдин <i>n</i> -Нитрозодиметиланилин Ацетанилид Фенацетин Эксальгин	Осадки	Водный или спиртовый раствор	Bi, Co, Fe, Hg, NO ₂ , Sb, Sn, Ti, W	42, 386, 387
Арсаниловая (<i>n</i> -аминобензоарсоновая) кислота	Красный осадок	Ацетатная среда	Ce, SO ₄ , Zr	42, 387
Аскорбиновая кислота	Желтая окраска	CH ₃ COONH ₄ -буфер и пиридин	Очень многие катионы; NO ₃ , PO ₄ , SO ₄ , F, цитрат, оксалат, тартрат	42, 389

Реактив	Тип реакций	Условия реакции	Мешающие элементы	Ссылки на литературу
Бензопурпурин 4В	Коричнево-красная окраска		Al, Ag, Hg (I), Hg (II)	42
Бромфенол синий	Красно-коричневая окраска		Ag, Cu (II), Hg (I), Hg (II), Pb	42
α -Бензоинноксим	Желтый осадок	Кислая среда	Nb, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pd, Ta, V, W	386, 390
Какотелин	Фиолетовая окраска	SnCl_2	Nb, Cr, Mo, Rh, Ti, V	42, 387
Карминовая кислота (кошениль)	Зеленая окраска		Al, Pb, Zr	42, 388
Хромотроповая (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая) кислота	Аметистовая окраска	Кислый раствор сульфита	Ag, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ti, Zr, CO_3 , PO_4	42, 387, 391

Гидрохинон Пирогаллол Пирокатехин Катехол Резорцин Крезол Флороглюцин Эугенол Нафтол Гваякол	Окрашивание	Пиридин в нейтральной среде	Fe (III) и многие другие катионы, NO ₃	42, 387
Купферрон	Желтый осадок	Нейтральная среда	Многие катионы (щелочные металлы не мешают)	42, 388
Диэтилдитиокарбамат	Желтый осадок	Нейтральная среда	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni	42, 387, 392
1,4-Диоксиантрахинон	Осадок краплака	Ацетат или формиат	Ce, Co, Cu (II), La, Y, редкие земли	42
Диоксималеиновая кислота Диоксивинная кислота	Красно-коричневая окраска	Нейтральная среда	Mo, Ti, F, кислоты	42, 386

Реактив	Тип реакций	Условия реакции	Мешающие элементы	Ссылки на литературу
1,2-Диоксинафталин	Красный осадок	Пиридин		42
Дифенилтиокарбазид	Желтая окраска Желтый осадок Оранжевая окраска	CH_3COOH Нейтральная среда Щелочная среда	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb	42, 387, 388
Галловая кислота Таннин	Коричневая окраска	CH_3COONa	Многие катионы, кислоты	42, 386, 387, 388
Гентизиновая кислота o-Оксикумаровая кислота Оксинафтойная кислота Протокатеховая кислота Пирогаллолкарбоновая кислота Хинная кислота Резорциновая кислота Салициловая кислота	Окраска от красной до коричневой	Нейтральная среда	Многие катионы, кислоты	42, 388

1-Оксиантрахинон	Пурпурно-коричневый осадок Пурпурная окраска	Метилловый спирт	Co, Cu (II), Hf, Mg, Mn, Ni, Zr	42, 387
o-Оксихинолин	Красно-коричневый осадок Желто-коричневая окраска	Слабо кислая среда Слабо кислая среда CHCl ₃	Многие катионы	42, 388
Изатин-β-оксим	Осадок от красного до желтого	Слабо кислая среда CH ₃ COONa	Hg (II) Ag, Co, Cu (II), Fe (II), Hg, Ni, Pb	42
Изоюглон	Красный осадок	Нейтральная среда	Cd, Co, Cu (II), Fe, Hg, Ni, Pb, Zn	42
Морфин	Окраска от красной до коричневой Осадок от красного до желтого	Нейтральная среда	Ce, Cu, Th, Ti, Tl, редкие земли	42
α-Нитрозо-β-нафтол	Желтый осадок, окраска	Нейтральная или слабо кислая среда с CH ₃ COOH	B, Co, Cu, Fe, Mo, Pd, V, Zr	42, 387--
Фенантренхинонмонооксим Хризенхинонмонооксим	Желтый осадок Осадок от желтого до оранжевого	Этиловый спирт	Cd, Cr, Cu, Hg (I), Pb, Pd, Rh, Zn, Mn	42

Реактив	Тип реакций	Условия реакции	Мешающие элементы	Ссылки на литературу
Фтиокол	Осадок от красного до коричневого	Метиловый спирт, нейтральная среда	Co, Cu (II), Fe, Mg, Mn, Zn	42
Этилксантогенат калия	Желто-коричневая окраска		Многие катионы	42
Кверцетин Морин	Ржаво-красная окраска	Нейтральная среда	Al, Fe (III), Ga, In, Sc, кислоты	42, 387
Хинальдиновая кислота	Желтый осадок	Нейтральная или слабо кислая среда	Cd, Cr, Cu (II), Al, Fe, Zn, Ti	42, 386
Родизоновая кислота	Коричневый осадок	Нейтральная среда	Ba, Cu (II), Fe, Pb, Sn, Zn	42, 386, 387
Тиогликолевая кислота	Оранжево-желтый осадок		Ag, Au, Bi, Cu, Co, Fe, Hg (I), Mn, Mo, Ni, Pb, Sn (II), W	42, 386
Куркума	Коричневая окраска Фиолетово-черная окраска	Нейтральная среда Na_2CO_3	Al, B, Be, Nb, F, Fe, J, Mg, Mo, PO_4 , Ta, Ti, W, Zr	386, 388
Крезотат натрия	Желтая окраска	Щелочная среда	Cu, Fe	393

Измерения пропускания, проведенные при длинах волн 335 [394] и 400 мкм [389] без пиридина и при 410 и 440 мкм [396] с добавкой пиридина, показали, что при работе с монохроматическим источником света растворы подчиняются закону Ламберта — Беера во всех случаях. Следует отметить, что спектры поглощения в указанных работах не приводятся.

Влияние рН в отсутствие пиридина показано на рис. 29. Окраска, получаемая в сильно щелочной среде, интенсивнее, чем в кислоте. Однако найдено, что окраска в щелочной среде неустойчива. Наиболее подходящей, по видимому, является среда с рН около 4,6. Влияние рН после прибавления пиридина также показано на рис. 29. Появляющаяся окраска не зависит от рН в интервале рН 4,3—4,8. Интенсивность окраски зависит от концентрации аскорбиновой кислоты и меняется в зависимости от количества введенного ацетатного буфера. Влияние соотношения между буфером и аскорбиновой кислотой показано на рис. 30. В отсутствие буферной смеси окраска более интенсивна, но неустойчива. Наличие даже 1 мл буферного раствора стабилизирует окраску на несколько часов.

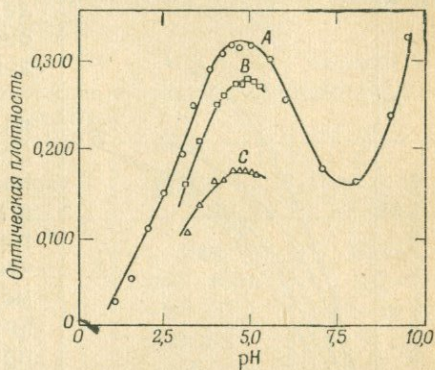


Рис. 29. Влияние рН на оптическую плотность систем с *L*-аскорбиновой кислотой.

А — раствор, содержащий 2 мг урана в виде нитрата в 10 мл воды, обрабатывали 8 мл буферного раствора (160 мл 1 н. раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 10 мл 5 н. CH_3COOH и 180 мл воды) и 10 мл 12%-ного раствора *L*-аскорбиновой кислоты, причем рН раствора доводили до заданной величины, прибавляя водный раствор NH_3 или HCl . Растворы разбавляли до 50 мл и оптическую плотность измеряли при 400 мкм относительно воды; В — растворы приготовлены так же, как и в случае кривой А, за исключением того, что перед прибавлением *L*-аскорбиновой кислоты приливали по 2 мл 10%-ного раствора пиридина и оптическую плотность измеряли при 410 мкм относительно воды; С — растворы приготовлены так же, как и в случае кривой В, за исключением того, что оптическую плотность измеряли при 440 мкм относительно воды. Все измерения проводили на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

Действие различных ионов (при применении пиридина) характеризуется данными табл. 9, составленной на основании ряда отчетов (см. [371, 396—398, 402, 419, 420]). Приведенные в таблице данные позволяют оценить их мешающее действие.

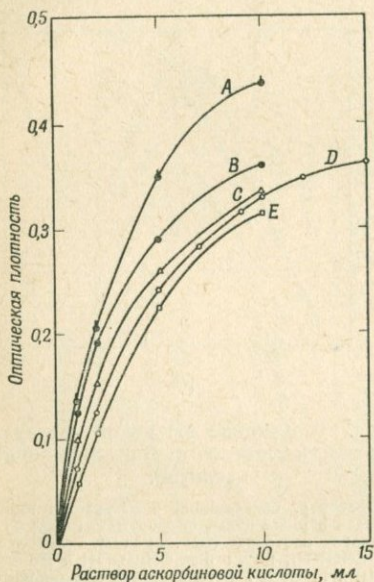


Рис. 30. Влияние соотношения между буфером и *l*-аскорбиновой кислотой на оптическую плотность.

Растворы приготовлены, как указано в пояснении к рис. 29; количества буфера и аскорбиновой кислоты были переменными. А—без буфера; В—1 мл буфера; С—5 мл буфера; D—8 мл буфера (согласно приведенной методике); E—10 мл буфера. Оптическую плотность измеряли при 400 мкм относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

вливают 10 мл воды, испаряют эфир и к водному слою добавляют 8 мл буферного раствора (160 мл 1 н. ацетата аммония, 10 мл 5 н. уксусной кислоты и 180 мл воды), затем приливают 2 мл 10%-ного раствора пиридина и 10 мл 12%-ной *l*-аскорбиновой кислоты. Устанавливают рН равным $4,6 \pm 0,1$ при помощи гидроокиси аммония или

Как видно из таблицы, на окраску, получаемую с *l*-аскорбиновой кислотой, примеси действуют меньше по сравнению с некоторыми другими органическими реактивами, применяемыми при определении урана. Тем не менее предварительное отделение мешающих ионов таким методом, как экстрагирование нитрата диэтиловым эфиром, необходимо. Вредное влияние таких обычных анионов, как сульфат, фторид и фосфат, делает этот реактив менее употребительным, чем некоторые другие. Реактив может быть использован для аналитического контроля материалов, содержащих известные примеси.

Методика (после экстрагирования эфиром) [396].

В полученный экстракт

соляной кислоты и разбавляют до 50 мл. Пропускаемость раствора измеряют при 410 мкк относительно контрольного раствора. Концентрацию урана вычисляют по кривой зависимости пропускаемости от концентрации, полученной на известных количествах урана с соблюдением вышеуказанных условий.

Таблица 9

ИОНЫ, МЕШАЮЩИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ УРАНА С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ион	Соединение	Ион/уран, мк	Помехи, %
Cl ⁻	HCl	2000	Нет
NO ₃	HNO ₃	100—1000	±2
SO ₄	H ₂ SO ₄	20—80	5—10
PO ₄	H ₃ PO ₄	0,02—0,1	5
F	KF · 2H ₂ O	~0,1	5
Оксалат		0,05	2
Тартрат		0,05	2
Цитрат		0,05	2
Pb	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	25	а
Mg	MgCl ₂	12	Нет
Al	Al(NO ₃) ₃	2—12	~5
Fe		5—10	1—5
Th		1—10	5
Zn		5	5
Cu		~2	5
Mo		1	5
V		0,1	1—5
Cr		0,25	4

а В оригинале указано: „Не оказывает заметного действия“.

б) Определение с какотелином. Какотелин, предложенный для определения микроколичеств урана [386, 387, 421], был довольно подробно исследован [395, 400]. Аметистовая окраска, соответствующая восстановленной форме какотелина, образуется в присутствии нескольких ионов. Восстановление, хорошо воспроизводимое в растворах чистого урана, оказалось весьма

чувствительным к наличию примесей. Медь сообщает ту же самую окраску, что и уран, а железо (III), никель (II), хром (III) и кальций (II) не дают возможности получить воспроизводимые результаты. Попытки применить данный метод после экстрагирования эфиром оказались безрезультатными. Следовательно, этот метод нельзя рекомендовать для определения урана.

в) Определение с хромотроповой кислотой. Хромотроповая кислота (1,8-диоксифталин-3,6-дисульфокислота) была предложена в качестве реактива на уран [386, 387], хотя было отмечено мешающее действие ионов марганца (II), железа (III), меди (II) и ртути (II). Количественное определение урана с применением этого реактива следует проводить в среде с рН 10,3 [391]. Характер поглощения позволяет проводить измерения в любой удобной области длин волн между 400—600 мк. Закон Ламберта—Беера применим во всей области обычно используемых концентраций, окраска воспроизводима и устойчива даже после стояния в течение 36 час. Ряд катионов оказывает мешающее действие. Не мешают сульфаты, хлориды, нитраты и перхлораты, но фосфаты, карбонаты и метаванадаты задерживают развитие окраски. Метод применим только к практически чистым растворам урана, которые можно получить в большинстве случаев методом экстрагирования эфиром.

Методика [391]. Слабо кислый раствор, содержащий 0,05—2,5 мг урана (VI) и свободный от мешающих элементов, переводят с помощью воды, не содержащей CO_2 , в мерную колбочку на 25 мл. Затем приливают 5 мл реактива хромотроповой кислоты и 5 мл буферного раствора. Буферный раствор готовят, разбавляя 10 мл соляной кислоты до 50 мл водой, не содержащей CO_2 , тщательно перемешивают, отбирают 12,5 мл и насыщают остаток газообразным аммиаком при охлаждении на ледяной бане. Затем добавляют ранее отобранные 12,5 мл раствора и тщательно перемешивают. Буферный раствор пригоден в течение 1 часа после приготовления. Реактив готовят путем растворения 1 г хромотроповой кислоты и 2 г сульфата натрия в 50 мл не содержащей CO_2 воды с последующим фильтрованием; применять его

нужно немедленно. Анализируемый раствор доводят до метки водой, не содержащей CO_2 , и затем взбалтывают. Окраска бледнее при взбалтывании, но при стоянии появляется вновь. Для полного развития окраски раствор оставляют стоять на 20 мин. Определяют пропускаемость при 460 мкк относительно контрольного раствора, приготовленного из тех же реактивов.

г) Определение с крезотатом натрия. Крезотат натрия предлагали [393] как более удовлетворительный реактив, чем салицилат натрия, причем указывалось, что медь и железо должны отсутствовать (другие мешающие ионы в работе не указаны). Реактив пригоден для анализа растворов, содержащих ион уранила и свободных от других катионов. Оранжевая окраска, получаемая с уранилом, устойчива и подчиняется закону Ламберта—Беера. рН раствора следует тщательно контролировать и поддерживать около 2,6.

д) Определение с диэтилдитиокарбаматом натрия. Перри [405] наблюдал, что ион уранила образует с дитиокарбаматом аммония в щелочной среде желтый или оранжевый осадок. Хэддок [60а] в неопубликованной работе 1935 г. предложил использовать диэтилдитиокарбамат натрия в качестве реактива для определения урана. Он нашел, что комплексное соединение урана нерастворимо в четыреххлористом углероде, но растворяется в этилацетате и эфире. Джонс [421] пытался применить этот метод для определения урана в моче, но нашел его неподходящим, хотя признал его пригодным для других целей. Он нашел [401], что хлороформ — более пригодный растворитель, чем этилацетат и эфир, и что получаемая окраска устойчива. В дальнейшем метод проверяли и другие исследователи [402—406]. Определяли зависимость пропускаемости от длины волны для хлороформенных растворов [401]. На рис. 31 показана кривая соответствующей зависимости для диэтилдитиокарбамата уранила в хлороформенном растворе, полученном экстрагированием из водного раствора, забуференного до рН 6,8 [403]. Почти горизонтальный участок кривой от 360 до 400 мкк показывает, что в этой области точная установка длины волны не обязательна. Сам реактив поглощает в той же области длин волн, что

и испытуемый раствор, поэтому измерение следует производить относительно контрольных растворов, содержащих то же количество реактива. Окраска диэтилдитиокарбамата уранила сначала в течение короткого периода бледна, но через 15 мин. она становится нормальной и

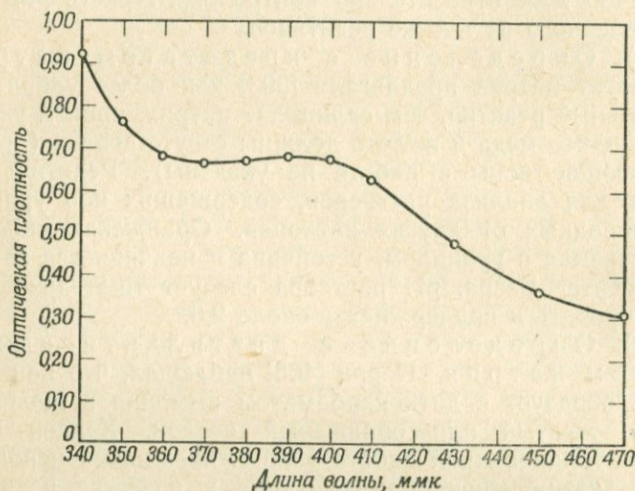


Рис. 31. Спектральная пропускательность раствора диэтилдитиокарбамата уранила.

Слабо кислые растворы, содержащие 2 мг урана, 5 мл 20%-ного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 6 мл 2%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, подкисляли HNO_3 до pH 6,8; объем доводили до 25 мл, экстрагировали хлороформом порциями по 15 мл, фильтровали и раствор разбавляли до 50 мл. Оптическую плотность измеряли при 380 мкм относительно контрольного раствора на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см.

устойчивой в течение 12 час. Влияние pH весьма ощутимо [402] в пределах pH от 4 до 6, но при pH от 6 до 8 его изменение не влияет на оптическую плотность [403].

Хлороформенные растворы, содержащие до 6 мг диэтилдитиокарбамата уранила на 100 мл, подчиняются закону Ламберта—Беера. Чувствительность зависит от типа прибора, применяемого для измерения. Отмечена [401] точность выше $\pm 2,5\%$. Возможная область применения — от 0,1 до 2 мг урана, но этот интервал может быть значительно расширен [406]. Большое число мешающих элементов, таких как железо, медь, никель,

кобальт и др., обуславливает применение этого метода только для чистых растворов урана. Тот факт, что диэтилдитиокарбаматный комплекс урана нерастворим в четыреххлористом углероде, тогда как некоторые из мешающих элементов растворимы, позволяет отделить их перед определением урана [401]. При использовании методики, описанной ниже, мешают марганец (II), ванадий, олово

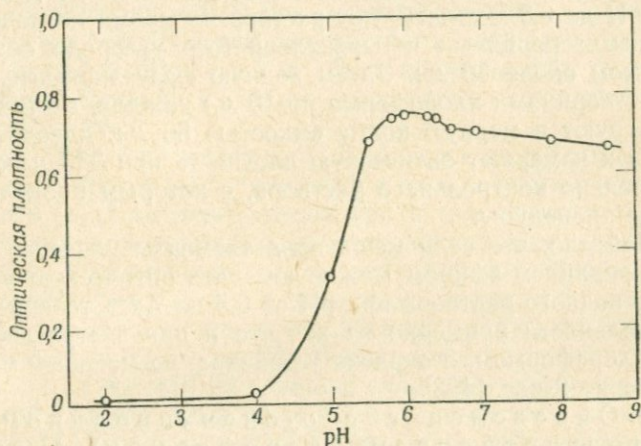


Рис. 32. Влияние pH на оптическую плотность при определении урана с диэтилдитиокарбаматом.

и титан. Этот метод очистки имеет свои недостатки, например максимальное количество железа, которое может быть отделено от 2 мг урана, находящегося в 25 мл раствора, при помощи приемлемого числа экстракций, составляет всего 10 мг.

Хлориды, нитраты и сульфаты не мешают, но фосфаты вызывают осаждение урана, который не экстрагируется хлороформом и диэтилдитиокарбаматом натрия. Влияние pH весьма значительно, как это видно из рис. 32. Пропускаемость относительно постоянна в пределах pH 6,4—7,4, и поэтому pH испытуемого раствора обычно доводят до 6,8 при помощи буферного раствора.

Предварительная проверка показала, что метод имеет известные перспективы, особенно при использовании предварительного экстрагирования эфиром [403]. Однако он имеет недостаток, свойственный большинству методов,

основанных на применении органических реактивов для урана, заключающийся в том, что метод неспецифичен.

Методика [401]. В делительную воронку емкостью 125 мл помещают раствор, свободный от мешающих ионов, содержащий 2 мг урана, 5 мл 20%-ного раствора ацетата аммония и 20 мл воды. Добавляют 6 мл 2%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и после доведения рН до 6,8 экстрагируют раствор четырьмя последовательными порциями четыреххлористого углерода общим объемом около 30 мл. Затем водную фазу экстрагируют тремя порциями хлороформа по 10 мл каждая, экстракты фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки и измеряют оптическую плотность при 380 мкм относительно контрольного раствора, с которым проделаны те же процедуры.

Найдено, что если мешающие элементы удалены экстрагированием эфиром, можно измерять оптическую плотность водного раствора при рН от 6,5 до 7,2. Степень чувствительности примерно та же, что и при экстрагировании хлороформом, а окраска устойчива, по меньшей мере, в течение 2 час. [403].

е) Определение с *о*-оксихинолином (с экстрагированием хлороформом). При помощи *о*-оксихинолина можно определять уран. Смайльс и Вильсон [71] применили хлороформенный раствор оксихинолята для определения малых количеств урана. Гриншпан и др. [411] провели обширные исследования природы окраски, получаемой при действии *о*-оксихинолина в забуференных спиртовых растворах. Хаббард [407] осаждал уран *о*-оксихинолином, путем диазотирования связывал оксихинолят уранила с сульфаниловой кислотой и проявлял окраску гидроокисью натрия.

Наиболее подходящие длины волн для измерения раствора в хлороформе 425 и 450 мкм [409]. Окраска подчиняется закону Ламберта—Беера при содержании до 2 мг урана в 25 мл хлороформа [71]. Мешающие элементы необходимо предварительно отделить. Были сделаны попытки отделить мешающие ионы, например ионы железа, экстрагированием при рН 2,8—4,3 с последующим экстрагированием урана при рН 7—9,3 (см. [408]). Метод экстрагирования эфиром для очистки урана приводит

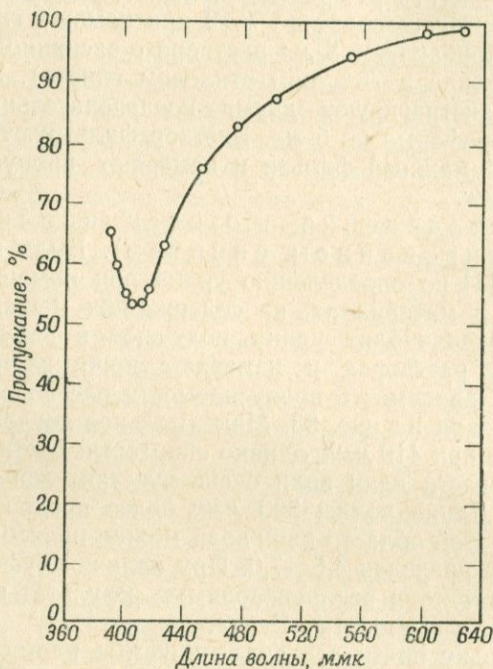
к несколько заниженным результатам [409]. Даже после электролитического отделения примесей результаты были мало обещающими, за исключением случая чистых растворов урана [410].

Методика [71]. рН раствора, не содержащего мешающих элементов, доводят до 7—9 при помощи гидроокиси натрия и прибавляют 5 мл раствора *о*-оксихинолина (1% *о*-оксихинолина в 70%-ном этиловом спирте). Урановый комплекс экстрагируют двумя последовательными порциями хлороформа по 5 мл. Раствор фильтруют через небольшой бумажный фильтр и измеряют пропускаемость при 425 мк.

ж) Определение с *о*-оксихинолином (с экстрагированием спиртом). Была проведена работа [411] по определению урана при помощи *о*-оксихинолина в материалах, не содержащих мешающих катионов. Оксихинолят урана получают в забуференных спиртовых растворах и измеряют пропускаемость при 500 мк. Зависимость пропускаемости растворов от длин волн показана на рис. 33. Максимальное поглощение наблюдается при 410 мк, однако спиртовой раствор оксина в этой области длин волн очень чувствителен к изменению рН. Длина волны 500 мк более предпочтительна, так как в этой области длин волн можно пренебречь влиянием рН в пределах 4,5—7,0. При наличии буфера в растворе получаются воспроизводимые результаты и соблюдается закон Ламберта—Беера.

Поскольку почти все анализируемые растворы содержали фториды, было исследовано действие этого иона. Фтористоводородная кислота не влияет на сам реактив, но при концентрации урана, большей 0,05 мг/мл, и при соотношении фтор : уран 3 : 1 ион фтора определенно снижает интенсивность окраски. Растворы, содержащие фторид натрия, невозможно анализировать. Избыток фтористоводородной кислоты мешает, и его удаляют выпариванием. Пропускаемость до некоторой степени меняется с изменением концентрации иона ацетата, поэтому количество вводимого буферного раствора должно быть точно измерено. Вода, если она присутствует в количествах, больших 0,05 мл на 10 мл раствора, влияет на результаты измерений.

Точность определения, установленная объемным методом, составляет $\pm 1\%$ для образцов, содержащих 1,8 мг фторида уранила на 1 мл. При содержании урана порядка 0,1 мг в 1 мл точность определения зависит от типа



Р и с. 33. Спектральная пропускательность спиртового раствора оксихинолята урана.

Пропускание пробы, содержащей 0,1 мг урана в виде оксихинолята, измеряли относительно контрольного раствора *o*-оксихинолина на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см. Раствор содержал 2 мл 35%-ного раствора оксина, по 1 мл уранового и буферного растворов (рН 4,4).

применяемого прибора и размера кювет, но обычно она составляет примерно $\pm 1\%$. Растворимость оксихинолят-ного комплекса не позволяет использовать подобную методику для концентрации урана больше 1 мг/мл. При использовании кювет длиной 10 см можно определить

0,03 мг урана в 1 мл в растворах с содержанием урана до 25 мг/мл. Этот метод был разработан применительно к определенным условиям анализа для материалов, свободных от обычно присутствующих ионов; метод оказался чувствительным и давал воспроизводимые результаты для нитрата и сульфата уранила и совершенно непригодным в других условиях.

Реактивы [411]. 1. Раствор *o*-оксихинолина. Отвешивают точно 17,5 г *o*-оксихинолина, растворяют в 95%-ном этиловом спирте с рН 7,7 и разбавляют до 500 мл. Пропускание полученного раствора, измеренное относительно воды на спектрофотометре Бекмана в кювете длиной 1 см при 500 мк, должно быть равно 85%. Если оно меньше, то его повышают до 85%, прибавляя этиловый спирт, если же пропускание больше указанного значения, то добавляют *o*-оксихинолин для его понижения. Полученный раствор хранят в колбе из стекла пирекс, закрытой резиновой пробкой. Этот раствор может храниться месяцами, почти не меняя своих комплексообразующих свойств.

2. Спиртовой буферный раствор (рН 4,40). Отвешивают точно 1,5 г безводного ацетата натрия и растворяют в 95%-ном этиловом спирте; затем доводят раствор до 500 мл и добавляют 88,0 мл ледяной уксусной кислоты. рН такого раствора, измеренный при помощи стеклянного электрода, должен быть 4,40.

3. Спиртовой буферный раствор (рН 4,90). 100 мл спиртового буферного раствора с рН 4,40 разбавляют 100 мл 95%-ного спирта, достигая значения рН 4,90.

4. Раствор фторида уранила. Точную навеску фторида уранила 0,1294 г растворяют в 0,2 мл дистиллированной воды и разбавляют до 100 мл 95%-ным этиловым спиртом. Получается раствор, содержащий 1 мг урана в 1 мл. Чтобы получить растворы, содержащие 0,8, 0,5, 0,2 и 0,1 мг урана в 1 мл, основной раствор разбавляют соответствующими объемами 95%-ного этилового спирта. Эти растворы держат в темных, закрытых резиновыми пробками склянках, помещенных в эксикатор, содержащий слой спирта толщиной 1—1,5 см, и хранят в темноте. В случае выпадения осадка необходимо приготовить свежие растворы, которые по возможности следует оберегать от действия света.

Методика [411]. Анализируемый водный раствор фторида уранила, который можно приготовить, подвергая гидролизу гексафторид урана, выпаривают досуха в платиновом тигле, причем во избежание разбрызгивания для выпаривания применяют инфракрасную лампу. Сухой остаток полностью растворяют в минимальном количестве воды. В окончательном спиртовом растворе должно быть не более 0,02 мл воды в 1 мл. Испытуемый раствор переводят при помощи 95%-ного спирта в мерную колбу, объем которой должен быть таким, чтобы содержание урана составляло 0,02—1,00 мг в 1 мл спирта.

Окрашенные растворы оксихинолята урана готовят во всех случаях путем прибавления спиртового раствора фторида уранила к раствору *o*-оксихинолина. 1 мл спиртового раствора с известным содержанием фторида уранила добавляют к 2 мл раствора *o*-оксихинолина и взбалтывают до получения полной окраски. Затем приливают 1 мл спиртового буферного раствора (рН 4,4). После этой операции рН конечного раствора должен быть 5,2—5,3. Пропускание этих растворов оксихинолята урана определяют при 500 мкм относительно стандартного раствора *o*-оксихинолина, состоящего из 2 мл раствора *o*-оксихинолина и 2 мл спиртового буферного раствора (рН 4,90). При построении кривой пропускание — концентрация используют раствор с известным содержанием фторида уранила и проводят определение, как указано.

3) Метод с применением диазотирования *o*-оксихинолина. Было предложено применять оксихинолин для определения урана в количестве 10—100 мкг. При этом определении осажденный комплекс оксихинолята урана отделяют от раствора центрифугированием и растворяют в смеси соляной кислоты и спирта. Оксихинолин связывают при помощи реакции диазотирования с сульфаниловой кислотой и обрабатывают полученный краситель гидроокисью натрия до образования глубокой янтарной окраски.

Методика [407]. Аликвотную часть раствора, содержащую 10—100 мкг урана и свободную от мешающих веществ, переносят пипеткой в центрифужную пробирку емкостью 10 мл и добавляют 1 мл реактива. (Реактив готовят следующим образом: нейтрализуют гидроокисью

аммония 5%-ный раствор оксихинолина в 2 н. щавелевой кислоте и фильтруют.) Прибавляя небольшие количества ацетата натрия или аммония или же очень разбавленный раствор гидроокиси аммония, доводят рН до 5, затем нагревают раствор на водяной бане при 40° в течение 10 мин. и центрифугируют 10 мин. Жидкость декантируют и вытирают горловину пробирки, прежде чем ее снова перевернуть. Осадок промывают, взбалтывая с 2 мл воды, и затем центрифугируют. Приливают 2 мл бензола для растворения избытка реактива на поверхности осадка и декантируют жидкость. Осадок растворяют в 0,2 мл разбавленной HCl (1:1) и 0,2 мл реактива сульфаниловой кислоты (уксусную кислоту, разбавленную равным объемом воды, насыщают сульфаниловой кислотой), и затем добавляют 0,2 мл реактива нитрита калия (0,1 г нитрита калия в 2 мл воды). Через 10 мин. раствор переводят в мерную колбу на 25 мл. Добавляют 0,5 мл раствора гидроокиси натрия (20 г NaOH на 100 мл воды), разбавляют водой до метки и измеряют пропускание при 490 мк относительно контрольного раствора реактива. Стандартную кривую строят, проводя ту же процедуру для известных количеств урана. В общем, все методы с применением о-оксихинолина пригодны для чистых растворов солей урана и поэтому ограничены в своем применении.

и) Определение при помощи салицилатов. Мюллер [422] предложил использовать для колориметрического определения урана (VI) водный раствор салицилата натрия. Бэр [42] дал обзор методов, где в качестве колориметрических реактивов на уран применяются различные оксикислоты. Кеннеди и Серге [414] применяли салицилат аммония для определения микрограммовых количеств урана. Они нашли, что необходимо отделение от некоторых ионов, особенно от железа (III). Если связать железо триэтаноламином, можно применить салицилат натрия для определения урана в растворах, содержащих некоторые посторонние ионы [413]. Было исследовано также применение сульфосалициловой кислоты [415, 416].

Окраска, вызываемая ионами салицилата, зависит от концентрации водородных ионов. Салицилат аммония, помимо способности сообщать окраску [414], обладает

буферными свойствами. Окраска измеряется визуально в колориметре. Длина волны, отвечающая максимуму поглощения, не приведена. Ацетатный буфер в смеси с салицилатом натрия имеет рН 7,5 [412]. Применение салицилатов аммония и натрия не было тщательно исследовано, а данные относительно чувствительности и влияния рН неполны.

Методика [412]. Аликвотную часть испытуемого раствора, содержащую 0,5—5,0 мг урана, переносят в пробирку центрифуги емкостью 15 мл. Раствор нейтрализуют 10%-ным раствором карбоната аммония и дают 1 мл избытка. Приливают 1 мл 3%-ной перекиси водорода и 1 мл 1%-ного раствора хлорида алюминия. Добавляя гидроксид аммония, доводят рН до 8 и разбавляют раствор до 12 мл. Помещают пробирку на 10 мин. в кипящую воду, охлаждают, центрифугируют в течение 10 мин. при максимальном числе оборотов и декантируют раствор в стакан емкостью 50 мл. Стенки пробирки обмывают 5 мл воды, снова центрифугируют и декантируют раствор в тот же стакан. Содержимое стакана упаривают приблизительно до половины объема, слегка подкисляют азотной кислотой и упаривают до 5 мл. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, устанавливают рН 4—5 и доводят объем до метки. Аликвотную часть, содержащую около 100 мкг урана, переносят в другую мерную колбу на 25 мл и добавляют 5 мл ацетатного буфера (150 г ацетата аммония и 10 мл гидроксида аммония на 1 л) и 5 мл 10%-ного раствора салицилата натрия. Раствор разбавляют до метки и измеряют пропускание при 380 мкм относительно контрольного раствора, содержащего все реактивы и подвергнутого всем указанным операциям. Концентрацию урана определяют по стандартной кривой концентрация — пропускание.

Основным недостатком применения салицилатов является вредное влияние железа. В попытке обойти эту помеху Грюн и др. [413] связывали железо в комплекс с триэтанолламином и проводили колориметрирование с салицилатом натрия при рН 12,3. Метод разработан применительно к растворам, содержащим железо, никель, хром и медь, однако вследствие собственного поглощения этих элементов измерения оптической плотности следует про-

изводить при трех различных длинах волн — 450, 570 и 670 *ммк*. Метод не очень чувствителен; для точного определения необходимо 2 *мг* урана [395]. Кроме того, поскольку необходима предварительная очистка, этот метод не имеет преимуществ перед другими методами, также требующими предварительного удаления мешающих ионов.

Для колориметрического определения урана была предложена сульфосалициловая кислота [415, 416]. Максимальное поглощение растворов урана с сульфосалициловой кислотой наблюдается при длине волны около 340 *ммк*. Окраска зависит от кислотности раствора, измерения лучше всего производить при рН 3,6. Прибавляя 1 *г* реактива к раствору с таким значением рН и измеряя поглощение при 375 *ммк*, можно определить от 0,35 до 20 *мг* урана, находящегося в 50 *мл* раствора. Получаемая окраска подчиняется закону Ламберта—Беера и вполне устойчива. Сульфосалициловая кислота относительно чувствительный реактив, однако этот метод имеет общий недостаток, а именно, многие ионы мешают определению.

к) Определение при помощи ализарина красного S (ализаринсульфонат натрия). Интенсивно красная окраска, получаемая при прибавлении ализарина красного S к раствору урана (IV), была использована для количественного определения следов урана [417]. Интенсивность окраски приблизительно в сорок раз больше, чем при работе со щелочной перекисью. Однако при измерениях пропускания отсчет показаний прибора следует производить немедленно после прибавления реактива вследствие неустойчивости получаемой окраски.

При длине волны, отвечающей максимальному поглощению, т. е. при 525 *ммк*, реактив ализарин красный S обладает собственным поглощением, поэтому количество прибавляемого реактива следует тщательно измерять. Закон Ламберта—Беера применим, если отсчет показаний прибора сделан тотчас после прибавления реактива.

Интенсивность окраски комплекса постоянна в области рН 2,2—4. Измерения лучше производить при максимальной (практически возможной) кислотности с тем, чтобы уменьшить помехи от других ионов.

Значительные ошибки в сторону занижения результатов вносят фториды, оксалаты, фосфаты, медь (II) и железо (II), и, следовательно, эти ионы должны отсутствовать. Присутствие алюминия, хрома и кобальта ведет к большим ошибкам в сторону завышения. В общем, перед определением следует произвести экстрагирование эфирами.

Методика [417]. Очищенный раствор урана упаривают досуха в мерной колбе на 100 мл. Охлаждают колбу, прибавляют 2 мл воды, 25 мг порошкообразного цинка и 20 капель 3 н. соляной кислоты. Раствор упаривают почти досуха и охлаждают; прибавляют пипеткой 5 мл буферного раствора (3 н. по муравьиной кислоте и 0,6 н. по формиату натрия) и 10 мл раствора ализарина красного S (0,05%-ный водный раствор ализаринсульфоната натрия). Доводят до метки и тотчас измеряют пропускание раствора при 525 мк относительно контрольного раствора, приготовленного аналогичным образом. Содержание урана вычисляют по кривой пропускание — концентрация, полученной для известных количеств урана тем же способом.

5. Флюорометрический метод

Из всех методов, пригодных для определения следов урана, флюоресцентный метод является наиболее чувствительным. Флюоресценция урана при облучении ультрафиолетовым светом была впервые отмечена Беккерелем [424] и Стоксом [423]. Никольс и Слеттери [425] нашли, что флюоресценция усиливается при сплавлении с бурой и фторидом натрия. Сплавление с фторидом натрия позволило визуально определить уран в количествах порядка 10^{-10} г. Хернегер и Карлик [426] впервые использовали свойство флюоресценции урана в количественном анализе. Флюоресценцию урана в серной или фосфорной кислоте использовали для предварительного опробования [427]. Гашение флюоресценции загрязняющими веществами, присутствующими в NaF—U-фосфоре, было описано Папишем и Хогом [428].

Никольс и Слеттери [425] предполагали, что соединением, возбуждающим флюоресценцию, является гекса-

фторид урана. В работе Эванса [429] UF_6 поглощался корольком из смеси $NaF-K_2CO_3$, однако смесь давала максимум флюоресценции только после сплавления. По всей вероятности, уран, сплавленный с фторидом натрия, присутствует в виде UO_2^{2+} , как это следует ожидать, исходя из его химических свойств.

Растворение подобных фосфоров в воде с последующим выпариванием досуха под инфракрасной лампой приводит к прекращению флюоресценции. Необходимо повторное сплавление фосфора, чтобы восстановить первоначальную интенсивность флюоресценции. Ходжсон [430] указал на затруднения при изготовлении стандартных флюоресцирующих перлов из фторида калия вследствие их чувствительности к влаге. Для устранения затруднений, связанных с расплыванием перлов, стандарты помещали в большую запаянную трубку из стекла пирекс. Сообщалось [431], что на карбонатно-фторидный фосфор влага не действует.

При флюоресцентном методе анализа мешают очень многие ионы. Любой ион или смесь ионов, которые присутствуют во флюоресцирующих перлах или дисках и обуславливают кажущееся содержание урана, меньшее по сравнению с истинным (что определяется сравнением со стандартными перлами), называются гасителями, а степень гашения (в %) обозначается символом Q . Символ Φ характеризует относительную яркость и может быть определен как отношение флюоресценции пробы к флюоресценции, вызванной таким же количеством урана в отсутствие гасящих ионов. Когда нет гашения, Φ равно единице, когда гашение равно 100%, Φ равно нулю. Зависимость между степенью гашения Q и коэффициентом вероятности флюоресценции Φ определяется следующим образом:

$$Q = 100(1 - \Phi).$$

По большей части гашение остается постоянным при постоянной концентрации гасителя в плаве, даже если содержание урана изменяется в несколько тысяч раз (см. рис. 34). Рис. 35 показывает зависимость между гашением (выраженным через Φ) и количеством гасителя. Из этих рисунков видно, что наиболее важным фактором в

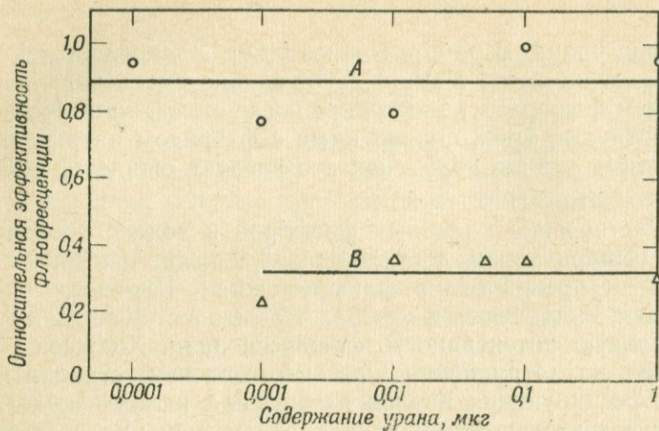


Рис. 34. Зависимость между гашением и концентрацией урана.

A — моча с нормальным содержанием гасителей и введенным ураном; B — моча с постоянным количеством введенного хромового гасителя (10 мкг) и введенным ураном. В качестве плавня применяли 200 мг NaF.

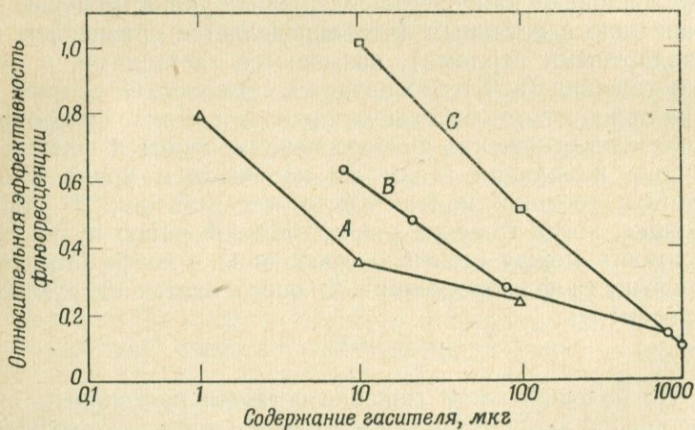


Рис. 35. Изменение гашения с концентрацией гасителя.

A — хром в виде нитрата + 0,1 мкг урана; B — смешанный гаситель (равные количества Fe, Pb, Ca, Cu, Al, Mg, Bi, Cr в HNO_3) + 0,1 мкг урана; C — торий в виде нитрата + 0,1 мкг урана. В качестве плавня использовали 200 мг NaF.

явлении гашения будет концентрация гасителя в плаве, а не отношение содержаний гасителя и урана.

Растворы урана обнаруживают флюоресценцию, однако не такую яркую, как в перлах, поэтому весьма мало вероятно, что гашение вызвано изменением состояния иона урана мешающим элементом. Прайс и сотрудники [432] и Киндерман и Ньютон [433] дали математическую интерпретацию теории гашения.

1) Мешающие элементы. Элементами, которые чаще всего загрязняют растворы и твердые вещества, являются железо, хром, медь, кальций и кремний. Элементами и ионами, вызывающими более специфические помехи, но встречающимися реже и обычно не присутствующими в таких высоких концентрациях, как указанные, являются молибден, церий, ниобий, ванадий, цинк, никель, олово, алюминий, рубидий, магний, титан, сульфаты, хлориды и фосфаты. Ионы, вызывающие специфические помехи, методы их отделения и допустимые концентрации обсуждаются отдельно в каждом описании метода, который считается пригодным для определения следов урана.

Было проведено количественное изучение действия гасящих ионов. Результаты исследований с указанием допустимых количеств и действия добавок посторонних ионов в количествах, превышающих эти нормы [434—437], представлены в табл. 10. Некоторые из исследованных веществ, особенно молибден, стронций, магний, никель и свинец, обнаруживают переменную способность гашения [434], поэтому результаты даны для найденного максимального гашения.

Для определения количества мешающих элементов, способных вызвать гашение флюоресценции перла, можно использовать «метод известных добавок». В основу метода положен тот принцип, что при добавлении урана гасится такое же относительное количество урана, какое гасится и в первоначальной пробе. Согласно этой методике, определив начальную интенсивность флюоресценции отдельного перла (безразлично какой формы — диска или капли), прибавляют известное количество урана, повторяют операцию сплавления и вновь измеряют интенсивность флюоресценции. Если разность между первым и вторым отсчетом эквивалентна прибавленному количеству

Таблица 10

ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ ПО ГАШЕНИЮ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ СПЛАВЛЕНИИ 2,5 г ПЛАВНЯ (2,5%)KF+97,5%)NaKCO₃) с 1,0 мгг УРАНА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ДОБАВЛЕНИЕМ РАСТВОРА ГАСИТЕЛЯ И ПОВТОРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ ДИСКА

Гасящий ион	Количество иона, мг			
	Ф=1,0	Ф=0,9	Ф=0,75	Ф=0,5
Ag		0,001		0,5
Al	50 ^a			
Au		0,005	0,02	0,15
B в виде H ₃ BO ₃	1	1,5	2,5	3,5
Ba	0,5	5,0	>50	
Be	1			
Br	1000 ^a			
Ca	0,1	1,0		15,0
Ce		0,02		0,2
Cl	250 ^a			
ClO ₄		0,5		1,5
Co		0,001		0,01
Cr (III) или (VI)		0,001		0,01
Cu		0,01		0,05
Fe (II) или (III)		0,003		0,06
Hg ^б	~0,005			
Li ^в	1	2	3,5	6
Mg ^г		0,05		0,65
Mn (II) или (VII)		0,002		0,01
Mo в виде молибдата ^г	0,5	1,0	>100	
NH ₄	Улетучивается			
NO ₃		0,3		1,8
Ni ^г		0,001		0,1
PO ₄	1	>50		
Pb ^г		0,002		0,1
Pt		0,005		0,1
SiO ₂ в виде Na ₂ SiO ₃	0,1	1		13
Sm		0,15		0,8
SO ₄	350 ^a			
Sn (II)		0,05	0,5	2
Sr ^г	0,1	1	>50	

Продолжение табл. 1

Гасящий ион	Количество иона, мг			
	$\Phi=1,0$	$\Phi=0,9$	$\Phi=0,75$	$\Phi=0,5$
$\text{Sn}^{2+}(\text{IV})$		0,05	10	
Th		0,015		0,15
Ti в H_2SO_4 ^д		0,05		0,5
W	0,02	0,5	100	
Zn		0,028		0,15
Zr	1			
V в виде ванадата	30 ^а			

^а Максимальное испытанное количество.

^б В результате испарения во время сплавления остались только следы вещества.

^в Полное гашение ($\Phi=0$) приблизительно при 7,5 мг, если не прибавлено больше фторида.

^г Переменное гашение.

^д Зеленоватая флюоресценция в присутствии более 0,2 мг титана.

урана *, то это служит доказательством того, что гашения не было. Если гашение имело место, то лучше всего при помощи одного из подходящих для данного типа пробы методов удалить все вещества, кроме заведомо безвредных.

Другим методом преодоления затруднений, связанных с гашением флюоресценции мешающими ионами, является метод «разбавления». Метод разбавления основан на том, что коэффициент Φ приближается к единице по мере уменьшения концентрации гасителя. Гашение можно уменьшить до ничтожно малой величины, если для анализа использовать достаточно малые аликвотные части раствора при том же количестве плавня. Фосфоры, приготовленные из растворов, содержащих гасители и уран, обнаруживают меньшее гашение с увеличением разбавления, как показано на рис. 36. Метод разбавления пригоден для растворов с отношением гасителя к урану не более 1000 : 1 при условии, что для анализа используется достаточно чувствительный прибор.

* По шкале эталонов, не содержащих гасителей. — Прим. ред.

Как показано на рис. 37, помимо мешающих ионов, вызывающих гашение, высокое отношение уран : фторид натрия также оказывает гасящее действие [425, 438]. Интенсивность флюоресценции изменяется линейно в зависимости от содержания урана в перле до концентрации 10^{-5} M на моль фторида натрия [426]. Существенно отметить, что то же самое отношение было найдено, когда в

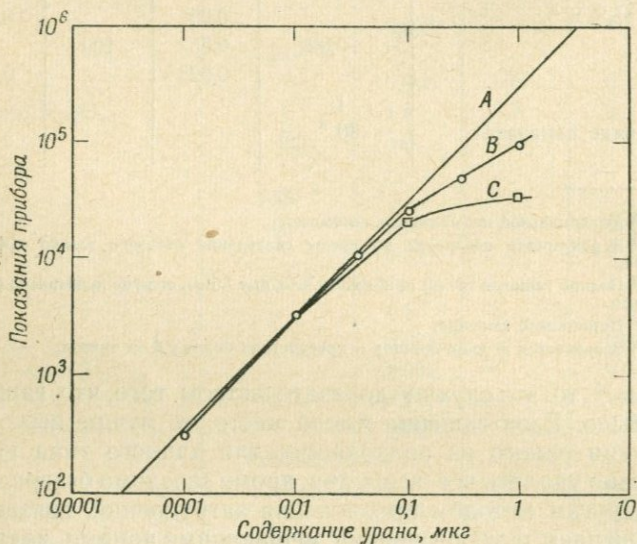


Рис. 36. Изменение флюоресценции с разбавлением.

A — уран без гасителя; B — уран со смешанным гасителем (того же состава, что на рис. 35); уран прибавляли к смешанному гасителю, доводя отношение до 1 : 72; этот раствор постепенно разбавляли и некоторые количества его вводили в плавень NaF; C — уран + железо. Уран добавляли к раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и получали отношение железа к урану 1000 : 1. Изучение действия последующих разбавлений раствора проводили, как для кривой B. В качестве плавня использовали 200 мг NaF.

качестве плавня употребляли смесь $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ [439].

Некоторые элементы, мешающие при проведении флюоресцентного анализа, не гасят, а усиливают флюоресценцию. Ниобий [428] и тантал способны флюоресцировать при сплавлении с фторидом натрия. 500 мкг ниобия дают такую же флюоресценцию, как 0,3 мкг урана, а 50 мкг тантала эквивалентны по интенсивности флюо-

ресценции 0,6 мкг урана [437]. Возможно, что эта флюоресценция вызвана присутствием следов урана в ниобии или тантале.

По утверждению Прайса и сотрудников [432], исследовавших флюоресценцию неодима, ниобия и тантала, ни

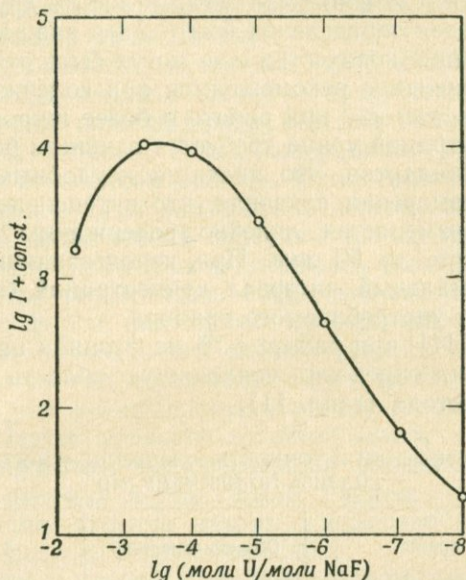


Рис. 37. Изменение интенсивности флюоресценции с изменением отношения урана к фториду натрия.

Интенсивность света измеряли фотозлементом IP-21. Вводили поправку на холостой опыт (см. [438]). В качестве плавня использовали 200 мг NaF.

один из известных элементов не мешает определению по их методике.

Сообщалось [440] о флюоресценции солей бериллия, однако, когда 1 мг бериллия был обработан аналогично урану, измеримой флюоресценции не было найдено.

Минимальное количество урана, открываемое флюоресцентным методом анализа, составляет 10^{-11} г урана для фосфора, полученного сплавлением с 200 мг чистого фторида натрия [432]. Точность при таких концентрациях

весьма мала частично из-за флюоресценции примесей, присутствующих в плавне.

Визуальное сравнение со стандартами успешно применялось для количеств урана до 50 мкг. В большинстве случаев диски, различавшиеся по содержанию урана менее чем на 5%, можно было легко отличить друг от друга. Низший предел определения был найден равным 0,01 мкг, хотя и меньшие количества еще могут быть открыты. Визуальное сравнение рекомендуется при содержании 0,1—2 мкг урана, так как при работе в более широком интервале концентраций урана требуется слишком большое количество стандартов, что является неудобным. Фотометрические измерения показали, что интенсивность флюоресценции изменяется линейно содержанию урана, по крайней мере, до 50 мкг. При использовании флюориметра оптимальный интервал концентраций будет зависеть от типа употребляемого прибора.

Нейман [441] при работе с 75 мг фторида натрия в качестве плавня определил подходящую область измерений и ошибку метода (табл. 11).

Таблица 11

ОБЛАСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ И ТОЧНОСТЬ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА АНАЛИЗА ПО НЕЙМАНУ [441]

Тип материала	Область измерений	Точность
Чистые растворы урана . .	0,001—0,3 мкг	Стандартная ошибка 0,003 мкг
Моча	Минимально 0,01 мг/л	Среднее отклонение 11%
Ткани	Минимально 1 мкг/г	Переходит в перл 85%. Стандартное отклонение 8%

При использовании метода флюоресцирующих перлов для химически очищенных растворов нитрата уранила точность определения оказалась равной $\pm 5\%$ [442]. Примерно такая же точность достигалась при работе с растворами, очищенными от примесей экстрагированием эфи-

ром, при использовании флюориметра [443, 444]. Согласно опубликованным данным, метод применим в области концентраций урана, меньших 10 мг/л.

Киндермен и Ньютон [433] после удаления из растворов урана гасящих ионов получили результаты с точностью 4%. Для оценки флюоресценции перлов был использован колориметр типа Дюбоска.

Наиболее обычным источником ошибок при флюоресцентном методе анализа является присутствие гасящих ионов. Величину ошибки можно определить вышеописанным методом добавок. Пыль, содержащая уран, также может быть источником ошибок. Прикосновение к перлу загрязненными руками или соприкосновение его с какой-либо другой загрязненной поверхностью до прибавления анализируемой пробы и окончательного сплавления ведет к завышенным результатам. Недостаточная очистка сосуда для фосфоров, платиновой, золотой или серебряной чашки и платиновой петли может привести к завышенным данным за счет оставшихся загрязнений.

Каждый раз, когда начинают работу с новой партией реактива, следует провести холостой опыт, чтобы убедиться в отсутствии флюоресценции, вызываемой посторонними примесями в нем. Было найдено, что иногда флюоресценция фторида натрия превышает допустимые пределы вследствие загрязнений [432].

Изменения в методике сплавления и охлаждения также могут привести к невоспроизводимости некоторых определений. Сплавление в восстановительном пламени понижает интенсивность флюоресценции 1 мкг урана до 20% от нормальной величины. Быстрое охлаждение льдом приводит к незначительному уменьшению флюоресценции фосфора по сравнению с обычным охлаждением на воздухе. Медленное охлаждение в окислительном пламени горелки Меккера усиливает флюоресценцию на 30%. Сплавление в муфельной или в другой закрытой печи при 1000° в платиновой посуде вызывает гашение вследствие растворения платины [435]. Наиболее важным фактором при сплавлении является стандартизация условий; пробы необходимо сплавливать в течение точно такого же промежутка времени и при тех же самых условиях, что и стандарты.

При визуальном определении интенсивности флюоресценции возможны ошибки, если не применять предварительного 2-минутного пребывания экспериментатора в темноте или если не пользоваться очками с фильтрами, пропускающими лучи с длиной волны от 520 до 640 мкм.

2) Плавни. При флюоресцентном методе анализа употребляются различные плавни. Чистый фторид натрия (см. [432, 442, 445 и 446]) широко применяется при работе с перлами с максимумом чувствительности менее 10^{-11} г урана. Однако при употреблении в качестве плавни фторида натрия большим затруднением является его высокая точка плавления (992°).

Другими плавнями, возможно менее чувствительными, чем фторид натрия, употребляемыми для визуального сравнения, флюорофотометрических измерений и при работе с колориметром типа Дюбоска, являются смеси следующего состава: 48,3% K_2CO_3 + 49,9% Na_2CO_3 + 1,8% NaF [447]; 55% Na_2CO_3 + 42,5% K_2CO_3 + 2,5% KF [437]; 9% NaF + 91% NaKCO₃ [448]. Последний из упомянутых плавней дает чувствительность, очень близкую к чувствительности сплавленного фторида натрия, как показано на рис. 38, но он легче плавится и не так расплывается, как чистый фторид натрия [449].

Необходимо проверять все реактивы, чтобы полностью устранить флюоресценцию от загрязнений. Плавень следует тщательно смешать в совершенно чистой, сухой шаровой мельнице с чистыми сухими гранитными шарами и хранить в герметически закрытых сосудах.

При употреблении платиновых чашек сплавление фосфора следует проводить при возможно более низкой температуре и следить за тем, чтобы проплавить его полностью. В плавах, приготовленных сплавлением NaKCO₃—NaF при температуре ниже 750° , не было найдено заметных количеств платины [434]. Более высоких температур следует избегать вследствие растворения большого количества (порядка миллиграмма) платины чашки при 900° , что приводит к почти полному гашению, как показывают данные в табл. 10.

3) Стандарты. Предпринимались различные попытки приготовить стандарты постоянного типа для флюоресцентного анализа. Постоянные стеклянные стандарты

флюоресценции готовили из различных смесей стекла пирекс, стекла канареечного цвета и стекла с оранжевой флюоресценцией. Флюоресценция этих стандартов была далека по цвету и не соответствовала точно стандартным дискам, приготовленным сплавлением смеси плавня с известным количеством урана.

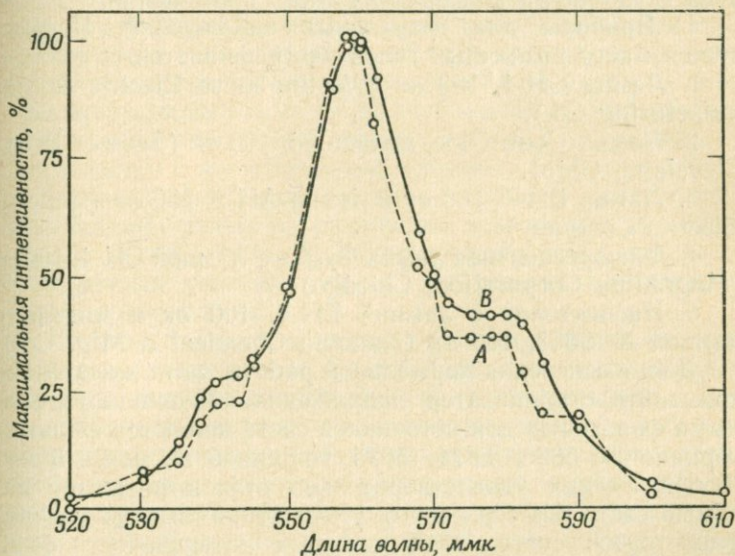


Рис. 38. Изменение интенсивности флюоресценции в зависимости от характера плавня.

A — 0,125 мг урана на 2,5 г плавня, состоящего из 9% NaF и 91% Na₂CO₃; B — 1,6 мг урана на 2,5 г NaF. Измерения проводили на спектрофотометре Бекмана, приспособленном для измерений флюоресценции; ширина щели 0,2 мм.

«Цемент дуко хаусхолд», растертый с ацетоном, оказался подходящим покрытием для флюоресцентных перлов, обеспечивая устойчивость в течение месяца [450]. Некоторые партии этого цемента обнаруживали слабую голубоватую флюоресценцию, которая имела тенденцию превращаться в желтую под действием ультрафиолетового света. Флюоресценция диска из метилметакрилата после облучения ультрафиолетовым светом в течение 24 час. становилась желтой [431]. Изучение влияния по-

крытия стандартных дисков тонким слоем метилметакрилата показало, что покрытие усиливает флюоресценцию стандартов на величину, эквивалентную 0,05 *мкг* урана на диск. При чрезмерном нагревании ультрафиолетовым светом тонкие слои метилметакрилата вспучиваются и трескаются [451]. В общем, постоянные стандарты оказались неудобными для практического применения.

4) Приборы для визуальных наблюдений. Используется много различных типов ультрафиолетовых ламп.

1. Лампа СН-4, 100 *вт* (Westinghouse Electric & Manufacturing Co.).

2. Лампа Conti-Gloe, модель 96, 100 *вт* (Switzer Bros., Cleveland, Ohio).

3. Лампа ЕН-4, 100 *вт* и лампа АН-2, 250 *вт* (General Electric Company).

4. Флюоресцентная лампа Zyglo с лампой СН-4, 100 *вт* (Magnaflux Corporation, Chicago).

5. Инспектолит с лампой ЕН-4, 100 *вт* и модель с лампой № S353, 100 *вт* (Napovia Chemical & Mfg. Co.).

Для обеспечения нормальной работы ламп желательно применять стабилизатор напряжения. Удовлетворительными фильтрами для источников света являются фильтры корнинг № 5860, 5874, 5875 толщиной не менее 5 *мм*. Любой из них удовлетворительно отфильтровывает видимый свет, без серьезного уменьшения выхода ультрафиолетового света. При отсчетах интенсивности [438] испускаемого флюоресцентного света применяют фильтры толщиной 5 *мм* типа корнинг № 3484 или 3389 (новиоль «А») одни или совместно с фильтром корнинг № 9780 [445]. При визуальных определениях следует пользоваться очками, пропускающими свет в области 520—640 *ммк*, так как ультрафиолетовые лучи чрезвычайно вредны для глаз. Если для определения интенсивности флюоресценции используют визуальную методику, то необходима темная комната. Описание используемых фотофлюориметров дано в АСНМР, Чап. 24.

5) Держатели. Применяются самые различные виды держателей фосфоров. Очень хорошим держателем перлов при флюорометрическом методе анализа может служить отрезок платиновой проволоки диаметром 0,5—0,8 *мм* и длиной 2,5 *см*, вплавленный в короткую трубку

из пирекса, с петлей диаметром 3 мм [438]. Во многих лабораториях успешно применяются чашки из платины, золота и серебра. Если в качестве плавня употребляется фторид натрия, следует использовать платиновые чашки вследствие относительно высокой точки плавления NaF. Подходящими оказались золотые чашки, штампованные из золотой фольги размером $3,5 \times 3,5 \times 0,0635$ см с рабочим углублением диаметром 3 см и глубиной 3 мм. Употребительны также крышки от стандартных платиновых тиглей емкостью 25 мл, причем оказалось удобным перечеканивать новые крышки до глубины 3 мм. Нейман [445] использовал платиновые чашки с круглым углублением и диаметром 11 мм и глубиной 1,6 мм.

Приведенные выше данные несколько различаются, так как они взяты из различных источников. В общем, можно сказать, что флюоресцентный метод анализа в стандартных условиях может дать весьма удовлетворительные результаты.

Хотя необходимость удаления гасящих ионов является несколько неприятным фактом, но при использовании прибора, имеющего достаточную чувствительность, можно применить в этом случае метод разведения и избежать операцию удаления гасящих ионов. Эти приборы обычно очень дороги и требуют больших предосторожностей, чем некоторые менее чувствительные приборы. При работе с менее чувствительными флюориметрами обычно лучше удалять гасящие ионы. Это не вызывает особенно большой задержки, так как для того, чтобы получить представительную пробу для анализа, в большинстве случаев необходимо растворить образец. Если при работе по методу разведения эта операция не была проведена, то можно получить ошибочные результаты. После растворения пробы уран легко отделяется от мешающих элементов экстрагированием эфиром азотнокислого раствора.

6) Методы флюоресцентного анализа. Известны два основных флюоресцентных метода определения урана. Хотя принцип и теория каждого из этих методов одинаковы, они настолько отличаются друг от друга в деталях, что оба метода будут рассмотрены в отдельности.

а) Метод перлов [438]. Определение с перлами применимо к химически очищенным образцам нитрата

урана. Порядок величины содержания урана может быть определен в присутствии малых количеств железа, меди, сульфатов, хрома, никеля и марганца.

Методика [438]. Таблетки чистого фторида натрия готовят, прессуя измельченный в порошок NaF в отверстиях диаметром 2,8 мм, высверленных в бакелитовых листах толщиной 3,2 мм, которые помещают во время прессования на чистую стеклянную пластинку. Полученные таблетки вкладывают в углубления на чистой фарфоровой пластинке. Петлю из платиновой проволоки диаметром 3 мм нагревают докрасна в пламени горелки Меккера, таблетку обхватывают петлей и расплавляют фторид натрия с таким расчетом, чтобы полностью заполнить петлю. Каждый перл, приготовленный подобным образом, предварительно сравнивают под ультрафиолетовым светом с контрольным перлом, чтобы убедиться в отсутствии флюоресцентного фона. Перл тщательно оберегают от возможных загрязнений ураном или гасителями до применения его и хранят под стеклянным колпаком.

Для переноса испытуемого раствора к перлу делают из платиновой проволоки петлю овальной формы размером примерно 3×6 мм, в которую перлы только могут пройти. Эту петлю погружают в испытуемый раствор, а затем проводят сквозь нее перл, чтобы смочить его раствором. Для определения количества переносимого раствора платиновую петлю можно прокалибровать, взвешивая ее до и после перенесения раствора.

Перл сушат при помощи какого-либо источника лучистой теплоты и сплавляют в пламени горелки Меккера до получения прозрачного плава. После охлаждения перл сравнивают с серией стандартных перлов визуально или в колориметре. Как было указано, для приготовления стандартных перлов готовят растворы, содержащие 0, 0,125, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 16,0 и 32 мкг урана на перл весом 20 мг. Для повышения точности отсчета применяют колориметр Дюбоска. Цилиндры колориметра наполняют 5%-ным раствором сульфата меди, а в качестве окуляра используют фильтр № 3389 из новиоля толщиной 5 мм (вместо сульфата меди можно взять раствор, содержащий 10—15 мг монокарбазилового красителя в 0,1 н. HCl [444]). Перлы удерживаются под коло-

риметром при помощи бакелитовой обоймы, закрепляемой в нужном положении зажимом. Источник ультрафиолетового света устанавливают над перлами под углом 45° к линии глаза. Что касается описания самого прибора, то соответствующие ссылки можно найти в АСbMP, Чаp. 24.

б) Метод дисков. Метод флюоресцентных дисков применим к растворам, содержащим 0,05—30 мкг урана в 1 мл. Используемая методика и приборы отличаются от метода перлов только в деталях.

Методика [448]. Анализируемый раствор урана, освобожденный от примесей экстрагированием эфиром, переносят в чашку и выпаривают досуха. Если проба содержит заметное количество органических веществ, их озоляют кратковременным нагреванием в пламени горелки Бунзена. Добавляют 2,5 г плавня (смесь 9% NaF и 91% $KNaCO_3$) и сплавляют на горелке Меккера. Платиновую чашку держат обычными щипцами с платиновыми наконечниками, не давая плаву вытекать из углубления на дне чашки. Золотые чашки держат специальными щипцами, которые не касаются внутренней поверхности, и омывают жидким плавом всю внутреннюю поверхность, чтобы собрать «всползший» плав обратно в углубление чашки. Это легко сделать с золотом, но не с платиной, которая смачивается плавом. При охлаждении плава образуется диск диаметром 35 мм и толщиной около 1,5 мм (в центре). Флюоресценцию дисков измеряют на флюориметре (см. АСbMP, Чаp. 24).

Методика [432]. При работе по этой методике предварительная очистка не требуется. Анализируемое вещество растворяют или разбавляют азотной кислотой. При помощи пипетки переносят 0,1 мл этого раствора в платиновую чашку диаметром около 12 мм и выпаривают досуха под инфракрасной лампой. Если проба содержит заметное количество органических веществ, их озоляют кратковременным прокаливанием в пламени бунзеновской горелки. В случае необходимости можно смочить сухой остаток концентрированной азотной кислотой и повторить выпаривание. Затем прибавляют в чашку 200 мг фторида натрия. Чашку держат щипцами с платиновыми наконечниками над пламенем горелки Меккера, чтобы

расплавить фторид, который держат в расплавленном состоянии приблизительно 15 сек. После этого его охлаждают, чашку помещают в держатель фотоэлектрического прибора (см. АСhMP, Chap. 24) и производят измерения обычным образом. В результаты измерений вносят поправку на холостой опыт.

IV. ИЗБРАННЫЕ МЕТОДЫ

1. Введение

Под избранными методами, описанными ниже, подразумеваются методы, иллюстрирующие основные положения предыдущих разделов данной статьи. Эти методы используются при анализе руд и минералов. Методика анализа этих материалов включает растворение пробы (которая может состоять из смеси минералов), отделение от различных мешающих элементов и определение урана.

2. Весовое определение в рудах

Сульфидно-карбонатно-аммиачный метод. Пробу обрабатывают азотной и серной кислотами. Бромистоводородной кислотой удаляется мышьяк; металлы, образующие сульфиды в кислой среде, — сероводородом; алюминий, хром и железо — аммиачным раствором карбоната аммония; кобальт и никель — сероводородом из аммиачного раствора. Затем раствор подкисляют соляной кислотой и осаждают уран аммиаком. Этот осадок прокаливают в муфельной печи при температуре яркооранжевого каления и взвешивают в виде U_3O_8 .

Методика [452]. Взвешенную пробу 3—5 г обрабатывают в течение 20—30 мин. 15 мл H_2SO_4 и 15 мл HNO_3 . Раствор нагревают на горелке Бунзена при постоянном перемешивании до появления густых белых паров. Остаток охлаждают, прибавляют 10 мл HCl и 10 мл HBr (1:1) и повторяют нагревание, как указано выше, до начала интенсивного выделения белых паров SO_3 .

Раствор охлаждают, разбавляют приблизительно до 300 мл и кипятят для растворения всех растворимых

материалов при постоянном перемешивании во избежание толчков. Раствор охлаждают немного ниже комнатной температуры, пропускают H_2S в течение 20—30 мин. и затем отфильтровывают через бумажный фильтр «красная лента» нерастворившийся осадок кремнекислоты и сульфидов свинца, серебра, меди, кадмия и сурьмы. Осадок хорошо промывают сероводородной водой. Фильтрат кипятят до удаления сероводорода и медленно приливают бромную воду до появления постоянной глубокой окраски от брома (для окисления оставшихся сульфидов). Удаляют избыток брома продолжительным кипячением. Медленно приливают NH_4OH (1:3) к горячему раствору до появления осадка. Затем прибавляют 2—3 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2CO_3$, небольшой избыток NH_4OH (1:3) и две-три таблетки $(NH_4)_2CO_3$, после чего перемешивают 1—2 мин. Дают осадку осесть, фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» и растворяют в HCl (1:3). Раствор кипятят, повторяют вышеуказанное аммиачно-карбонатное осаждение и объединяют второй фильтрат с первым. (В случае низкосортных руд, содержащих большое количество элементов группы гидроокиси аммония, может оказаться необходимым третье осаждение.) Полученный осадок хорошо промывают раствором карбоната аммония. Окончательный объем фильтрата должен быть около 450—500 мл.

Для осаждения кобальта и никеля через фильтрат пропускают сероводород. Раствор оставляют стоять на несколько часов, пока образовавшаяся взвесь не соберется в хлопья. Затем фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», причем воронку следует держать все время заполненной. Осадок не промывают. Фильтрат подкисляют небольшим избытком соляной кислоты (1:3), кипятят до удаления CO_2 и H_2S , затем приливают насыщенную бромную воду для окисления оставшихся сульфидов.

Раствор снимают с плитки и немедленно осаждают уран, прибавляя по каплям раствор гидроокиси аммония (1:3). Конечную точку определяют по изменению бледножелтой жидкости в бесцветную, не считая мути от осадка. Желателен небольшой избыток аммиака. Раствор кипятят 1 мин. для коагулирования осадка, филь-

труют горячим через бумажный фильтр «синяя лента» и хорошо промывают горячей свежепрокипяченной дистиллированной водой.

Осадок помещают в предварительно взвешенный фарфоровый тигель, сушат и медленно нагревают в муфельной печи таким образом, чтобы сжечь фильтр без пламени. Затем прокаливают при температуре светло-оранжевого каления в окислительной атмосфере не менее 30 мин., охлаждают в эксикаторе в течение 2 час. и взвешивают в виде U_3O_8 .

3. Объемное определение в рудах

1) Сульфидно-карбонатно-фосфатно-перманганатный метод. По этой методике пробу разлагают азотной и серной кислотами. Устойчивые в кислой среде сульфиды удаляют сероводородом. Металлы, сходные по своим свойствам с железом, осаждают карбонатом натрия, а уран отделяют от ванадия осаждением в виде фосфата. Осадок фосфата растворяют в серной кислоте, уран восстанавливают в редукторе Джонса и титруют перманганатом калия.

Методика [96]. Отвешивают в бюксах две пробы по 1 г тонко измельченного вещества. Пробы сушат в течение 2 час. при 110° , закрывают бюксы крышками и по охлаждении до комнатной температуры взвешивают. Содержимое склянок немедленно переносят в стаканы на 400 мл и взвешивают пустые склянки. Пробы разлагают нагреванием с 10 мл HNO_3 (1 : 1) и 10 мл H_2SO_4 , причем нагревание продолжают до сильного выделения паров SO_3 . После охлаждения пробы разбавляют водой до 150 мл, кипятят и оставляют их охлаждаться, по крайней мере, на 2 часа. Сульфат свинца и прочие осадки отфильтровывают, а фильтраты собирают в стаканы на 400 мл. Осадок после промывания холодной водой отбрасывают.

Раствор нагревают до кипения и в течение 15 мин. пропускают ток сероводорода. Раствор вновь доводят до кипения и пропускают сероводород в течение 10 мин. Раствор отфильтровывают в стакан на 600 мл и промывают сульфидный осадок серной кислотой (1 : 99), насыщенной сероводородом; осадок отбрасывают. Из фильтрата удаляют кипячением избыток сероводорода и, если

раствор при этом становится мутным, повторяют насыщение сероводородом и фильтрование. После удаления всего сероводорода раствор охлаждают и окисляют, прибавляя 10—15 мл 3%-ной перекиси водорода. К раствору, имеющему теперь объем 150—170 мл, сначала добавляют такое количество твердого карбоната натрия, чтобы раствор стал определенно щелочным, и сверх того избыток около 3 г. Раствор кипятят 15 мин. и фильтруют в стакан емкостью 800 мл. Осадок промывают раствором карбоната натрия, переводят в исходный стакан и растворяют в 10 мл H_2SO_4 (1 : 1). Осаждение карбонатом повторяют, как указано выше, фильтруют раствор через первоначальный фильтр в исходный стакан, а осадок отбрасывают. К объединенным фильтратам прибавляют 5 г фосфата аммония. Затем осторожно подкисляют раствор 30 мл H_2SO_4 (1 : 1) и кипятят для удаления CO_2 . Уран осаждают в виде фосфата, прибавляя к кипящему раствору объемом 400—450 мл небольшой избыток NH_4OH (1 : 1), а затем небольшой избыток уксусной кислоты. Охлаждают раствор в течение 30—45 мин. ледяной водой и фильтруют через фильтр диаметром 12,5 см, используя бумажную массу. Осадок промывают водным 2%-ным раствором сульфата аммония, слегка подкисленным уксусной кислотой. Если ванадий присутствует в небольшом количестве, достаточно однократного фосфатного осаждения, в противном случае необходимо повторное осаждение.

Осадок переносят в исходный стакан и растворяют в 5 мл серной кислоты и 15 мл воды. Для того чтобы растворить оставшиеся следы осадка, через фильтр пропускают горячий раствор, а затем промывают серной кислотой (1 : 95), собирая фильтрат в стакан на 400 мл. Раствор осторожно упаривают до появления паров серного ангидрида и окисляют, прибавляя несколько кристалликов тонко измельченного перманганата калия. Окисленный раствор разбавляют до 150 мл холодной водой. Если при этом выпадают кристаллы, раствор нагревают. Затем охлаждают до комнатной температуры и пропускают через редуктор Джонса, регулируя скорость таким образом, чтобы пропустить весь объем в течение приблизительно 5 мин. Редуктор тщательно промывают холодной серной

кислотой (3 : 97). Через раствор пропускают ток воздуха в течение 10 мин. и титруют стандартным раствором перманганата.

2) Сульфидно-купферроно-бихроматный метод. Обрабатывают пробу азотной и серной кислотами и переводят ее в сульфат выпариванием до появления паров серного ангидрида. Тяжелые металлы удаляют сероводородом, а железо, титан и некоторые другие примеси — экстрагированием хлороформом их купферронатов. Купферрон, присутствующий в растворе, разрушают, а уран восстанавливают в редукторе Джонса и титруют бихроматом калия.

Методика [453]. Отвешивают пробу руды 2 г в стакан емкостью 250 мл, смачивают водой и затем приливают 30 мл HNO_3 (1 : 1) и 12 мл H_2SO_4 (1 : 1). Стакан накрывают часовым стеклом и умеренно нагревают на плитке в течение 2 час. Часовое стекло переворачивают и продолжают нагревать еще в течение 1 часа, после чего усиливают нагревание до появления паров серного ангидрида. Затем нагревают еще 3—5 мин., дают охладиться, приливают 90 мл воды и нагревают почти до кипения, чтобы перевести в раствор все растворимые вещества.

Раствор переводят количественно в колбу Бунзена на 500 мл, не фильтруя, струей воды. Колбу неплотно закрывают пробкой и пропускают через боковой отросток слабый ток сероводорода в течение 30 мин. После этого колбу закупоривают, закрывая горловину и боковой отросток пробками, оставляют стоять на ночь и затем фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Фильтр с осадком тщательно промывают разведенной H_2SO_4 (1 : 19), насыщенной сероводородом. Объединенный фильтрат и промывные воды, которые должны иметь объем порядка 225 мл, упаривают до 90 мл на водяной бане. В случае выпадения осадка сульфидов следует повторить обработку сероводородом с последующим фильтрованием, промыванием и упариванием. К упаренному фильтрату прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают раствор до кипения. К раствору приливают 2%-ный раствор перманганата калия до образования постоянной розовой окраски и охлаждают на льду ниже 5° . Раствор переводят в делительную воронку на 300 мл, прибавляют

25 мл 6%-ного раствора купферрона и взбалтывают в течение 1 мин. Приливают 25 мл хлороформа и снова встряхивают воронку в течение 1 мин. После разделения жидкостей хлороформенный слой сливают, оставляя в воронке небольшое количество хлороформа во избежание возможных потерь урана, находящегося в водном слое. Экстрагирование повторяют, как указано выше, до тех пор, пока слой хлороформа не будет бледнозеленым или бесцветным. После этого прибавляют 5 мл раствора купферрона и взбалтывают раствор. Если получившийся осадок имеет белый цвет и при последующем экстрагировании не придает коричневой окраски слою хлороформа, то отделение полное, в противном случае необходимо дальнейшее экстрагирование. Зеленоватый оттенок хлороформенного слоя, сохраняющийся даже после полного извлечения урана, обусловлен избытком купферрона.

Водный слой количественно переводят из делительной воронки в исходный стакан, а воронку промывают двумя порциями воды. Прибавляют 15 мл HNO_3 , накрывают стакан часовым стеклом и упаривают раствор до появления паров SO_3 , после чего продолжают нагревание еще 3—5 мин. По охлаждении часовое стекло и стенки стакана промывают водой в количестве не менее 15 мл. Прибавляют 1 мл HClO_4 и вновь нагревают раствор до появления паров серного ангидрида, охлаждают и промывают, как и ранее. Для того чтобы удалить нитраты и органические вещества, необходимо четырехкратное выпаривание до появления паров SO_3 . Вслед за окончательным выпариванием пробу охлаждают, прибавляют 50—75 мл воды и переводят присутствующие соли в раствор нагреванием. Раствор должен иметь окончательный объем 50—75 мл и содержать 5% (объемн.) кислоты. В случае высокосортных руд раствор переносят в мерную колбу на 200 мл и прибавляют такое количество серной кислоты, чтобы после разведения ее концентрация составила 5% (объемн.). Раствор доводят до метки при комнатной температуре и отбирают соответствующую аликвотную часть. Последнюю нагревают до кипения и окисляют, прибавляя по каплям 2%-ный раствор перманганата до получения постоянной розовой окраски (одной или двух капель должно быть вполне достаточно, если все орга-

нические вещества были хорошо удалены). Раствор быстро охлаждают до комнатной температуры на ледяной бане и пропускают через редуктор Джонса (который предварительно промывают 5%-ной H_2SO_4 , а затем водой) со скоростью 30—40 мл/мин. Редуктор промывают тремя порциями H_2SO_4 (1 : 19) по 30 мл и тремя порциями воды по 30 мл.

Восстановленный раствор собирают в стакан емкостью 600 мл и пропускают через него ток воздуха в течение 15 мин. Часовое стекло, барботер и стенки стакана тщательно промывают водой. 20 мл свежеприготовленного 4%-ного раствора хлорида железа (III) хорошо перемешивают и прибавляют 15 мл смеси серной и фосфорной кислот (350 мл 85%-ной H_3PO_4 + 150 мл H_2SO_4). Прибавляют 8 капель индикатора дифениламинсульфоната натрия (0,32 г дифениламинсульфоната бария растворяют в 90 мл воды и прибавляют 0,5 г безводного сульфата натрия, раствор размешивают, оставляют стоять на ночь, фильтруют и разводят до 100 мл) и немедленно титруют раствор 0,027 н. раствором бихромата калия до появления не исчезающей пурпурной окраски. Титр раствора бихромата калия устанавливают по раствору, полученному следующим образом: точную навеску стандартной U_3O_8 (99,95% U_3O_8) обрабатывают азотной и серной кислотами, после чего производят четырехкратное выпаривание до появления паров SO_3 , которое имеет целью удаление нитратов.

3) Метод с применением купферрона — сульфата церия [454]. Этот метод применим к рудам, разлагающимся под действием азотной и серной кислот. После отфильтровывания нерастворимого остатка и промывания раствор окисляют перманганатом калия; железо и другие примеси в виде купферронатов удаляют экстрагированием хлороформом. Затем разрушают органические вещества, присутствующие в водном слое, и охлажденный раствор взбалтывают с цинковой амальгамой, чтобы восстановить уран до четырехвалентного состояния. Титрование ведут 0,1, 0,05 или 0,02 н. сульфатом церия в зависимости от содержания U_3O_8 , причем в качестве индикатора употребляют 1,10-фенантролинсульфат железа (II).

Методика [454]. Взвешивают 1—4 г сухой руды с таким расчетом, чтобы проба по содержащемуся количеству урана была эквивалентна 30—50 мл стандартного раствора церия, помещают в стакан на 250 мл, обрабатывают 15 мл HNO_3 и 10 мл H_2SO_4 и нагревают до появления паров SO_3 . После охлаждения разбавляют 50 мл воды, нагревают несколько минут при температуре ниже точки кипения и фильтруют в горячем виде в стакан на 400 мл. Остаток после тщательного промывания горячей H_2SO_4 (1 : 200) отбрасывают. Объединенные фильтрат и промывные воды упаривают приблизительно до 50 мл и обрабатывают 0,2%-ным раствором перманганата калия до образования не исчезающей розовой окраски. Раствор охлаждают в ледяной бане, переводят в делительную воронку на 250 мл и смывают достаточным количеством воды, чтобы довести весь объем приблизительно до 100 мл. После перемешивания прибавляют 15 мл холодного водного раствора купферрона и смесь в воронке тщательно взбалтывают. Затем смесь экстрагируют несколькими порциями хлороформа объемом по 25 мл до тех пор, пока хлороформ не перестанет окрашиваться, причем экстракты удаляют. К водному раствору, оставшемуся в воронке, прибавляют 5 мл водного купферрона. При этом должен образоваться тонкий, совершенно белый осадок, если же осадок совсем бесцветен, то прибавляют вторую 5-миллилитровую порцию купферрона, встряхивают воронку и повторяют экстрагирование хлороформом, после чего вновь испытывают оставшийся в делительной воронке раствор 5 мл водного раствора купферрона. Если осадок остается совершенно белым, то смесь экстрагируют хлороформом, пока экстракт не станет бесцветным, в противном случае экстрагирование хлороформом в присутствии купферрона повторяют до тех пор, пока при добавлении 5 мл водного раствора купферрона не получится белый осадок.

После того как избыток купферрона удален последовательным экстрагированием свежими порциями хлороформа, водный раствор количественно переводят из делительной воронки в стакан на 400 мл, который был использован непосредственно перед обработкой купферроном. Растворенный и механически захваченный хлороформ

тщательно удаляют нагреванием раствора на электроплитке с закрытой спиралью. После полного улетучивания хлороформа стакан переносят на обычную плитку, выпаривают раствор до появления паров SO_3 и продолжают нагревание еще в течение 10 мин. После охлаждения разбавляют 30 мл воды и слегка нагревают, чтобы растворить соли, выделившиеся во время выпаривания. К горячему раствору прибавляют 5 мл 0,2%-ного перманганата калия и держат на водяной бане приблизительно при 75° в течение 10 мин. Если при этом не выпадает коричневая окись марганца или цвет перманганата полностью исчезает, то обработку перманганатом повторяют вновь. Окись марганца и (или) избыток перманганата разрушают, осторожно прибавляя к горячему раствору небольшие порции твердого сульфита натрия и нагревая раствор до тех пор, пока не прекратится выделение SO_2 . После охлаждения раствора до комнатной температуры прибавляют 5 мл H_2SO_4 и по каплям 0,2%-ный раствор перманганата калия до образования постоянной розовой окраски. Раствор количественно переводят струей ледяной воды в делительную воронку на 250 мл, доводя объем раствора до 100—110 мл. После этого в делительную воронку приливают 5 мл насыщенной ртутно-цинковой жидкой амальгамы (см. раздел III, 3, стр. 80) и встряхивают в течение 5 мин. Затем осторожно приоткрывают кран, чтобы выравнять давление. Тщательно промывают пробку, собирая промывные воды в коническую колбу на 500 мл. Делительную воронку вставляют при помощи резиновой пробки в колбу Бунзена на 125 мл (рис. 5), содержащую 75 мл 1%-ной H_2SO_4 , таким образом, чтобы нижний срез хвоста воронки находился в кислоте. Посредством резиновой груши, присоединенной к боковому отростку, создают давление внутри колбы, кран делительной воронки осторожно открывают и выпускают воздух из хвоста воронки через раствор. В воронку при помощи груши подают порцию разбавленной кислоты, чтобы промыть амальгаму. При снижении давления амальгама стекает в колбу. Кран быстро закрывают, как только амальгама вытечет из воронки. Если несколько капель амальгамы останется в воронке, добавляют немного ртути и дают стечь получившейся разбавленной амальгаме, про-

мывая ее в то же время поднимающимся кверху промывным раствором кислоты. После отделения амальгамы остающийся промывной раствор подают в колбу, отделяют воронку от колбы, а восстановленный раствор сливают в коническую колбу на 500 мл и тщательно промывают воронку. После прибавления 30 мл холодной H_2SO_4 , 5 мл H_3PO_4 и двух капель 0,025 M раствора 1,10-фенантролинсульфата железа (II) восстановленный раствор титруют стандартным раствором сульфата церия (0,1 н. в 0,5 M H_2SO_4), установленным по стандартной U_3O_8 или по As_2O_3 . Холостой опыт проводят через все стадии описанного анализа.

4. Объемное определение в концентратах

Купферроно-бихроматный метод с отделением примесей на ртутном катоде. Пробу разлагают соляной, азотной и серной кислотами. Мышьяк удаляют бромистоводородной кислотой, примеси тяжелых металлов — электролизом на ртутном катоде. После этого раствор окисляют, а мешающие элементы удаляют экстрагированием хлороформом в присутствии купферрона. Затем органические вещества разрушают, а раствор восстанавливают в редукторе Джонса, окисляют кислородом воздуха и титруют бихроматом калия.

Методика [455]. Пробу весом 2 г помещают в коническую колбу на 500 мл и кипятят с 20 мл HCl (1 : 1) и 10 мл HNO_3 (1 : 1). Затем добавляют 16 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают раствор до появления паров SO_3 . После охлаждения прибавляют 20 мл HBr (1 : 1) и 15 мл HCl (1 : 1) и вновь нагревают до появления паров SO_3 . Обработку соляной и бромистоводородной кислотами повторяют, как указано выше, до полного удаления мышьяка. По охлаждении стенки колбы промывают водой, прибавляют 10 мл HNO_3 и затем нагревают раствор до появления паров SO_3 . Такое нагревание повторяют трижды, промывая стенки колбы водой после каждого нагревания. Затем приливают приблизительно 90 мл дистиллированной воды, нагревают раствор до кипения (чтобы растворить все растворимые соли) и фильтруют через бумажный фильтр «красная лента». Колбу и осадок тщательно промывают горячей водой. Осадок, который теперь

содержит U_3O_8 в совершенно незначительном количестве, далеко за пределами точности данной методики, отбрасывают. Фильтрат упаривают до объема 100 мл и охлаждают до комнатной температуры. В электролитическую ванну Мелавена [456] через уравнительную трубку заливают такое количество ртути, чтобы получить максимальную поверхность. Переводят в ванну фильтрат и промывают колбу 100 мл воды, которую также переливают в ванну. Платиновый анод соединяют с положительным контактом, а проволочный катод погружают в ртуть, находящуюся в уравнительной трубке. Стеклянную мешалку устанавливают так, чтобы ее лопасть как раз рассекала поверхность ртути, и закрывают ванну составным часовым стеклом. Силу тока при электролизе раствора поддерживают примерно равной 5 а в течение 1 часа, и 2 а в течение еще 1 часа при непрерывном перемешивании. По окончании электролиза останавливают мешалку и выливают ртуть из ванны, причем некоторое количество ртути остается в отверстии крана. Выливают пробу в стакан на 800 мл, закрывают кран, промывают покровное стекло и стенки ванны 200 мл H_2SO_4 (1 : 49), возвращают ту же ртуть в ванну и продолжают электролиз еще 5 мин. После этого промывные воды выливают из ванны и объединяют с основным раствором (находящимся в стакане емкостью 800 мл).

Полученный после электролиза объединенный раствор упаривают на водяной бане до малого объема, прибавляют 5 мл HNO_3 и нагревают на плитке до появления паров SO_3 . После охлаждения пробу разбавляют водой и переводят в коническую колбу на 500 мл, выпаривают до объема 100 мл и окисляют раствором перманганата калия. Присутствующий ванадий удаляют купферронатным экстрагированием. Методика определения аналогична сульфидно-купферроно-бихроматной методике (см. раздел IV, 3, 2). Ртуть для ванны следует очищать после проведения электролиза трех-четырёх последовательных проб.

Отработавшую ртуть заливают в толстостенную склянку Флоренса, стоящую на куске пористой резины. В склянку добавляют 200 мл HNO_3 (1 : 9) и пропускают ток воздуха в течение 3 час.; кислоту отбрасывают. Затем

вновь прибавляют 100 мл HNO_3 (1:9) и снова пропускают воздух в течение 2 час. После этого ртуть опять промывают HNO_3 (1:9) в течение 1 часа, затем H_2SO_4 (5:95) в течение 2 час. и, наконец, несколькими порциями дистиллированной воды.

5. Колориметрическое определение в рудах

Двойной купферроно-щелочно-перекисный метод [363]. По этому методу пробу полностью разлагают и почти все железо экстрагируют этилацетатом. После восстановления уран осаждают купферроном вместе с титаном, ванадием и т. п. Купферронаты прокаливают и после окисления титан, ванадий и т. п. удаляют экстрагированием в виде купферронатов. Уран определяют по щелочно-перекисному колориметрическому методу. Для руд, содержащих тяжелые металлы, может оказаться необходимой предварительная обработка раствора цинком или сероводородом во избежание осаждения этих элементов в редукторе. Раствор, который будет пропущен через редуктор, должен иметь настолько малый объем, насколько это позволяет концентрация присутствующих солей, и должен содержать около 10% (объемн.) соляной кислоты. Осаждение купферроном проводится в солянокислом растворе, содержащем 4—8% (объемн.) кислоты. Перхлораты и сульфаты не мешают определению.

Методика [363]. Берут навеску 5 г измельченной (60—80 меш) пробы (для проб с радиоактивностью, эквивалентной 0,015% содержанию урана и менее). Если в пробе имеются органические вещества или сульфиды, ее прокаливают в окислительном пламени горелки Меккера или Фишера. Затем обрабатывают 40 мл HNO_3 (1:1) в закрытой платиновой чашке на водяной бане в течение 30 мин. Снимают крышку, приливают 10—15 мл фтористоводородной кислоты и медленно досуха выпаривают на водяной бане. Если нерастворившийся остаток слишком велик, обработку кислотами повторяют. После этого пробу дважды упаривают досуха с HNO_3 . Сухой остаток переносят в стеклянный или фарфоровый стакан, промывают платиновую чашку соляной кислотой (1:1), прибавляют 10 мл этой кислоты и выпаривают раствор

досуха; последнюю операцию повторяют не менее двух раз. Полученный остаток обрабатывают в закрытом стакане 20 мл HCl (1 : 1), фильтруют, промывают осадок горячей HCl (1 : 1), а затем небольшим количеством горячей воды. Осадок прокаливают досуха в платиновом тигле, прибавляют немного фтористоводородной кислоты и 1 каплю серной кислоты и выпаривают досуха. Оставшийся остаток сплавляют с небольшим количеством карбоната натрия и растворяют в HCl (1 : 1). Нерастворившийся остаток отфильтровывают, сплавляют с Na_2CO_3 и растворяют в HCl (1 : 1).

В случае выпадения больших количеств SiO_2 плав обрабатывают HCl (1 : 1), выпаривают досуха в платиновом сосуде, обрабатывают HF и несколькими каплями H_2SO_4 и выпаривают до появления паров SO_3 . Остаток растворяют в HCl (1 : 1) и соединяют с основным раствором. Если при обработке плава соляной кислотой (1 : 1) кремнекислота совсем не выпадает или ее выпадает очень мало, раствор присоединяют к первоначальному фильтрату. Объединенный фильтрат упаривают приблизительно до 25 мл. В случае выпадения осадка последний отфильтровывают, промывают горячей водой, а раствор соединяют с основным после экстрагирования железа. Последнее удаляют экстрагированием двумя последовательными порциями этилацетата по 50 и 100 мл; этилацетатные слои отбрасывают. Водный слой после экстрагирования железа выпаривают досуха, прибавляют 10 мл HCl (1 : 1) и оставляют на 15 мин. на водяной бане. Затем прибавляют 20 мл воды и оставляют стоять до тех пор, пока не растворятся растворимые соли. Нерастворимые вещества отфильтровывают, промывают водой и удаляют.

Раствор в объеме 50 мл пропускают через цинковый редуктор (трубка длиной 250—300 мм и внутренним диаметром около 10—12 мм), амальгамированный 3—10% (вес.) ртути; 10%-ную амальгаму употребляют для проб, содержащих никель. Восстановленный раствор собирают в коническую колбу на 125 мл, содержащую 15 мл 6%-ного раствора купферрона. Колбу держат в ледяной бане и во время приливания раствора взбалтывают. Колонку редуктора промывают 10 мл 5%-ной HCl

и затем водой в таком количестве, чтобы довести объем находящегося в колбе раствора до 100 мл. Оставляют колбу на 5 мин. на ледяной бане, время от времени перемешивая. К осадку добавляют немного бумажной массы и отфильтровывают. Промывание ведут холодным 6%-ным раствором HCl, содержащим 1,5 г купферрона в 1 л. Бумажный фильтр с купферронатным осадком сжигают в фарфоровом тигле. Сначала, пока не обуглится бумага, поддерживают сравнительно низкую температуру, затем нагрев усиливают до тех пор, пока не выгорит весь углерод. Окончательная температура должна быть около 750°. Остаток сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и держат плав в жидком состоянии до тех пор, пока остаток не растворится и не исчезнет небольшое количество углерода (присутствие которого возможно вследствие неправильного режима прокаливания купферронатного осадка). Плав охлаждают и растворяют в 50 мл воды, содержащей 4,5 мл HCl. Раствор вновь пропускают через редуктор и осаждают, как указано выше. Второе восстановление отпадает, если перед первым пропусканием через редуктор раствор не обладал заметной зеленой окраской от присутствующего хрома. Прокаленный осадок после второго осаждения купферроном сплавляют с пиросульфатом калия, как указано выше. Затем его слегка охлаждают, прибавляют 10—25 мг нитрата натрия и продолжают нагревание, пока не исчезнет нитрат. Плав охлаждают и растворяют в 30 мл воды, содержащей 3,5 мл HCl, а затем охлаждают на ледяной бане.

Раствор переносят в делительную воронку. Прибавляют 15 мл охлажденного 6%-ного раствора купферрона и несколько раз встряхивают раствор. Добавляют 30 мл холодного этилацетата, взбалтывают смесь и оставляют до разделения слоев. Проводят еще два экстрагирования этилацетатом; этилацетатные слои удаляют.

Водный слой упаривают до небольшого объема. Прибавляют 15 мл HNO₃ и досуха выпаривают раствор. Приливают 1 мл H₂SO₄, накрывают пробу часовым стеклом и выпаривают на плитке до появления паров SO₃. Оставшиеся следы органических веществ разрушают, прибавляя осторожно, по каплям, 1 мл концентрированной азот-

ной кислоты; пипетку с HNO_3 вводят под покровное стекло, прикасаясь к стенке стакана. После того как испарится HNO_3 , нагревают еще 5 мин. при непрерывном выделении паров SO_3 . Обработку азотной кислотой и упаривание повторяют. После этого охлаждают, прибавляют 35 мл воды и кипятят смесь до получения раствора. (Иногда при этом выпадают двойные сульфаты редкоземельных металлов и калия, но их не отделяют до фильтрования гидроокисного осадка.) Раствор охлаждают до 50° , прибавляют 6 капель 30%-ной перекиси водорода, затем по каплям приливают 50%-ный раствор NaOH до нейтральной реакции с избытком 1 мл. После этого раствор охлаждают вновь и при помощи мерного цилиндра доводят объем до 50 мл. Раствор фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» диаметром 7 см, но не промывают.

Раствор сравнивают визуально с растворами, содержащими известные количества урана. Эти растворы имеют объем 50 мл и содержат 1 мл 50%-ной NaOH и 6 капель 30%-ной H_2O_2 . Сравнение удобнее производить в пробирках Несслера.

6. Колориметрическое определение урана в ванадате натрия

Известково-перекисный метод. По этому методу в качестве носителя урана используют гидроокись кальция; уран определяют колориметрически щелочно-перекисным методом, так как при этом ванадий не мешает определению.

Методика [376]. Пробу весом 10 г помещают в стакан на 600 мл, прибавляют 30 мл 50%-ного раствора NaOH и 300 мл воды. Опускают несколько стеклянных бус, накрывают стакан и кипятят раствор, пока объем не станет равным 100 мл. Приливают около 300 мл воды и нагревают раствор до кипения. Затем его снимают с плитки и прибавляют 10 мл раствора нитрата кальция ($1,2 \text{ г Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на 100 мл). Дают осадку осесть и фильтруют через бумажный беззольный фильтр «красная лента». Фильтр с осадком переносят в исходный стакан, прибавляют 20 мл HNO_3 (1 : 1) и нагревают до тех пор, пока осадок с фильтра не перейдет в раствор. Прили-

вают около 100 мл воды, смесь нагревают несколько минут, а затем фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» и промывают горячей водой. В фильтрат опускают несколько стеклянных бус и приливают 3 мл H_2SO_4 . Раствор упаривают до появления паров SO_3 и затем охлаждают. Стенки стакана промывают водой, кислоту нейтрализуют 50%-ным раствором $NaOH$, прибавляют 20 мл избытка и доводят общий объем до 100 мл. Прибавляют 0,5 г перекиси натрия и фильтруют раствор через двойной бумажный фильтр «белая лента» в коническую колбу на 250 мл, пока не наберется 40 мл фильтрата. Прибавляют еще 0,5 г Na_2O_2 , колбу накрывают небольшим часовым стеклом и доводят раствор до кипения. После медленного охлаждения раствора до комнатной температуры измеряют пропускание раствора при 425 мкм. Концентрацию урана определяют по заранее составленной в этих же условиях кривой пропускание — концентрация.

7. Колориметрическое определение в монацитовых песках

Аммиачно-эфирно-перекисный метод [172]. Пробы весом 2—5 г разлагают бифторидом калия и серной кислотой. Пробы весом менее 2 г лучше перевести в раствор нагреванием с серной кислотой. После удаления иона сульфата осаждением гидроокисью аммония пробу превращают в нитрат и после насыщения нитратом аммония производят экстрагирование эфиром, причем для связывания иона фосфата используют нитрат железа. Определение содержания урана в эфирном экстракте производят щелочно-перекисным колориметрическим методом. Другие руды после разложения каким-либо подходящим способом анализируют в общем по такой же методике. В рудах, содержащих менее 0,005% U_3O_8 , эфирный экстракт обычно анализируют флюоресцентным методом, как указано в разделе III.

Методика [172]. Пробу весом 3—5 г помещают в платиновый тигель, смешивают с двойным по весу количеством бифторида калия и нагревают на слабом пламени, пока масса частично не затвердеет, после чего ее нагревают сильнее до образования прозрачного плава. Затем

плав охлаждают, удаляют из тигля и обрабатывают в платиновой чашке емкостью 200 мл приблизительно 75 мл воды и 15—20 мл H_2SO_4 , растирая комки бакелитовой или платиновой палочкой. После измельчения плава раствор выпаривают на водяной бане, а затем нагревают на плитке до появления паров SO_3 . Упаривание продолжают еще около 5 мин., время от времени смачивая дымящей кислотой осадок на стенках чашки. После охлаждения остаток переносят в стакан, прибавляют около 300 мл воды и вновь нагревают на водяной бане до разрыхления оставшихся комков. Затем раствор фильтруют, а остаток промывают горячей водой и удаляют.

Фильтрат нагревают до кипения и осаждают группу R_2O_3 раствором аммиака, не содержащим карбонатов, выдерживая в течение нескольких минут при температуре немного ниже точки кипения. Затем фильтруют и, не промывая, растворяют осадок на фильтре горячей азотной кислотой (1 : 9) и собирают раствор в исходный стакан. Необходимо провести, по крайней мере, еще два осаждения гидроокисью аммония, чтобы удалить сульфаты, которые мешают при экстрагировании эфиром.

Последний полученный при растворении в азотной кислоте раствор упаривают почти досуха и растворяют остаток в 20 мл HNO_3 (1 : 3). Если раствор не прозрачен, его фильтруют через небольшой беззольный бумажный фильтр и промывают остаток 30 мл HNO_3 (1 : 5) с таким расчетом, чтобы довести окончательный объем раствора до 50 мл. Прибавляют 0,5 г нитрита натрия для восстановления церия, с тем чтобы он не перешел в экстракт. К раствору прибавляют 10 г нитрата железа (III) и насыщают раствор нитратом аммония, подготавливая его к экстрагированию эфиром.

Раствор переводят в экстрактор непрерывного действия (см. рис. 1) и экстрагируют в течение 1 часа. По истечении 30 мин. прибавляют 5 мл азотной кислоты, насыщенной нитратом аммония, и продолжают экстрагирование еще 30 мин. Во время экстрагирования водный слой перемешивают через каждые 10 мин., подымая холодильник и перемещая трубку со стеклянным пористым фильтром вверх и вниз.

Водный и эфирный слои, содержащие уран, переносят из приемника экстрактора в стакан на 250 мл, выпаривают эфир на водяной бане, прибавляют 2—3 мл H_2SO_4 и упаривают раствор до появления паров SO_3 в закрытом стакане, содержащем несколько стеклянных бус. Стакан время от времени приводят в движение, чтобы избежать разбрызгивания раствора, когда объем его станет небольшим. После этого раствор охлаждают, крышку и стенки стакана промывают небольшим количеством воды, прибавляют 3 мл HNO_3 и 3 мл $HClO_4$ и вновь выпаривают раствор до появления паров SO_3 . Раствор охлаждают, стенки стакана и крышку снова промывают водой, кислоту нейтрализуют $NaOH$ (1:1) и прибавляют около 1 г Na_2O_2 . По образовавшейся окраске определяют, каким должен быть окончательный объем раствора (обычно от 50 до 100 мл), прибавляют $NaOH$ (1:1) в количестве 5% от окончательного объема и доводят раствор до этого объема водой. Раствор фильтруют через двойной бумажный фильтр в сухую колбу и измеряют пропускание раствора на спектрофотометре соответствующего типа при 425 мкм в цилиндрических кюветах длиной 1,8 см.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кац Д. и Рабинович Е., Химия урана, Издательский центр, М., 1954.
2. Furman N. H., Schoonover I. C., J. Am. Chem. Soc., 53, 2561 (1931).
3. Gregor O. H., Underwood W. F., Sutton J. B., Apple R. S., Report CN-1855, July 31, 1944.
4. Malm J. G., Bartell L. S., Ader M., Thompson R. C., Jr., Report CN-2432, Dec. 1, 1944, p. 3.
5. Peterson D. W., Report CC-1061, Oct., 1943.
6. Fisher R. W., Powell J., Warf J. C., Report CC-1194, Dec., 1943.
7. Warf J. C., Banks C. V., Report CC-2942, July 18, 1945, p. 1.
8. Safranski L. W., Straetz R. P., Spence R. W., Report CC-934, Sept. 11, 1943, p. 3.
9. Feibig J. G., Report CC-1504, June, 1944.
10. Warf J. C., Report CC-1194, Dec. 9, 1943, p. 9.
11. Zimmermann C., Chem. Ber., 15, 847 (1882).
12. Fisher R. W., Report CC-1057, Nov. 6, 1943, p. 2.
13. Fisher R. W., Report CC-1091, Jan. 7, 1944, p. 8.

14. Safranski L. W., Report CC-1047, Nov. 6, 1943, p. 6.
15. Fryxell R. E., Report CC-1448, March 1, 1944, p. 7.
16. Raynaud A., C. r., 153, 1480 (1911).
17. Colani A., C. r., 155, 1249 (1912).
18. Kraus C. A., Report CC-1717, June, 1944, p. 22.
19. Warf J. C., Cline W. D., Report CC-2723, June 30, 1945.
20. Bricker C. E., Furman N. H., Report A-1078, April 3, 1945.
21. Tevebaugh A., Report CC-682, May 15, 1943, p. 1.
22. Cunningham T. R., Report A-1016, Oct. 31, 1943.
23. Rodden C. J., Williams J. P., Barnard R. L., Separation and Preparation of Samples for Spectrographic Analysis of Uranium Compounds, National Bureau of Standards, A. C. M. P. Collected Papers, No. 43.
24. Anonsen S. H., French C. L., The Use of Aluminium Chloride in the Determination of the Total Uranium Content of Uranium Tetrafluoride, M. C. W., A. C. M. P. Collected Papers, No. 34.
25. Price T. D., Huffman E. H., Report Chem. S-208, Oct. 4, 1943.
26. Mundy R. J., Report A-1022, Dec., 1943.
27. Pisani F., C. r., 52, 106 (1861).
28. Wilder C. D., Report Chem., S-313, Aug., 1943.
29. Hedvall J., Z. anorg. Chem., 146, 225 (1925).
30. Tishkoff G. H., Report M-1810, Nov., 1945.
31. Ballard A. E., Report Chem., S-503, June, 1943.
32. Burford W. B., III, Report M-2133, Aug., 1945.
33. Patera A., Z. anal. Chem., 5, 228 (1866).
34. Brintzinger H., Jahn F., Z. anorg. Chem., 235, 242 (1938).
35. Brinton P. H., Ellestad R. B., J. Am. Chem. Soc., 45, 395 (1923).
36. Bane R. W., Report CC-3336, Dec., 1945.
37. Pascal P., Bull. soc. chim., 13, 1089 (1913).
38. Pascal P., C. r., 157, 932 (1913).
39. Rosenheim A., Z. anorg. Chem., 153, 126 (1926).
40. Furman N. H., Chorney W., Report A-1056, Sept., 1944.
41. Gates J. W., Jr., Young H. A., Report CD-445, June, 1944.
42. Ware E., Report AM-1633, Feb., 1945.
43. Ware E., Report AM-1769, Aug., 1945.
44. Neville O. K., Report CC-2604, 1945.
45. International Commission, «Tables of Reagents for Inorganic Analysis», Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig, 1938.
46. Greenspan J., Schuler M. J., Carlson A. S., Report D-10, April 1, 1946.
47. Voegtlin C., Hodge H. C., Editors, Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds, National Nuclear Energy Series, Division VI, Vol. 1, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
48. Hauser O., Z. anal. Chem., 47, 677 (1908).
49. Andrews L. W., Proc. Iowa Acad. Sci., 32, 299 (1925).

50. Itzig H., Chem. Ber., **34**, 3822 (1901).
51. Weinland R., Hager K., Z. anorg. Chem., **160**, 193 (1927).
52. Cannari G., Fernandes L., Gazz. chim. ital., **54**, 770 (1924).
53. Haddock L. A., Report BR-66 (B-109), Nov. **3**, 1942.
54. Priest H. F., Priest G. L., Report A-746, June, 1943.
55. Fernandes L., Atti acad. Lincei, **6**, 102 (1927).
56. Das-Gupta P. N., J. Indian Chem. Soc., **6**, 763 (1929).
57. Fernandes L., Gazz. chim. ital., **53**, 514 (1923).
58. Short H. G., Report BR-473, Aug., 1944.
59. Fernandes L., Gazz. chim. ital., **58**, 424 (1925).
60. Siemssen J. A., Chem. Ztg., **36**, 353 (1912).
- 60a. Haddock L. A., Thesis, London University, 1934.
61. Cruikshank A. J., Fitch F. T., Russell D. S., Report MX-182, Oct., 1945.
62. Gilman H., Bindschadler E., Jones R., Yale H., Report CCA-204.
63. Schlesinger H. I., Brown H. C., Report A-1221, July, 1943.
64. Rosenheim A., Kelmy M., Z. anorg. Chem., **206**, 31 (1932).
65. Hecht F., Krafft-Ebing H., Z. anal. Chem., **106**, 321 (1936).
66. Treadwell W. D., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **11**, 405 (1928).
67. Mazzucchelli A., Perret U., Atti acad. Lincei, **22II**, 445 (1913).
68. Allen M. B., Report Chem S-227, Nov. 17, 1943.
69. Rosenheim A., Raibmann B., Schendel G., Z. anorg. Chem., **196**, 160 (1931).
70. Dixon J. S., Report CK-1763, July, 1944.
71. Smales A. A., Wilson H. N., Report BR-150, Feb. 22, 1943.
72. Meyer R. J., Pietsch E., Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Uran und Isotope, Systemnummer 55, Verlag Chemie G. M. B. H., Berlin, 1936.
73. Davis C. W., Analytical Methods for Certain Metals, Uranium, U. S. Bur. Mines Bull., **212**, 1923.
74. Peligot E., Ann. chim. phys., **5**, 1 (1842).
75. Lundell G. E. F., Knowles H. B., J. Am. Chem. Soc., **47**, 2637 (1925).
76. Lundell G. E. F., Hoffman J. I., Outlines of Methods of Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1938.
77. Ostroumov E. A., Z. anal. Chem., **106**, 244 (1936).
78. Остроумов Э. А., Заводская лаборатория, **6**, 16 (1937).
79. Кауфман Л. Е., Заводская лаборатория, **9**, № 2, 228 (1940).
80. Ray P., Z. anal. Chem., **86**, 13 (1931).
81. Price T. D., Whitesall V. M., Ballard A. E., Report CD-S-516, June 12, 1944.
82. Larson C. E., Report Chem S-148, June 1, 1943.
83. Fairley T., Chem. News, **62**, 227 (1890).
84. Grieger P. F., Christopherson E. W., Mogg D. W., Gates J. W., Jr., Report CD-4033, June 9, 1945.

85. Grieger P. F., Oringer P. F., Gates J. W., Jr., Report CD-4016, April 19, 1945.
86. Mogg D. W., Grieger P. F., Gates J. W., Jr., Report C-1.375.3, Aug. 7, 1945.
87. Oringer R., Gregory W. A., Pomeroy J. H., Grieger P. F., Gates J. W., Jr., Report C-1.375.4, Aug. 13, 1945.
88. Larson C. E., Report Chem S-302, June 12, 1943.
89. Brigham H. R., Ballard A. E., Report Chem S-531, Aug. 13, 1943.
90. Potratz H. A., Martens R. I., Report CC-1706, Feb. 29, 1944, p. 57.
91. Schwarz R., *Helv. Chim. Acta*, **3**, 330 (1920).
92. Остроумов Э. А., Бромштейн Р. И., Заводская лаборатория, **8**, 558 (1939).
93. Хлопин В. Г., Герлинг Е. К., *ЖОХ*, **6**, 1701 (1936).
94. Кауфман Л., *ДАН СССР*, **27**, 807 (1940).
95. Pisani F., *C. r.*, **52**, 72 (1861).
96. Ledoux and Company, Report A-2912, Vol. I, Jan., 1946, p. 81.
97. Kraft J., *C. r.*, **206**, 57 (1938).
98. Rice A. C., A New Method for the Gravimetric Determination of Uranium, Thesis, Columbia University, New York, 1928.
99. Schoeller W. R., Webb H. W., *Analyst*, **61**, 235 (1936).
100. Britton H. T. S., Young A. E., *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2467.
101. Harris W. E., The Polarography of Uranium, Thesis, University of Minnesota, May, 1944.
102. Borntrager H., *Z. anal. Chem.*, **37**, 436 (1898).
103. Andrews L. J., Lord E. J., Gates J. W., Jr., Report CD-497, Jan., 1945.
104. Haidlen J., Fresenius R., *Ann.*, **43**, 135 (1842).
105. Kohn M., *Z. anorg. Chem.*, **50**, 315 (1906).
106. Prescott C. H., Report XL-4.9.801, Oct. 2, 1944.
107. Hendrickson A. V., Grove J. H., Dunn R. W., Report Chem S-200, Sept. 21, 1943.
108. Dehaan A., Jr., Report Chem S-335, Sept. 6, 1943.
109. Report CD-3801, April 14, 1945.
110. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1929.
111. Holladay J. A., Cunningham T. R., *Trans. Electrochem. Soc.*, **43**, 329 (1923).
112. Auger V., *C. r.*, **170**, 995 (1920).
113. Furman N. H., Mason W. B., Pekola J. S., The Use of Cupferron in the Estimation of Uranium, Princeton, A. C. M. P. Collected Papers, No. 49, April, 1946.
114. Kinderman E. M., Tolbert B. M., Zebroski E., Huffman E. H., Report RL-4.6.293, Sept. 30, 1944.
115. Fleischer M., Foster M. D., Grimaldi F. S., Stevens R. E., Report A-2912, Vol. I, Jan. 1946, p. 9.
116. Kinderman E. M., Tolbert B. M., Huffman E. H., Report RL-4.8.41, Oct. 16, 1944.
117. Das-Gupta P. N., *J. Indian chem. Soc.*, **6**, 777 (1929).
118. Schoeller W. R., Webb H. W., *Analyst*, **61**, 585 (1936).

119. Кауфман Л. Е., Заводская лаборатория, 9, № 1, 106 (1940).
120. Hecht F., Reich-Rohrwig W., Monatsh., 53(4), 596 (1929).
121. Frere F. J., J. Am. Chem. Soc., 55, 4362 (1933).
122. Hidehiro Goto, Sci. Rep. Tôhoku Univ., First Ser., 26, 391 (1937).
123. Grove J. H., Trollman E. J., Lerner R. S., Report RL-4.8.45, March 29, 1945.
124. Berg R., J. makromol. Chem., 115, 178 (1927).
125. Cottelain E., Ann. pharm. franc., 11, 484 (1930).
126. Lundell G. E. F., Knowles H. B., J. Res. nat. Bur. Stand., 3, 91 (1929).
127. Ray P., Bose M. K., Z. anal. Chem., 95, 400 (1933).
128. Hovorka V., Vorisek J., Chem. listy, 34, 55 (1940).
129. Hovorka V., Vorisek J., Coll. Czech. chem. Comm., 11, 128 (1939).
130. Kiyosi Tanii, Hiraku Hosimiya, Tadasi Ikeda, J. Chem. Soc. Japan, 61, 269 (1940).
131. Southern H. K., Report BR-341, Nov., 1943.
132. Willard H. H., Diehl H., Advanced Quantitative Analysis, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1943.
133. Rice A. C., Fogg H. C., James C., J. Am. Chem. Soc., 48, 895 (1926).
134. Алимарин И. П., Фрид Б. И., Mikrochemie, 23, 17 (1937).
135. Pfeiffer P., Hesse T., Pfitzner H., Scholl W., Thielert H., J. makromol. Chem., 149, 217 (1937).
136. Окас А., Chem. Obzor, 14, 203 (1939).
137. Lemaire P., Un-pharm., 20, 433 (1908).
138. Fleck H. R., Analyst, 62, 378 (1937).
139. Freeman D. H., Lyons F., J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 74, 520 (1941).
140. Flagg J. F., Furman N. H., Anal. Chem., 12, 529 (1940).
141. Hovorka V., Sykora V., Coll. Czech. chem. Comm., 11, 70 (1939).
142. McBee E. T., Report M-2102, March 21, 1945.
143. Siemssen J. A., Chem. Ztg., 35, 139, 742 (1911).
144. Parri W., Giorn. farm. chim., 73, 207 (1924).
145. Malatesta Lamberto, Gazz. chim. ital., 69, 752 (1939).
146. Malatesta Lamberto, Gazz. chim. ital., 69, 408 (1939).
147. Stokes H. N., Cain J. R., J. Am. Chem. Soc., 29, 409, 443 (1907).
148. Greenleaf C. A., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 24, 337 (1941).
149. Rodden C. J., Scribner B. F., Report M-2300, March 21, 1945, p. 11.
150. Furman N. H., Report M-2302, April 30, 1945, p. 9.
151. Rodden C. J., Report M-2302, April 30, 1945, p. 7.
152. Orlemann E. F., Smales A. A., Report M-2302, April 30, 1945, p. 5.
153. Brandenberger E. G., Report A-1028, March 1—15, 1944, p. 2.
154. Furman N. H., Report M-2300, March 21, 1945, p. 14.

155. Orlemann E. F., Report CD-2244, March 26, 1945, p. 6.
156. Rodden C. J., Goldbeck C. G., Report A-2912, Vol. 1, Jan. 1946, p. 163.
157. Kraus C. A., Report BM-19, Oct. 19, 1944, p. 5.
158. Report M-2124, April 30, 1945, p. 2.
159. Report M-2126, May 30, 1945, p. 9.
160. Goran M., Armstrong G. M., Gates J. W., Jr., Report CD-4024, May 18, 1945.
161. Grieger P. F., Larson C. E., Report C-O.380.4, Feb. 20, 1946.
162. Stanley C. W., Adamson A. W., Leslie W. C., Boyd G. E., Report CN-2833, June 16, 1945.
163. Kraus C. A., Report A-2328, March 4, 1946.
164. Grady H. R., Goran M., Armstrong G. M., Gates J. W., Jr., Report CD-4007, March 7, 1945.
165. Price T. D., West L. E., Salminen W. M., Hendrickson A. V., Smellie R. H., Jr., Report CD-3801, Dec., 1945 p. 1—15.
166. Butler A. Q., St. Louis, Mo., 1946.
167. Huffman E. H., Report RL-4.7.600, Aug. 9, 1944, p. C-5.
168. Report CC-1706, Feb. 29, 1944, p. 65.
169. Trautmann W., *Angew. Chem.*, **24**, 61 (1911).
170. Schoeller W. R., Powell A. R., *The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements*, J. B. Lippincott Co., Philadelphia, 1940.
171. Barnard R. L., Rodden C. J., Report A-2912, Vol. II, Jan. 1946, p. 236.
172. Goldbeck C. G., Rodden C. J., *Colorimetric Determination of Uranium and its Application to Low Grade Ores*, N. B. S., A. C. M. P. Collected Papers, No. 38.
173. Wiberley S. E., Coleman C. F., Smales A. A., Report C-4.360.7, Sept. 19, 1945.
174. Becker A., Jannasch P., *Physik. Z.*, **12**, 1 (1915).
175. Hecht F., Donau J., *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Verlag Julius Springer, Wien, 1940.
176. Pierle C. A., *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 60 (1920).
177. Hillebrand W. F., *On the Occurrence of Nitrogen in Uraninite and on the Composition of Uraninite in General*, U. S. Geol. Survey Bull., **78**, 1891.
178. Hecht F., Grunwald A., *Mikrochemie*, **30**, 279 (1943).
179. Furman N. H., Herberling J. B., Report A-1068, Feb. 1, 1945.
180. Furman N. H., Mundy R. J., Morrison G. H., *The Distribution of Uranyl Nitrate from Aqueous Solutions to Diethyl Ether*, Princeton, A. C. M. P. Collected Papers, No. 50, May, 1946.
181. Meyer R. J., Pietsch E., *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Uran und Isotope*, Systemnummer 55, Verlag Chemie G. M. B. H., Berlin, 1936, p. 178.
182. Pardee A. B., Tolbert B. M., Report RL-4.8.46, March 31, 1945.

183. Report RL Drawing 2F5201, Oct. 26, 1944.
184. Orlemann E. F., Report C-4.360.1, July 14, 1945, p. 44.
185. Furman N. H., Mundy R. J., The Use of Ether Extraction for the Analytical Separation of Uranium, Princeton, A. C. M. P. Collected Papers, No. 59, May, 1946.
186. Fryxell R. E., Safranski L. W., Report CC-1551, April 1, 1944, p. 8.
187. Larson C. E., Milch A., Report C-0.355.1, Sept. 25, 1945.
188. Priest H. F., Agron P., Brown F. B., Priest G. L., Weinstock B., Conversion of Small Samples of Uranium Compounds to UF_6 for Isotopic Analysis by Means of the Mass Spectrometer, Columbia, A. C. M. P. Collected Papers, No. 70, June 1, 1942.
189. Clewett G. H., Hall J., Karp P. J., Moore C. G., White G., Report C-5.230.3, Dec. 6, 1945.
190. Larson C. E., Milch A., Report C-0.355.2, Sept. 25, 1945.
191. Johnston C. P., Milch A., Larson C. E., Report C-0.355.3, Sept. 29, 1945.
192. Calkins V. P., Clewett G. H., Report C-5.355.1, July 16, 1945.
193. Smith F., Report CD-4101, 16, 1945.
194. Boulger E. W., Calkins V. P., Grandy K. L., Johnson C. P., Larson C. E., Milch A., Report C-0.320.4, Nov. 9, 1945.
195. Smith E. F., Electro-Analysis, 6th ed., The Blakiston Co., Philadelphia, 1918.
196. Bricker C. E., Furman N. H., McDuffie B., A Method for the Determination of Traces of Metals, Princeton, A. C. M. P. Collected Papers, No. 47, May, 1946.
197. Smith E. F., Chem. Ber., 13, 751 (1880).
198. Smith E. F., Wallace D. L., J. Am. Chem. Soc., 20, 279 (1898).
199. Kollock L. G., Smith E. F., J. Am. Chem. Soc., 23, 607 (1901).
200. Heal H. G., Report MC-95, Oct. 20, 1944.
201. Cook O. A., Report CN-601, April 15, 1943, p. B-15.
202. Kern E. F., J. Am. Chem. Soc., 23, 685 (1901).
203. Coomans R., Ing. chim., 10, 213 (1926).
204. Heberling J. B., Furman N. H., Report A-1040, Sec. 2F, June 6, 1944.
205. Flatt R., Sommers F., Helv. Chim. Acta, 25, 684 (1942).
206. Tomicek O., Rec. trav. chim., 43, 798, 808 (1924).
207. Хлопин В. Г., Кауфман Л. Е., ЖПХ, 2, 91 ((1928).
208. Myers L., Jr., Report CC-981, Sept. 8, 1943.
209. Rose H., Handbuch der analytischen Chemie, 6th ed., J. A. Barth, Leipzig, 1871.
210. Leconte, Un. pharm., 9, 361 (1853).
211. Blitz W., Mueller H., Z. anorg. Chem., 163, 257 (1927).
212. Tanford C., Larson C. E., Report C-3.385.3, Aug. 17, 1945.
213. Anonsen S. H., Bragdon R. W., French C. L.,

- Martin G. L., A Comparison of the Gravimetric and Volumetric Determination of Free UO_2 in Uranium Dioxide, M. C. W., A. C. M. P. Collected Papers, No. 24, May, 1946.
214. Meyer R. J., Pietsch E., Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Uran und Isotope, p. 104, Systemnummer 55, Verlag Chemie, G. M. B. H., Berlin, 1936.
215. Price T. D., Jeung N., Report Chem S-198, Aug. 24, 1943.
216. Dunn R., Grove J., Hendrickson A. V., Price T. D., Report Chem S-237, Jan. 4, 1944.
217. Larson C. E., Report Chem S-147, June 1, 1943.
218. Wexler S., Report CC-464, Feb. 13, 1943.
219. Johnston W. H., Larson Q. V., Report CC-342, Nov. 15, 1942, p. 25.
220. Martens R. I., Report CC-523, March 15, 1943, p. B-8.
221. King E. J., Clark H. M., Brownell H. R., Grunewald A. L., Robles E. G., Report A-1042, May, 1944.
222. Goldschmidt B. L., Heal H. G., Morgan F., Wilkinson G., Report MC-9, July 14, 1943.
223. Potratz H. A., Martens R. I., Report CC-298, Oct. 15, 1942.
224. Martens R. I., Report CC-298, Oct. 15, 1943, p. 4.
225. Larson C. E., Jeung N., Report Chem S-184, July 28, 1943.
226. Larson C. E., Report RL-4.6.162, June 9, 1943.
227. Brown K. B., Swanson D. H., Wagner E. L., Miller A. J., Report CD-4103, March 6, 1945.
228. Miller A. J., Grieger P. F., Pitt B. M., Oringer R. G., Report CD-486, Dec. 8, 1944.
229. Larson C. E., Jeung H., Report Chem S-124, May 6, 1943.
230. Larson C. E., Report Chem S-143, May 24, 1943.
231. Allen M. B., Report Chem S-223, Oct. 26, 1943.
232. Price T. D., Hendrickson A. V., Report Chem S-241, Jan. 22, 1943.
233. Lafferty R. H., Jr., Winget R., Jr., Report D-23, April 1, 1946.
234. Noyce W. K., Report CC-2942, July 18, 1945, p. 3.
235. Kunin R., Mayer S., Report A-3801, Aug. 15, 1945, p. 25.
236. Pepkowitz L. P., Report LADC-217, Dec. 3, 1945.
237. Korach M., Nessle G., Casto C. C., Orlemann E. F., Report C-4.360.1, July 14, 1945, p. 9.
238. Johnston W. H., Jackson M. E., Reynard J. W., Kirk P. L., Report CN-1791 (A-2621), June 1, 1944, p. 3.
239. Casto C. C., Nessle C., Korach M., Orlemann E. F., Report CD-2244, March 26, 1945, p. 22.
240. Casto C. C., Korach M., Nessle G., Orlemann E. F., Report CD-2253, April 26, 1945, pp. 12, 21.
241. Kwiatkowski S., Owens J., Friess S., Grimes W. R., Casto C. C., Report C-4.100.21, Oct. 6, 1945, p. 14.
242. Kwiatkowski S., Owens J., Friess S., Grimes W. R., Casto C. C., Report C-4.100.22, Nov. 3, 1945, p. 13.
243. McBride R. S., J. Am. Chem. Soc., **34**, 393 (1912).

244. Bragdon R. W., French C. L., Report A-2941, Nov. 10, 1944.
245. Courtois G., Bull. soc. chim., **33**, 1761 (1923).
246. Richmond M. S., Rodden C. J., Report CJR-RM No. 684, Jan. 18, 1946.
247. Heberling J. B., Furman N. H., communication to C. E. Winters, Oct. 5, 1945.
248. Furman N. H., communication to L. G. Bassett, Sept. 18, 1945, p. 4.
249. Richmond M. S., Rodden C. J., Report CJR-RM No. 639, Oct. 17, 1945.
250. Hull D. E., Hurd F. W., Cohen B., McAuliffe C., Report M-117, Aug. 19, 1943, p. 7.
251. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. В., Количественный анализ, Госхимиздат, М., 1941.
252. Lundell G. E. F., Knowles H. B., Ind. Eng. Chem., **16**, 723 (1924).
253. McCoy H. N., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1577 (1936).
254. Grimaldi F. S., Report A-2913 (Special), March 18, 1946.
255. Nakazono T., J. Chem. Soc. Japan, **42**, 761 (1921).
256. Mason W. B., Pekola J. S., Furman N. H., Report A-1061, Nov. 17, 1944.
257. Casto C. C., Korach M., Nessler G., Orlemann E. F., Report CD-2228, Feb. 26, 1945, pp. 2, 15.
258. Casto C. C., Nessler G., Korach M., Orlemann E. F., Report CD-2270, May 26, 1945, p. 6.
259. Birnbaum N., Edmonds S. M., Anal. Chem., **12**, 155 (1940).
260. Beans H. T., Edmonds S. M., Birnbaum N., Report A-147, April 13, 1942.
261. Best R. J., MacInnes D. A., Longsworth L. G., Report A-378, Nov., 1942.
262. Fryling C. F., Tooley, J. Am. Chem. Soc., **58**, 826 (1936).
263. Hendrickson J., Pascual N. L., Report Chem S-130, May 1943.
264. Wilder C. D., Report S-45, March, 1943.
265. Huffman E. H., Report RL-4.7.600, Aug., 1944, pp. C-1-4.
266. Huffman E. H., Report XL-4.9.803, Sec. 8, Part 8.2, Feb., 1945.
267. Pascual N. L., Report RL-4.6.220, Oct. 12, 1943.
268. Pascual N. L., Reiber H. G., Report Chem S-222, Oct. 26, 1943.
269. Pascual N. L., Reiber H. G., Report Chem S-221, Oct. 26, 1943.
270. Huffman E. H., Pascual J., Report B-25 (RL-3.6.25), Feb. 23, 1944.
271. Gates J. W., Jr., Susano C. D., Pitt R. A., Young H. A., Report CD-470, Sept. 18, 1944.
272. Gates J. W., Jr., Andrews L. J., Schaap W. B., Report CD-487, Dec. 13, 1944.
273. Walden G. H., Jr., Hammett L. P., Edmonds S. M., J. Am. Chem. Soc., **56**, 350 (1934).

274. Gantz E. S., Hunt H., Mellon M. C., Report A-2701, Oct. 2, 1945, p. 5.
275. Huffman E. H., *Anal. Chem.*, **18**, 278 (1946).
276. Korach M., Nessel G., Sinclair E. E., Casto C. C., Orlemann E. F., Report C-4.100.20, Sept. 8, 1945, p. 2.
277. Korach M., Nessel G., Sinclair E. E., Casto C. C., Report C-4.100.21, Oct. 6, 1945, p. 2.
278. Martens J. H., Winters C. E., Report M-2315, Jan. 9, 1946.
279. Kobic O., *Chem. listy*, **19**, 1 (1925).
280. Someya K., *Z. anorg. Chem.*, **145**, 168 (1925).
281. Treadwell W. D., Luthy M., Rheiner A. R., *Helv. Chim. Acta*, **4**, 551 (1921).
282. Treadwell W. D., *Helv. Chim. Acta*, **5**, 732 (1922).
283. Chen G., *J. Lab. Clin. Med.*, **21**, 1198 (1936).
284. Naotsuna Kano, *J. Chem. Soc. Japan*, **43**, 333 (1922).
285. Suetaro Kikuchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **43**, 544 (1922).
286. Naotsuna Kano, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, **16**, 701 (1927).
287. Suetaro Kikuchi, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, **16**, 707 (1927).
288. Someya K., *Z. anorg. Chem.*, **152**, 368 (1926).
289. Caley E. R., Rogers L. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2202 (1946).
290. Scagliarini G., Pratesi P., *Ann. chim. applicata*, **19**, 85, 1929.
291. Campbell E. D., Griffin C. E., *Ind. Eng. Chem.*, **1**, 661 (1909).
292. Griffin C. E., *Eng. Mining J.*, **37**, 247 (1912).
293. Jander G., Reeh K., *Z. anorg. Chem.*, **129**, 293 (1923).
294. J. Aloy Auber, *Bull. soc. chim.*, **1** (4), 569 (1907).
295. Auger V., *C. r.*, **155**, 647 (1912).
296. Newton H. D., Hughes J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1711 (1915).
297. Steur H., *Z. anal. Chem.*, **118**, 386 (1940).
298. McCoy H. N., Bunzel H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **31**, 367 (1909).
299. Nichols A. R., Jr., Report Chem S-268, June 13, 1944.
300. Nichols A. R., Jr., Report RL-4.6.930, Aug. 25, 1945.
301. Orlemann E. F., Report CD-2220, Dec. 26, 1944, p. 10.
302. Miller H. W., Morgan H. W., Givens H. C., Duane J. J., Report A-1060, Sec. 2E, Oct. 31, 1944, p. 1.
303. Heaney R. J., Rodden C. J., Report A-2917, May, 1946.
304. Kolthoff L. M., Lingane J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1871 (1933).
305. Korach M., Nessel G., Casto C. C., Orlemann E. F., Report C-4.100.18, July 14, 1945, p. 2.
306. Korach M., Nessel G., Sinclair E. E., Casto C. C., Report C-4.100.19, Aug. 11, 1945, p. 2.
307. Smith G. F., *Cerate Oxidimetry*, G. Frederick Smith Chemical Company, Columbus, Ohio, 1942, p. 20.
308. Koch C. W., Report CC-3323, Oct. 30, 1945.
309. Butler A. Q., Report A-1015, Sec. 2A, Oct., 1943, p. 2.
310. Waters D. E., Report CC-1110 (A-1498), Dec. 14, 1943, p. 13.

311. Warf J. C., Report CC-2942, July 18, 1945, p. 4.
312. Furman N. H., Schoonover I. C., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1344 (1932); **53**, 2561 (1931).
313. Willard H. H., Young P., J. Am. Chem. Soc., **55**, 3260 (1933).
314. Pekola J. S., Furman N. H., Report A-1041, Sec. 2F, June 30, 1944.
315. Furman N. H., Report A-2939, April 20, 1946.
316. Chapman D. L., Duncan J. F., Report BR-508, Sept. 28, 1944.
317. U. S. Vanadium Research Laboratory, Report A-2912, Vol. I, Jan. 1946.
318. Sarver L. A., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **53**, 2902 (1931).
319. Price T. D., West L. E., Salminen W. M., Henrickson A. V., Smellie R. H., Jr., Eley N., Editors, Report CD-3801, April, 1945, pp. 1-45.
320. Kraus C. A., Report BT-10 (A-360), Oct., 1942, p. 3.
321. Tregoning J. J., Report A-2912, Vol. I, Jan. 1946, p. 2.
322. Treadwell F. P., Hall W. T., Analytical Chemistry, Vol. II, 9th English ed., p. 578, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1942.
323. Sarver L. A., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **53**, 2906 (1931).
324. Garman R. L., Droz M. E., Anal. Chem., **11**, 398 (1939).
325. Price T. D., West L. E., Salminen W. M., Henrickson A. V., Smellie R. H., Jr., Editors, Report CD-3801, April, 1945, pp. 1-53.
326. Price T. D., West L. E., Salminen W. M., Henrickson A. V., Smellie R. H., Jr., Editors, Report CD-3801, April, 1945, pp. 1-56.
327. Price T. D., West L. E., Salminen W. M., Henrickson A. V., Smellie R. H., Jr., Editors, Report CD-3801, April, 1945, pp. 1-71.
328. Orlemann E. F., Report CD-2213, Jan. 26, 1945, p. 20
329. Nessel G., Sinclair E. E., Casto C. C., Report C-4.100.23, Dec. 1, 1945, p. 3.
330. Kwiatkowski S., Owens J., Grimes W. R., Orlemann E. F., Report C-4.100.20, Sept. 8, 1945, p. 16.
331. Kwiatkowski S., Owens J., Friess S., Grimes W. R., Casto C. C., Report C-4.100.23, Dec. 1, 1945, p. 10.
332. Casto C. C., Report CD-2242, March 27, 1945.
333. Chorney W., Furman N. H., Report A-1076, Sec. 1, March 31, 1945.
334. Stone H. W., Beeson C., Anal. Chem., **8**, 188 (1936).
335. Serfass E. J., Anal. Chem., **12**, 536 (1940).
336. Пенман Б. П., Лаб. практ., **16**, № 1, 27 (1941).
337. Mellor J. W., Thompson H. V., Quantitative Analysis, 2nd ed., Charles Griffin & Co., Ltd., London, 1948.
338. Sutton F., Mitchell A. D., Volumetric Analysis, pp. 311ff., A. and J. Churchill, Ltd., London, 1935.

339. Oka Yosinaga, Bull. Tokyo Univ. Eng., 8, 21 (1939).
340. Kunin R., Report A-3254, May 8, 1945.
341. Powell J., Newton A., Report CC-1778, July 10, 1944, p. 8.
342. Kunin R., Mayer S., Report A-3801, Aug. 15, 1945, p. 32.
343. Flagg J. F., Lobene R., Report M-1768, Sept., 1945.
344. Scott T. R., Dixon P., Analyst, 70, 462 (1945).
345. Gropp C., Nichols A. R., Jr., Report RL-4.6.927, Aug. 22, 1945.
346. Andrews L. J., Schaap W. B., Gates J. W., Jr., Report CD-4003, Feb. 17, 1945.
347. Cassidy H. G., Report A-337, Nov. 2, 1942.
348. Allen M. B., Report RL-4.6.286, Aug. 29, 1944.
349. Andrews L. J., Schaap W. B., Gates J. W., Jr., Report CD-4014, April, 1945.
350. Waters D. E., Report CC-1110, Dec. 14, 1943, p. 13.
351. Price T. D., Ernsberger F. M., Ballard A. E., Report CD-BS-518, July 28, 1944.
352. Eberle A. R., Rodden C. J., Report A-1018, Sec. 2C, Nov. 1943.
353. Davidson P. H., Reynolds F. L., Report RL-4.6.236, Dec. 28, 1943.
354. Rosenheim A., Daehr H., Z. anorg. Chem., 181, 177 (1929).
355. Hackl O., Z. anal. Chem., 119, 321 (1940).
356. Rodden C. J., Report A-1060, Oct. 1944.
357. Goldbeck C. G., Petretic G. J., Minthorn M. L., Rodden C. J., Report A-1074, Jan., 1945.
358. Ingram W. W., Report A-1060, Sec. 2F, Oct., 1944.
359. Yellin H., Jones A. G., Orlemann E. F., Report CD-2244, March 29, 1945, p. 16.
360. McBee E. T., Welch Z. D., Report M-2103, March, 1945, pp. 16—17.
361. Canadian Bureau of Mines, «The Spectrophotometric Determination of Uranium», Jan., 1946.
362. Baker R., Colorado Area Progress Report, Nov. 22, 1944.
363. Fleischer M., Foster M. D., Grimaldi F. S., Stevens R. E., Report A-1064, Jan. 1, 1945.
364. Weaver B. S., Wick L. B., Woodard R. W., Gates J. W., Jr., Report CD-4020, April 24, 1945.
365. Greenspan J., Carlson A. S., Julian E. C., Schuller M. J., Report XAC-S-1340, May 11, 1945.
366. Coleman C. F., Grotta H., Wiberley S. E., Smales A. A., Orlemann E. F., Report CD-2270, May 26, 1945, p. 15.
367. Coleman C. F., Smales A. A., Wiberley S. E., Orlemann E. F., Report C-4.360.1, July 14, 1945, p. 27.
368. Stewart G. M., Widman J. A., Gates J. W., Jr., Report CD-4019, April 20, 1945.
369. Smales A. A., Report BR-526, Nov. 7, 1944.
370. Coleman C. F., Smales A. A., Wiberley S. E., Orlemann E. F., Report C-4.360.1, July 14, 1945, p. 30.

371. Coleman C. F., Wiberley S. E., Orlemann E. F., Report C-4.100.20, Sept. 8, 1945.
372. Rider B. F., John C. V. St., Mellon M. G., Report A-2708, March, 1946.
373. Arnold E. A., Pray A. R., Anal. Chem., **15**, 294 (1943).
374. Goldbeck C. G., Rodden C. J., Report A-2912, Vol. I, Jan., 1946, p. 6.
375. Fleischer M., Foster M. D., Grimaldi F. S., Stevens R. E., Report A-2912, Vol. I, Jan., 1946, p. 18.
376. Goldbeck C. G., Rodden C. J., Report A-2912, Vol. I, Jan., 1946, p. 163.
377. Smales A. A., Report BR-292, Sept. 7, 1943.
378. Cohenour L. B., Weil C. S., Stokinger H. E., Report M-1569, Jan. 15, 1944.
379. Tissier A., Bernard H., C. r. soc. biol., **99**, 1144 (1928).
380. Muntz J. A., Report MUC-JIW-599.
381. Lafferty R. H., Jr., McCormick T. J., Myers H., Report XAC-S-1348, April, 1946.
382. Templeton D. H., Report CC-3396, Jan. 4, 1946.
383. Currah J. E., Beamish F. E., Report MX-149, June 6, 1945.
384. Nelson C. M., Hume D. N., Report MonC-28, Nov. 9, 1945.
385. Skey W., Chem. News, **15**, 201 (1857).
386. Mellan I., Organic Reagents in Inorganic Analysis, The Blakiston Company, Philadelphia, 1941.
387. Joe J. H., Sarver L. A., Organic Analytical Reagents, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1941.
388. International Committee, «Tables of Reagents for Inorganic Analysis», Akademische Verlagsgesellschaft, M. B. H., Leipzig, 1938.
389. Grimes W. R., Smith G. G., Smales A. A., Orlemann E. F., Report CD-2253, April 26, 1945, p. 26.
390. Research Staff of Hopkin and Williams, Ltd., Organic Reagents for Metals, Hopkin and Williams, Ltd., London, 1943, p. 15.
391. Mason W. B., Furman N. H., Report A-1057, Sec. 2E, Sept. 30, 1944, p. 7.
392. Сендэл Е. Б., Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 1949.
393. Priest H. L., Priest G. L., Report A-746, June 30, 1943.
394. Grimes W. R., Smales A. A., Smith G. G., Orlemann E. F., Report CD-2244, March 26, 1945, p. 5.
- 394a. Greenspan J., Schuler M. J., Carlson A. S., Report XAC-S-1337, April 1, 1946.
395. Grimes W. R., Rothenberger C. D., Smales A. A., Orlemann E. F., Report CD-2270, May 26, 1945, p. 31ff.
396. Grimes W. R., Smales A. A., Orlemann E. F., Report C-4.360.11, Aug. 11, 1945, p. 29.
397. Rothenberger C. D., Report C-4.100.29, May, 1946, p. 5.
398. Rothenberger C. D., Report C-4.100.34, Oct., 1946.
399. Rothenberger C. D., Report C-4.100.28, April, 1946, p. 6.
400. Grimes W. R., Smales A. A., Orlemann E. F., Report C-4.360.1, July 24, 1945, p. 31.
401. Jones A. G., Orlemann E. F., Report C-4.360.9, Sept. 7, 1945.

402. Rothenberger C. D., Grimes W. R., Sinclair E. E., Casto C. C., Report C-4.100.21, Oct. 6, 1945, p. 7.
403. Wiberley S., Coleman C., Korach M., Sinclair E. E., Casto C. C., Report C-4.100.22, Nov. 3, 1945.
404. Korach M., Sinclair E. E., Casto C. C., Report C-4.100.23, Dec. 1, 1945.
405. Parri W., Giorn. farm. chim., 73, 177 (1924).
406. Nessel G. J., Report H-4.100.38, Jan., 1947.
407. Hubbard B., Report CC-2134, Sept. 15, 1944.
408. Smales A. A., Report BR-412, April 17, 1944.
409. Grimes W. R., Smales A. A., Smith E. G., Orlemann E. F., Report CD-2213, Jan., 1945, p. 25.
410. Orlemann E. F., Report CD-2228, Feb. 26, 1945, p. 4.
411. Greenspan J., Schuler M. J., Goldenberg H., Taub D., Carlson A. S., Report D-12, April 1, 1946.
412. Hammond C. W., Richards R. W., Moran J. N., Report CN-2008, Aug. 15, 1944, p. 12.
413. Gruen D. M., Widmer J. A., Gates J. W., Jr., Report CD-4009, March 19, 1945.
414. Kennedy J. W., Segre E., Report CC-49, April 20, 1942.
415. Roth J., Smales A. A., Orlemann E. F., Report CD-2228, Feb. 26, 1945, p. 39.
416. Roth J., Smales A. A., Orlemann E. F., Report CD-2244, March 26, 1945, p. 5.
417. Sayre E. V., Mitchell A. M., Report A-3205, Feb. 26, 1945.
418. Emmerie A., Acta brev. neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol., 4, 141 (1934).
419. Barash B., Rothenberger C. D., Grimes W. R., Casto C. C., Report C-4.100.23, Dec. 1, 1945, p. 4.
420. Barash B., Rothenberger C. D., Grimes W. R., Report C-4.100.22, Nov., 1945, p. 3.
- 420a. Haddock L. A., Thesis, London University, 1934.
421. Jones A. G., Report R/GC/1073, May 21, 1942.
422. Mueller A., Chem. Ztg., 43, 739 (1919).
423. Stokes G., Phil. Trans., 142, 517 (1852).
424. Becquerel E., Ann. chim. phys., 55, 86 (1859).
425. Nichols E. L., Slattery M. K., J. Optical Soc. Am., 12, 449, 1926.
426. Hernegger F., Karlik B., Sitzber. Akad. Wiss., Wien, Math. naturw. Klasse, Abt IIa, 144, 217 (1935).
427. Boaz H. E., Numerof P., Potratz H. A., Throckmorton W. H., Report LADC-170, Jan., 1946, p. 30.
428. Papish J., Hoag L. E., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 13, 726 (1927).
429. Evans A. W., Report BR-363, Dec., 1943.
430. Hodgson M. A. E., Report BR-571, Feb. 1945.
431. Bartlett T. W., Wiberley S. E., Coleman C. F., Casto C. C., Report C-4.100.23, Dec., 1945, p. 11.
432. Price G. R., Ferretti R. J., Schwartz S., Report CC-2985, June, 1945.

433. Kinderman E. M., Newton T. W., Report RL-4.6.935, Oct., 1945.
434. Feldman C., Williams W., Bartlett T. W., Grotta H., Coleman C. F., Smales A. A., Report C-4.360.2, July, 1945.
435. Bartlett T. W., Lasko W., Wiberley S. E., Coleman C. F., Orlemann E. F., Report C-4.100.19, Aug., 1945, p. 9.
436. Bartlett T. W., Colemann C. F., Casto C. C., Report C-4.100.21, Oct., 1945, p. 17.
437. Jones A. G., Hanson W. T., Jr., Report Chem S-563, Dec., 1944.
438. Zebroski E., Newton T., Report RL-4.6.269, July, 1944.
439. Dixon J. K., Grimes W. R., Report H-4.100.38, Jan., 1947, p. 2.
440. White C. E., Lowe C. S., Anal. Chem., **13**, 809 (1941).
441. Neuman W. F., Report M-1675, Paper No. 6, March, 1945.
442. Prescott C. H., Jr., Huffman E. H., Report RL-4.7.600, Aug., 1945, p. C-25.
443. Bartlett T. W., Coleman C. F., Smales A. A., Orlemann E. F., Report C-4.100.18, July, 1945, p. 4.
444. Zebroski E., Ripple F., Report RL-4.6.941, Feb. 13, 1946.
445. Neuman W. F., Report M-1720, June, 1945.
446. Van Wazer J. R., Reiss H., Young H. A., Report CD-444, July, 1944.
447. Coleman C. F., Smales A. A., Orlemann E. F., Report CD-2270, May, 1945, p. 48.
448. Coleman C. F., Report C-4.381.4, March, 1944.
449. Coleman C. F., Grimes W. R., Report C-4.100.30, June, 1946, p. 3.
450. Huffman E. H., Report XL-4.9.803, Feb., 1945, pp. 8.23.
451. Grotta H. M., Report CM-185-285, Feb., 1945.
452. Port Radium Laboratory, Report A-2912, Vol. I, Jan. 1946, p. 37.
453. Tregoning J. J., Report A-2912, Vol. I, Jan., 1946, p. 65.
454. Furman N. H., Report A-2912, Vol. I, Jan., 1946, p. 67.
455. Heaney R. J., Tregoning J. J., Report A-2917a, Jan. 17, 1947.
456. Melaven A. D., Anal. Chem., **2**, 180 (1930).
457. Furman N. H., Stanley E. L., Report CC-258, Sept. 15, 1942.
458. Gamble L., Kilner S. B., Report Chem S-194, Sept. 7, 1943.
459. Schaaf W. B., Andrews L. S., Gates J. W., Jr., Report CD-4002, Feb. 1, 1945.

ТОРИЙ

К. Родден и Дж. Уорф

В данной статье кратко изложена общая химия тория в аспекте аналитической химии этого элемента. Источники данных по торию перечислены в библиографии [1—7].

В общем, аналитическая химия тория менее сложна и не так полно разработана, как химия урана. Методы отделения тория описаны с должной полнотой; они включают осаждение, образование различных комплексов и возгонку. Описаны весовые, объемные и колориметрические методы определения.

І. ХИМИЯ ТОРИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Минералы, содержащие торий, найдены на всех континентах и больших островах, но, как правило, в совершенно незначительных месторождениях. Главный источник тория — монацит в довольно больших отложениях найден в Индии и Южной Америке. Монацит — тяжелый минерал, встречающийся в смеси с различными типами песка. Это темный минерал с радужным темнокрасным отблеском. Монацит представляет собой сложный фосфат тория и редкоземельных элементов, но содержит также переменные количества кремнийсодержащих соединений, железа, алюминия, магния и меньшие количества многих других элементов. Типичные образцы содержат около 4% тория. Двумя другими менее значительными источниками тория являются торит — силикат тория и торианит — окись тория, содержащая уран и редкоземельные элементы.

Существует несколько способов получения металлического тория, причем наиболее удовлетворительными являются следующие три метода. Небольшие количества сравнительно чистого металла можно получить путем термического разложения паров галоидной соли тория (например, ThF_4) на нагреваемых электрическим током нитях (например, вольфрамовых). Чешуйки довольно загрязненного пирофорного продукта получают при электролизе раствора фторида тория в расплавленном фториде калия. Торий можно получить также путем восстановления окиси тория ThO_2 металлическим кальцием; образующуюся окись кальция выщелачивают, а остающийся порошок тория сушат и спекают в компактный металл. Полученные таким методом образцы содержат 0,5—2,0% окиси тория.

Торий — серебристо-белый металл, на физические свойства которого сильно влияет степень загрязненности его окисью. Наиболее чистые образцы содержат несколько десятых процента окиси тория, которая может быть в виде твердого раствора в металле как таковая или в виде низшего окисла. Образцы с малым содержанием окиси на воздухе постепенно тускнеют, становятся серыми и, в конце концов, черными, в то время как образцы с высоким (1,5—2,0%) содержанием окиси, очевидно, устойчивы на воздухе и сохраняют свой серебристый блеск месяцами.

Содержание окиси оказывает влияние также на плотность металла, причем для различных образцов значение плотности колеблется от 11,4 до 11,7. То обстоятельство, что для точки плавления тория даются различные значения (большой частью порядка от 1800 до 1850°), вероятно, следует приписать неодинаковому содержанию окиси: чем оно выше, тем выше и точка плавления. Надежных данных о точке плавления пока еще нет, но, вероятно, она лежит в интервале 1650—1750°.

Твердость металлического тория также меняется в зависимости от содержания окиси: наиболее чистые образцы мягче (твердость по Роквеллу E около 65), они сходны с мягкой желтой латунью, образцы с большим содержанием окиси более тверды (твердость по Роквеллу E от 80 до 100) и приближаются по твердости к никелю.

Торий легко образует сплавы. Получено много его интерметаллических соединений. Металл лишь слегка растворим в ртути, но образует с ней, по крайней мере, одно интерметаллическое соединение.

На плотный металл вода действует слабо, но он легко превращается в окись перегретым паром при 850° . Металл не растворяется с достаточной скоростью в обычных (за исключением соляной) кислотах, но известны другие способы его растворения (см. раздел II). Нагретый на воздухе торий в стружках воспламеняется и интенсивно горит, испуская белый свет, но для полного превращения его в окись необходимо сжигание в муфеле при 1000° ; плотный металл при этом окисляется медленнее. Порошкообразный металл часто является пирофорным. Нагретый металл реагирует с хлором, бромом, сероводородом, азотом, водородом и с другими веществами.

Торий образует различные типы соединений, некоторые из них вкратце описаны ниже.

Торий реагирует с водородом при $450-500^{\circ}$, образуя низший гидрид ThH_2 и высший — $\text{ThH}_{3,75}$ или ThH_4 . Как и гидрид урана, гидрид тория служит исходным материалом для синтеза ряда других соединений. Гидриды тория реагируют с хлористым и бромистым водородом, сероводородом и т. д., образуя хлориды, бромиды, сульфиды и т. п. аналогично гидриду урана.

Обычным окислом тория является ThO_2 . Известны также перекиси, содержащие анионы. Двуокись получают путем прокаливании гидроокиси, нитрата, сульфата или солей органических кислот. Это белый порошок, свойства которого зависят от исходного материала и температуры получения. Из нитрата получается легкий объемистый порошок, из сульфата — более плотный продукт. Окись тория считается наиболее огнеупорной из известных веществ.

Гидроокись тория $\text{Th}(\text{OH})_4$ осаждается в виде белой желатинообразной массы при прибавлении щелочи или раствора аммиака к раствору соли тория. Она легко растворяется в кислотах, образуя соответствующие соли, и в растворах карбонатов щелочных металлов, образуя комплексные карбонаты. Вероятно, наиболее обычной солью является нитрат тория. Он образует несколько

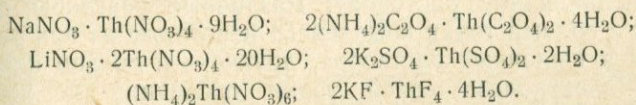
гидратов, содержащих до 12 молекул гидратной воды. Нитрат легко получается при растворении гидроокиси или карбоната тория в азотной кислоте.

Большое значение имеют фосфаты тория, применяемые для выделения тория из монацитового песка. Ортофосфат $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получается при осаждении фосфатом натрия, пиррофосфат $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — при действии пиррофосфата натрия. Фосфаты трудно растворимы в разбавленных кислотах.

Фторид тория осаждается в виде $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при прибавлении фтористоводородной кислоты к раствору соли тория. Хлориды и бромиды тория получаются в виде легко растворимых гидратов. Все галоидные соли полностью гидролизуются паром. Иодат тория не растворим в сильных кислотах и используется при отделении тория от редких земель, поскольку иодаты редкоземельных металлов растворимы.

Оксалат тория $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ осаждается из кислого раствора; он растворим в карбонате и оксалате аммония.

Одной из наиболее характерных особенностей тория является его способность давать двойные соли, например:



Другими важными соединениями тория являются ацетаты, соли ряда органических кислот, основной карбонат $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ферроцианид тория.

Химия растворов тория очень сходна с химией растворов других четырехвалентных катионов, а именно урана (IV) и церия (IV), но отличается от них тем, что торий имеет только одно валентное состояние.

Торий образует большое число разнообразных комплексных соединений, причем его координационное число обычно 6 или 8. Упомянутые выше двойные соли (K_2ThF_6 , $(\text{NH}_4)_4\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ и т. п.) можно отнести к этой категории. Циклические (внутренние) комплексные соединения образуют карбонаты, оксалаты, тартраты, цитраты, салицилаты, купферрон, *o*-оксихинолин и другие

органические соединения, причем некоторые из них широко применяются в аналитической химии тория.

Спектр тория по сложности близок к спектру урана, однако спектральный анализ примесей в нем может дать удовлетворительные результаты, если применить методику отгонки с носителем, которая обычно применяется для урана, и использовать окись тория в качестве трудно-летучей основы.

В противоположность урану, соединения тория в перле из расплавленного фторида натрия под действием ультрафиолетовых лучей дают лишь слабую желтую флюоресценцию. Ториевые производные некоторых красителей слабо флюоресцируют в умеренно кислых растворах.

Химия растворов тория является типичной для тяжелых металлов. Торий более электроположителен, чем большинство других металлов, и в этом отношении его можно сравнить с магнием. Бесцветность иона и единственное валентное состояние тория делают его анализ более трудным, чем определение урана. Соли тория стойки в водном растворе и слабо гидролизуются; рН 0,01 М раствора нитрата тория равен 3,6, и при этом значении рН начинает выделяться гидроокись тория (при подщелачивании раствора). Различные реактивы образуют с солями тория комплексы; некоторые из них устойчивы в щелочных растворах, другие — в сильно кислых. При электролизе солей тория последний не восстанавливается до металла.

II. МЕТОДЫ РАСТВОРЕНИЯ

Металлический торий быстро разрушается соляной кислотой (6—12 н.) с образованием хлорида тория. При такой обработке металлического тория, полученного обычным путем, остается серый нерастворимый остаток, который представляет собой окись тория, находившуюся первоначально в металле. Он серого цвета, так как содержит элементарный торий, и при продолжительном кипячении с соляной кислотой постепенно светлеет.

Разбавленная серная кислота слабо действует на торий. Азотная кислота, разбавленная и концентрированная, горячая и холодная пассивирует поверхность плот-

ного металла, и скорость растворения совершенно незначительна. Однако было найдено, что следы (0,01—0,03 М) ионов фтора оказывают чрезвычайно сильное каталитическое действие и вызывают быстрое растворение тория [8, 9]. Этот эффект наблюдается не только для металлического тория, но отмечен и при растворении окиси тория (и других окислов, например окиси церия) ториевых сплавов и вообще нерастворимых соединений тория. Остаток после обработки тория соляной кислотой может быть растворен при введении небольшого количества ионов фтора, но в этом случае эффект выражен менее заметно. Фтор может быть прибавлен в виде фтористоводородной кислоты или фторида натрия, но если применяется не платиновая, а стеклянная посуда, то во избежание травления фтор следует вводить в виде кремнефтористоводородной кислоты или соответствующих натриевых или аммонийных солей. Концентрация азотной кислоты должна быть 8—16 н.

При растворении стружек тория в больших количествах (100—500 г) их необходимо вводить постепенно, чтобы избежать выхода реакции из-под контроля.

Разбавленная хлорная кислота не действует на торий, горячая и концентрированная — очень слабо реагирует с компактным металлом, но обработка ею может стать опасной в случае образцов с большой поверхностью. При дымлении с фосфорной кислотой торий растворяется медленно, но полностью. Сплавление небольших навесок с кислым сульфатом калия дает возможность полностью перевести металл в раствор [10]. Торий можно окислить перегретым паром при 850—900° и затем растворить обычным способом [11].

Взаимодействие окиси тория с растворяющими реагентами зависит от ее предварительной термической обработки. Слабо прокаленная окись, нагревавшаяся не выше 550—600°, обычно легко растворяется в кислотах; окись, нагретая до более высоких температур, становится труднее растворимой. Горячая азотная кислота с концентрацией фторида приблизительно 0,03 М растворяет любую окись тория, однако образец, прокаленный при высокой температуре, требует более длительного растворения. Смеси соляной кислоты с фторидами мало эффективны

по отношению к сильно прокаленным продуктам. Сплавление окиси тория с кислым сульфатом натрия или пиро-сульфатом, либо с пирофосфатом натрия дает продукты, растворимые в воде или в кислотах. Фторид тория медленно растворяется в серной кислоте при нагревании с выделением паров, растворение в хлорной кислоте требует продолжительного нагревания. Он легко реагирует с комплексообразователями тория, например с оксалатами щелочных металлов и с фторкомплексообразователями, в частности с борной кислотой. Образцы, подвергшиеся спеканию или сплавлению, растворяются довольно медленно. Другой способ состоит в пирогидроллизе до окиси для удаления фтора [12] с последующим растворением обычными способами. Способы растворения руд и минералов весьма разнообразны, и может оказаться необходимым применение ряда различных методов обработки [13].

III. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ

Невозможно дать оценку разнообразным методам, которые были бы пригодны для всех минералов. В некоторых образцах простое осаждение гидроокиси уже достигает цели, в то время как другие материалы, например руды, требуют трудоемких и продолжительных операций.

Одним из наиболее обычно применяемых методов является осаждение тория щавелевой кислотой в виде оксалата; для большинства целей этот метод удовлетворителен. Отделение от редкоземельных элементов в этом случае не достигается. Растворимость оксалата, однако, такова, что для незначительных количеств (следов) тория этот метод неприменим. В течение ряда лет для отделения тория от других мешающих веществ применяли метод с использованием фторида тория. Он особенно пригоден для отделения тория от циркония. Главным недостатком этого метода является то, что он не дает отделения от редкоземельных элементов. Йодат тория в сильно кислом растворе отделяет торий от редкоземельных элементов. Основным недостатком этого метода является то, что другие элементы, как цирконий и церий (IV), не отделяются даже при переосаждении. Отделение тория в виде перекиси, повидимому, обещает сокращение

наиболее трудоемких операций, особенно если присутствует много мешающих элементов, как это имеет место в минералах и рудах.

Органические реактивы не получили широкого применения при отделении тория, за исключением такого редкого случая, когда торий находится в сплаве с элементами, не осаждаемыми органическими соединениями. Однако, как правило, при осаждении тория обычно используются для этого элемента органическими реактивами одновременно осаждаются так много других элементов, что такие реактивы имеют или малую ценность или вообще не представляют практического интереса.

Комплексные соединения тория с карбонатами, подобные используемым при отделении урана, не находят широкого применения. Цитратные и тартратные комплексы иногда применяются для удержания тория в щелочном растворе. Экстракционные способы также не имеют широкого применения в аналитической химии тория.

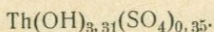
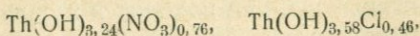
Как следует из сказанного, единственным методом отделения, используемым сравнительно широко, является осаждение. Методы осаждения подробно описаны в следующем разделе, несмотря на то, что они могут быть использованы только в специальных случаях из-за наличия других мешающих элементов.

1. Осаждение

Ниже описаны в общих чертах почти все пригодные аналитические методы осаждения тория. Большинство отделений от других элементов, которые достигаются при помощи этих методов, было изучено неполностью. Некоторые из осадков растворимы в органических растворителях, что может быть использовано в экстракционных способах отделения тория.

1) Гидроокись тория. При добавлении щелочи к растворам солей тория образуется хлопьевидный желатинообразный осадок гидроокиси тория. Осаждение количественное, причем белый объемистый осадок гидроокиси нерастворим в избытке щелочи. В интервале рН от 3,5 до 3,6, который почти не зависит от концентрации тория, начинается осаждение. Первоначально образующийся

осадок является не чистой гидроокисью, а как бы основной солью, так как осадок захватывает анион в количествах, значительно больших тех, которые можно было бы ожидать при простой адсорбции [14]. Типичные осадки отвечают приблизительно следующему составу:



Свежеосажденная гидроокись легко растворяется в кислотах, но если ее оставить стоять в течение нескольких часов или высушить, она становится более кислотоустойчивой, что можно приписать превращению гидроокиси в гидратированную окись. При сушке гидроокись сильно уменьшается в объеме и становится твердой и стекловидной.

Обычно для осаждения используют гидроокись аммония, и так как карбонаты образуют комплексные соединения с торием, то для более точной работы необходимо применять реактив, не содержащий карбонатов. Должны также отсутствовать другие обычные комплексообразователи, включая винную и другие оксикислоты, сахара, глицерин и т. п. [15, 16].

Это осаждение производится для отделения ионов, не осаждаемых аммиаком. В присутствии избытка аммонийных солей отделяются щелочные и щелочноземельные металлы, цинк, никель, медь, серебро и другие, причем некоторые из них требуют многократного переосаждения. Достигается отделение от вольфрама [17], но уран осаждается так же хорошо, как большинство других тяжелых металлов. Осаждение гидроокиси железа может быть рекомендовано для захватывания незначительных количеств (следов) гидроокиси тория [18]. Были получены коллоидальные взвеси гидроокиси тория [19].

Проблема отделения тория от редкоземельных элементов привлекла серьезное внимание, и было разработано несколько методов осаждения гидроокиси тория без осаждения гидроокисей редких земель. Такое разделение дает азид калия: при кипячении соли тория с этим реактивом реактив гидролизуеться и при этом выпадает количественно гидроокись тория, а азотистоводородная кислота

при кипячении улетучивается [20]. В настоящее время этот метод применяют редко. Тиосульфат натрия дает тот же результат, но для полного отделения от церия требуется одно или несколько переосаждений, причем уран отделяется только частично [21, 22]. Осаждаются также алюминий, скандий, титан и цирконий. Гексаметилентетрамин является третьим реактивом, преимущественно осаждающим гидроокись тория и отделяющим его от редких земель [23, 25]. Еще одним реактивом является пиридин [24]. В случае большого количества редкоземельных элементов возможно их частичное осаждение. В качестве аналитического метода много лет применяется тиосульфатный способ.

Методика (осаждение гидроокисью аммония). В раствор тория, содержащий 10—150 мг тория и свободный от тартратов и подобных соединений, добавляют при помешивании гидроокись аммония (1:9) до почти полной нейтрализации минеральной кислоты. Если минеральная кислота отсутствует, добавляют 2—3 г нитрата аммония. Слабо кислый раствор нагревают до кипения и добавляют гидроокись аммония до появления сильного запаха аммиака (рН 9—11). Желатинообразный осадок отфильтровывают и промывают несколько раз 2%-ным раствором нитрата аммония, подщелоченным аммиаком.

Методика (с азидом калия) [20]. Испытуемый раствор нейтрализуют аммиаком до рН 2,5—3,0 и затем кипятят 5 мин. с избытком азиды калия или натрия под тягой. Перед прибавлением азиды церий (IV), если он имеется, восстанавливают перекисью водорода, избыток которой разрушают кипячением. Осадок фильтруют и промывают, как было указано выше.

Методика (с тиосульфатом натрия) [6]. Солянокислый раствор, содержащий не более 0,2—0,3 г окиси тория, выпаривают досуха на водяной бане, остаток смачивают водой, вновь выпаривают досуха, растворяют в 200 мл горячей воды и охлаждают. Полученный раствор обрабатывают 5 г тиосульфата натрия и медленно нагревают до 80—90°, время от времени помешивая. стакан помещают на водяную баню и осадок оставляют отстояться на 30 мин., а затем фильтруют через бумажный фильтр

«белая лента», промывают теплой водой и смывают в стакан минимальным количеством горячей воды. Добавляют 5 мл соляной кислоты, смесь кипятят до растворения окиси тория и раствор фильтруют через тот же фильтр для отделения от серы. Фильтрат собирают в стеклянную чашку на 200 мл и выпаривают на водяной бане досуха. Затем окись переосаждают, как и раньше, но берут не 5 г тиосульфата, а только 3 г. После повторения всей операции осадок окиси тория свободен от редких земель. Этот третий осадок обрабатывают 5 мл соляной кислоты и из фильтрата осаждают торий в виде оксалата. Три фильтрата от тиосульфатных осадков соединяют и кипятят 1 час; получающийся при этом маленький осадок собирают и прокаливают вместе с тремя осадками серы. Полученные окислы растворяют путем сплавления с небольшим количеством бисульфата калия в серебряном тигле, сплав растворяют в горячей воде, раствор, не фильтруя, кипятят с небольшим избытком гидроокиси натрия и промытый осадок растворяют в соляной кислоте; этот раствор выпаривают, и если там содержится небольшое количество окиси тория, ее выделяют кипячением с тиосульфатом. Обычно этот осадок очень мал, поэтому достаточно обработать его несколькими миллилитрами соляной кислоты, отфильтровать и осадить окись тория щавелевой кислотой, сохраняя объем раствора возможно меньшим.

Методика (с гексаметилентетрамином) [23]. Солянокислый раствор осторожно обрабатывают аммиаком (1 : 10) до появления легкой исчезающей мути, которую растворяют добавлением нескольких капель соляной кислоты (1 : 1). Раствор разбавляют до 200 мл, добавляют 10 г хлорида аммония и нагревают до 70—80°; окись тория осаждают, медленно добавляя 2%-ный раствор гексаметилентетрамина до прекращения образования мути. Осадок собирают на бумажном фильтре, промывают теплым 5%-ным раствором хлорида аммония, переносят в стакан и растворяют, добавляя несколько капель соляной кислоты. Раствор нейтрализуют, разбавляют и обрабатывают хлоридом аммония и гексамином, как указано выше. Третье осаднение рекомендуется при наличии значительного количества редких земель.

Последний гексаминовый осадок растворяют в соляной кислоте и осаждают торий в виде оксалата. Окиси циркония и титана сопровождают окись тория в процессе осаждения гексамином, но при оксалатном осаждении они отделяются.

2) Перекись тория. В более ранней литературе [1] дается состав перекиси тория по-разному — как Th_2O_7 или ThO_3 , если осаждение перекисью водорода производится в умеренно кислой среде в присутствии аммонийных солей. Более поздние исследования [26, 27] показали, что существуют два типа перекиси, оба содержащие анионы. Первый, осаждающийся из слабо кислой или аммиачной среды, образуется в виде вещества переменного состава, с очень слабо выраженной кристаллической структурой и содержащего анионы нитрата, хлорида или перхлората, а также кристаллизационную воду. Вторым, очевидно, совершенно другим тип соединения, образуется только в сернокислой среде. Он имеет определенный состав $\text{ThOOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и называется сульфатом перекиси тория.

Состав и физические свойства перекиси первого типа изменяются в широких пределах в зависимости от условий осаждения. Перекись, осажденная в нейтральной среде, желатинообразна и имеет тенденцию быть прозрачной; осажденная в слабо щелочной среде перекись менее желатинообразна и содержит меньше перекиси; в кислых растворах при повышенной температуре она осаждается почти количественно, осадок непрозрачен и легче фильтруется. Сульфат перекиси тория, наоборот, плотный, кристаллический продукт, выделяется из горячего сернокислого раствора. Осажденный из слишком слабо кислого раствора, он обладает теми же свойствами, что и слабо кристаллическая разновидность, например нитрат перекиси тория. Были попытки выделить торий в виде перекиси из аммиачных растворов, однако отделение от элементов группы гидроокиси аммония в этом случае не происходит и метод имеет малую ценность. В нейтральной и кислой среде было достигнуто отделение от щелочных металлов, бора, бериллия и магния [28]. Прекрасно происходит отделение от редких земель, однако в малых количествах соосаждается церий и не

отделяются цирконий и титан. Осаждение из кислого раствора применяется для быстрого анализа монацитового песка [29].

Методика (из аммиачного раствора) [26]. рН раствора нитрата, хлорида или перхлората тория, содержащего 10—30 мг тория на 50 мл, доводят до значения 2—3 и приливают 30%-ную перекись водорода в большом избытке. Затем добавляют аммиак для того, чтобы осаждение происходило в основной среде. Раствор охлаждают до 0° и оставляют стоять не менее чем на 1 час, затем фильтруют и промывают холодной водой.

Методика (из нейтрального раствора) [30]. К нейтральному раствору нитратов тория, церия и лантана добавляют 10 г нитрата аммония. Раствор разбавляют до 100 мл, подогревают до 60—80° и осаждают торий, прибавляя 20 мл 3%-ной перекиси водорода. Осадок фильтруют и промывают горячим 2%-ным раствором нитрата аммония.

Методика (из кислого раствора) [29]. К кислому раствору прибавляют в избытке перекись водорода, рН раствора доводят до 0,5—1,5, применяя гидроокись аммония и (или) азотную кислоту. Смесь нагревают до 50—60°, плотный осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором нитрата аммония.

Методика (из сернокислого раствора). Раствор соли тория, содержащий 10—30 мг тория в 50 мл, делают 1—2 н. по серной кислоте. Поскольку при реакции образуется кислота, как это имеет место и в случае урана, первоначальная концентрация водородных ионов для проб с высоким содержанием тория должна быть ниже. Конечная концентрация кислоты не должна быть выше 2 н. Прибавляют в избытке 30%-ную перекись водорода, раствор перемешивают, нагревают до 55—60° и оставляют охлаждаться при комнатной температуре. После стояния раствора не менее 1 часа отфильтровывают $\text{ThO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и промывают водой.

3) Оксалат тория. Определение тория в виде оксалата является классическим и широко применяемым методом. По обычной весовой методике определения тория осаждают оксалат и прокалывают его до окиси. Оксалатное осаждение используют часто, так как этот способ

пригоден для кислых растворов и, таким образом, торий можно отделить от ряда других элементов. Осадок оксалата в зависимости от условий осаждения может быть или кристаллическим и легко фильтрующимся или же почти желатинообразным, слизистым и трудно фильтрующимся [6, 22, 31]. На характер осадка влияют температура, скорость осаждения и кислотность. Чем выше кислотность, тем плотнее осадок; так, для данного количества тория осадок оксалата из 1,5 н. по кислоте раствора занимает половину объема осадка, осажденного из 0,5 н. раствора [32]. Избыточная кислотность препятствует количественному осаждению, но при добавлении избытка щавелевой кислоты может быть достигнута полнота выделения из 1—2 н. растворов по кислоте. Обычно образующийся оксалат является гексагидратом $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При оксалатном осаждении достигается отделение от большинства элементов, за исключением редких земель. Оксалаты многих металлов, а именно кальция, стронция, бария, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, серебра, кадмия, олова, свинца и висмута, более или менее нерастворимы в нейтральном, но растворимы в кислом растворе. Присутствуя в больших количествах, они могут загрязнить осадок оксалата тория, вызывая необходимость в двойном осаждении или предварительном отделении этих примесей другим способом. Так, оксалат тория, осажденный из 1—2 н. азотнокислого раствора, 0,2—0,3 М по кальцию, содержит около 0,2% кальция [31]. Цирконий имеет тенденцию осаждаться совместно с торием, но удерживается в растворе при избытке оксалата. Оксалат необходимо вводить в количестве, достаточном для комплексообразования с ионами уранила и железа (III). Комплексный ион уранилоксалата может фотохимически восстановиться, и, возможно, выпадет оксалат урана (IV), однако это не имеет особенного значения и разделение может быть достаточно полным. Ион оксалата восстанавливает некоторые металлы, например золото, которое может выпасть в виде свободного металла. Достигается отделение от галлия [33]. Для оксалата тория наблюдается тенденция к захвату небольших количеств иона сульфата, и это вызывает необходимость

прокаливания осадка при более высокой температуре (1200°) для превращения его в окись. Кроме урана (IV), к группе элементов, которые не удаётся отделить, относится редкоземельная группа, оксалаты которой нерастворимы в кислотах.

Оксалат тория растворяется при нагревании с серной кислотой или при продолжительном кипячении с азотной кислотой. Он легко растворим в растворах, содержащих избыток оксалата аммония, в растворах карбонатов и в концентрированном растворе ацетата аммония, и осаждается из этих растворов полностью или частично при подкислении их или при сильном подщелачивании. Комплексное соединение, образующееся при действии оксалата аммония, имеет формулу $(\text{NH}_4)_4\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, а при подкислении выпадает соединение $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [34]. Оксалаты редкоземельных элементов очень плохо растворимы в растворах оксалата аммония, и это свойство положено в основу целого ряда методов их отделения от тория. Однако эти методы подверглись серьезной критике вследствие того, что элементы иттриевой группы отчасти растворимы в оксалате аммония, причем особенно плохо отделяется иттрий [4, 35].

Методика. Содержание тория в растворе нитрата, хлорида или перхлората тория, свободном от сульфатов и фосфатов, доводят до 100 мг (или менее) на 100 мл, а кислотность — до 1—2 н. Использование при фильтровании бумажной массы полезно, но не необходимо. Раствор нагревают до кипения и затем медленно добавляют кристаллическую щавелевую кислоту (дигидрат) или ее насыщенный раствор с избытком, по крайней мере в 100% при 1 н. кислотности раствора или 400% при 2 н. кислотности. Суспензию оксалата кипятят несколько минут, снимают с горячей плитки и оставляют стоять, по крайней мере, на 1 час, лучше же на 10 час. или на ночь. После фильтрования через бумажный фильтр средней плотности осадок промывают раствором, содержащим 25 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 20 мл 12 н. HCl на 1 л.

4) Иодат тория. Отделение тория от других элементов при помощи иодата весьма распространено благодаря отличному отделению, скорости фильтрования кристаллического осадка и легкости обратного растворения.

Метод применяется уже в течение многих лет [36]. Его использовали для определения следов тория в рудах [37]. В случае макроколичеств реакцию проводят в приблизительно 6 н. среде по азотной кислоте. В случае следов тория раствор должен быть 0,5—1 н. по азотной кислоте, так как потери тория значительно возрастают с повышением концентрации кислоты. Избыток иодата понижает растворимость иодата тория.

Отделение от циркония и титана не достигается, и эти два элемента представляют серьезную помеху. Церий (IV) и уран (IV) также осаждаются иодатом, но если раствор предварительно обработан перекисью водорода, они остаются в растворе, так как первый из них восстанавливается, а второй окисляется. Для восстановления церия (IV) используют также сернистую кислоту. Трехвалентные редкоземельные элементы вообще не мешают определению, но если они присутствуют в заметных количествах, повторные осаждения могут быть необходимы.

Иодат висмута растворим незначительно и может осесть вместе с торием, если висмут присутствует в значительных количествах. Это также возможно, но менее вероятно для других элементов. Малые количества фосфатов не мешают определению. Если осаждение проводят в определенных условиях, то осадок имеет состав $4\text{Th}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, причем для осаждения взамен иодноватой кислоты применяют иодат калия [5, 38, 39]. Вследствие склонности к образованию подобных двойных солей осадки могут содержать щелочные металлы. По сравнению с обычным иодатным методом этот способ не имеет особых преимуществ. При сочетании иодатного и оксалатного методов торий может быть отделен почти от всех других катионов.

Иодат тория может быть растворен в кислотах, обладающих восстанавливающими свойствами, например в соляной кислоте, при помощи небольшого количества сернистого ангидрида. При кипячении с водным раствором щавелевой кислоты иодат превращается в оксалат с выделением иода [40]. Так же действуют подкисленные растворы иодида калия. Эта реакция используется в одном из объемных методов определения тория.

Периодат тория $\text{ThHfO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осаждается из разбавленных азотнокислых растворов [41].

Методика (иодат тория) [6, 42]. К раствору объемом 100 мл, который может содержать серную и фосфорную кислоты, добавляют 50 мл азотной кислоты и затем 100 мл 15%-ного раствора иодата калия в азотной кислоте (1:1). Эту смесь время от времени перемешивают в течение 30 мин., затем осадку дают полностью осесть, прозрачный раствор декантируют через фильтр и переносят на него осадок при помощи 1%-ного раствора иодата калия в азотной кислоте (1:9). После одной промывки этим раствором осадок возвращают в стакан, взбалтывают с 50 мл того же раствора и затем смывают на тот же фильтр, промывая три раза тем же раствором. Осадок растворяют в 30 мл горячей азотной кислоты и снова осаждают, прибавляя к охлажденному раствору, предварительно разбавив его равным объемом воды, 4 г иодата калия, растворенного в азотной кислоте (1:1). Осадок собирают и промывают, как и раньше, а затем растворяют в соляной кислоте с добавкой небольшого количества воды, насыщенной сернистым ангидридом. Раствор содержит все количество тория, а также цирконий и титан, если они были в анализируемой пробе. Раствор кипятят с небольшим избытком аммиака, осадок гидроокиси промывают, растворяют в 10 мл соляной кислоты и осаждают торий в виде оксалата, не содержащего других металлов.

Методика (иодат калия-тория). Условия осаждения в этом случае очень жесткие, а поэтому реактивы следует отмеривать совершенно точно. Раствор, применяемый для осаждения, готовят следующим образом: 100 г иодата калия растворяют в 3%-ной азотной кислоте и объем раствора доводят этой кислотой до 1 л. Раствор соли тория, свободный от церия (IV) и содержащий 1—25 мг тория в 5—50 мл воды, делают 3%-ным по азотной кислоте и смешивают с равным объемом приготовленного реактива. После перемешивания раствор оставляют стоять на 30 мин., фильтруют через тигель Гуча, промывают три или четыре раза реактивом (раствором KJO_3), разбавленным равным объемом воды, затем промывают малыми порциями 95%-ного этилового

спирта и, наконец, дважды эфиром. После высушивания осадка при 40—45° он имеет состав $4\text{Th}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

5) **Фосфаты тория.** В то время как ортофосфат тория растворим в кислотах и не имеет особого аналитического значения, пирофосфаты и гипофосфаты нерастворимы в кислотах. Пирофосфат образует зернистый осадок, который легко фильтруется, а гипофосфат дает осадок, трудно фильтрующийся и проходящий через бумажный фильтр [43]. Достигается отделение почти от всех элементов, за исключением четырехвалентных катионов: титана, циркония, гафния, церия и урана. Церий (IV), однако, легко восстанавливается сернистым ангидридом. Отделение от редких земель возможно, но необходимо многократное переосаждение. Эту методику использовали при анализе монацита на содержание тория [29, 44].

Для полного осаждения тория в виде пирофосфата после прибавления осадителя раствор следует прокипятить [4]. Раствор должен быть приблизительно 0,3 н. по кислоте. При слишком низкой кислотности торий может осесть неполностью, образовав двойной пирофосфат $\text{Na}_4\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Прибавление сильной кислоты к раствору, содержащему растворимый двойной пирофосфат, разрушает его и вызывает выпадение пирофосфата тория. Пирофосфаты церия (III) и редкоземельных элементов не выпадают. Цирконий и некоторое количество титана осаждаются из раствора при тех же условиях, как и торий, но они могут быть удержаны щавелевой кислотой в растворе, из которого торий осаждают и затем прокаливают и взвешивают. В слабо кислом растворе пирофосфат тория растворим в избытке осадителя [44]. Следовательно, он не совсем нерастворим в сильных кислотах, как гипофосфат, и это его свойство вызывает необходимость некоторого контроля кислотности среды при осаждении. Пирофосфат осаждается в виде $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Он растворим в карбонате или оксалате аммония, а при кипячении с едким натром разлагается с образованием гидроокиси тория. Большую часть ионов фосфата можно удалить путем переосаждения с едким натром. Наилучшим способом для обратного перевода

пирофосфата в раствор признано [29] кипячение осадка с 10—15%-ным раствором едкого натра с последующим растворением в азотной кислоте. Этот путь иногда необходим, если проделано двойное осаждение, например с целью отделения от большого количества редких земель.

Гипофосфат тория осаждается количественно в виде $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ даже из 10%-ного солянокислого раствора [43, 45], причем осаждаются также цирконий и титан. При сильном прокаливании на воздухе гипофосфат частично превращается в пирофосфат. Осаждение полное лишь при нагревании раствора, но фильтровать его трудно, так как осадок проходит через фильтровальную бумагу. Метод неприменим в количественном анализе. Гипофосфат лучше всего перевести в раствор, окисляя его до ортофосфата, что достигается путем дымления с концентрированной серной кислотой с постепенным добавлением нитрата натрия. Полученный раствор затем разбавляют, осаждают торий гидроокисью аммония, промывают, растворяют и осаждают в виде оксалата, как описано выше.

Методика (пирофосфат тория) [4]. 50 мл раствора, содержащего 0,1—0,2 г тория, переносят в стакан емкостью 800 мл и доводят до объема 450 мл дистиллированной водой. Кислотность раствора должна быть теперь 0,2—0,35 н. по серной кислоте. Раствор нагревают до кипения, непрерывно помешивая во избежание бурного вскипания. Приливают 5 мл сернистой кислоты для восстановления железа и церия. (Если раствор остается желтым, 3 или 4 капель 10%-ного раствора тиосульфата натрия достаточно для полного восстановления.) Из пипетки вливают 15 мл раствора пирофосфата натрия (50 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды). Раствор кипятят 5 мин. и немедленно фильтруют. Весьма удобный прием фильтрования состоит в том, что влажный беззольный фильтр диаметром 12,5 см помещают в воронку со стеклянным фильтром диаметром 8 см; при этом весь осадок задерживается в образовавшемся углублении.

6) Фторид тория. Фтористоводородная кислота осаждает из растворов тория до некоторой степени желатинообразный и очень трудно растворимый фторид

$\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Этот способ хотя и непригоден для количественного определения, но все же позволяет произвести некоторые отделения и поэтому имеет определенное значение. Реакция протекает в кислой среде. Центрифугирование дает лучший результат, чем фильтрование. Малые количества отфильтровываются легче с носителем хлоридом ртути (I) [37].

При фторидном осаждении торий отделяется от циркония [46]. Избыток ионов фтора образует с цирконием комплексное соединение, давая растворимый фторцирконат, а торий осаждается. Подобным же образом ведет себя гафний. Этот метод служит для отделения тория от элементов, образующих растворимые фториды или комплексы с фторидами. В число этих элементов входят ниобий, тантал и вольфрам. Фторидное осаждение оказалось пригодным для анализа ториевых амальгам, где малые количества должны быть отделены от больших количеств ртути [47], а также при определении следов тория в рудах [37].

К ионам, которые мешают при осаждении, образуя нерастворимые фториды, относятся уран (IV), церий (IV), редко- и щелочноземельные металлы. Фтортитанат и фторцирконат калия плохо растворимы и могут осаждаться в присутствии больших количеств щелочного металла.

При осаждении из водного раствора фторид тория гидратирован и гораздо легче подвергается обратному растворению, чем безводная соль. Он растворяется в реактивах, образующих комплексы с ионом фтора, таких, как борная кислота, и в некоторых ториевых комплексобразователях, например в оксалате аммония (но не ацетате аммония). Оксалат тория можно выделить из раствора, полученного при растворении фторида тория в борной кислоте. Фторид тория медленно растворяется при нагревании с хлорной кислотой с выделением паров. Его можно перевести в окись посредством пирогидролиза (см. AChMP, chap. 29).

Методика (для 5—50 мг). Оптимальным для осаждения тория в виде фторида является количество 10 мг, и, конечно, оно не должно превышать 50 мг. Избытком водного 48%-ного раствора фтористоводородной кислоты обрабатывают умеренно кислый раствор тория

в целлулоидной центрифужной пробирке. После перемешивания платиновой проволочкой и центрифугирования находящуюся над осадком жидкость испытывают на полноту осаждения малым количеством фтористоводородной кислоты. Осадок промывают несколько раз раствором азотной кислоты (1 : 15).

Методика (для следов тория с применением HgCl в качестве носителя) [37]. Раствор, содержащий торий, обрабатывают 10 мл фтористоводородной кислоты и упаривают приблизительно до 8 мл. Разбавляют раствор 30 мл воды и нагревают на водяной бане. К раствору добавляют 10 мл раствора нитрата ртути (I) (0,95 г $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды + 3 капли HNO_3) и затем 1 мл разбавленной HCl (7 : 100). Перемешивают платиновой проволочкой, нагревают несколько минут на водяной бане и оставляют стоять при комнатной температуре в течение приблизительно 4 час. Фильтруют раствор через фильтр «белая лента» диаметром 9 см в воронке из эбонита и дважды промывают 10—15 мл примерно 5%-ного раствора фтористоводородной кислоты; промывную жидкость готовят непосредственно в чашке, содержащей осадок, и внутренние стенки чашки тщательно протирают резиновой палочкой, смоченной раствором. Осадок дважды промывают водой. Осадок и фильтр переносят в платиновый тигель емкостью 20 мл, защищенный от тока воздуха тяги, и осторожно сжигают при температуре ниже 500° в хорошо вентилируемом шкафу до тех пор, пока не сторит фильтр и не улетучится HgCl . Фильтр с осадком должен быть сожжен аккуратно и медленно, так как, если осадок HgCl будет улетучиваться слишком быстро, произойдет потеря тория от распыления, а прокалывание при слишком высокой температуре может перевести фторид тория в труднорастворимую двуокись. Осадок фторида тщательно смачивают несколькими каплями воды и добавляют приблизительно 8 мл фтористоводородной кислоты. Тигель закрывают и нагревают на водяной бане в течение 20 мин. Содержимое тигля переносят в платиновую чашку, а затем внутреннюю поверхность тигля смачивают, тщательно протирают резиновой палочкой и смывают остатки фторида из тигля в эту же чашку. Содержимое чашки доводят водой до объема 40 мл и

повторяют осаждение с нитратом ртути (I) и соляной кислотой, как описано выше.

7) Молибдат тория. Молибдат аммония осаждает из разбавленных уксуснокислых растворов молибдат тория $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$ [48]. Для определения наличия избытка осадителя в качестве индикатора применяется дифенилкарбазид. Осадок желатинообразен; для его фильтрования лучше применять бумажную массу. Он легко растворим в сильных кислотах. Осаждение молибдата является первой стадией объемного метода определения тория.

Умеренные количества кальция не мешают определению, но он частично осаждается, если присутствует в больших количествах [49, 50]. Молибдат уранила трудно растворим в разбавленной уксусной кислоте, но осаждение его задерживается на несколько часов в присутствии ацетата аммония. Было достигнуто частичное отделение от редких земель. Помехи не были изучены.

Методика (в отсутствие урана) [49]. Из образца, содержащего 100—200 мг тория, выпаривают большую часть присутствующих минеральных кислот и после разбавления до 150 мл доводят аммиаком рН раствора до 1—2. Прибавляя 11—12 мл ледяной уксусной кислоты, раствор делают 7%-ным по уксусной кислоте, добавляют около 15 мл густой бумажной массы и 1 мл раствора индикатора (0,5 г дифенилкарбазида на 200 мл 95%-ного этилового спирта). Раствор индикатора до его использования должен стоять около 2 недель, в противном случае он дает с молибдатами слабое окрашивание или не дает его вообще. Раствор парамолибдата аммония [7,6 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на 1 л] приливают из бюретки до тех пор, пока раствор не станет интенсивно розовым; после отстаивания жидкость, находящуюся над осадком, испытывают на полноту осаждения. Нагревают до кипения, фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» или эквивалентный ему и промывают несколько раз горячей уксусной кислотой (1 : 100). Если осаждение ведут для последующего объемного определения, очищать реакционный стакан резиновой палочкой нет надобности, так как осадок вновь растворяют в том же сосуде.

Методика (в присутствии урана). После добавления ледяной уксусной кислоты, как и в предыдущей методике,

прибавляют 5 г ацетата аммония и проводят все операции, как указано выше. В присутствии ацетата аммония индикатор не применяется. После отстаивания жидкость испытывают на полноту осаждения.

8) **Оксихинолят тория.** Торий количественно осаждается *o*-оксихинолином из забуференного ацетатного раствора [51]. На холоду осадок светложелтый, но при нагревании он становится оранжево-красным. Аналогично соответствующему соединению уранила, *o*-оксихинолят тория образует продукт присоединения с одним избыточным молекулом *o*-оксихинолина — $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ [52].

Большое значение при осаждении имеет величина рН; при рН ниже 3,7 и выше 12,5 реакция не протекает вообще, а для количественного осаждения наиболее низкое значение рН равно 4,4 [53, 54]. Для определения тория осадок может быть взвешен или оттитрован.

Многие другие металлы, конечно, также осаждаются *o*-оксихинолином, поэтому этот метод отделения тория может быть использован лишь в редких случаях. Однако церий (III) не осаждается, и это свойство дает возможность отделения. При последующем добавлении тартрата и аммиака осаждается церий [55] (см. методику раздела IV, 2, стр. 247).

9) **Купферронат тория.** Торий частично осаждается купферроном в присутствии других осаждаемых этим реактивом элементов даже из очень концентрированных серноокислых растворов [56], но количественное его осаждение возможно только при рН выше 4. При экстрагировании купферронатов хлороформом из 10%-ного раствора по серной кислоте следы тория не удаляются. Торий количественно осаждается из уксуснокислого раствора, причем свободная серная кислота должна отсутствовать [57].

Найдено, что при рН 4 купферрон осаждает торий из его карбонатного комплекса примерно на 98% [58]. Купферронат тория из этой смеси можно экстрагировать хлороформом, причем уран (VI) не осаждается и не экстрагируется хлороформом в этих условиях.

Методика [58]. Приблизительно 100 мл серноокислого раствора, содержащего 100—200 мг тория, охлаждают до температуры ниже 15°. К раствору добавляют рассчитан-

ное количество 20%-ного раствора карбоната аммония, достаточное для того, чтобы перевести в комплекс присутствующий уран, частично нейтрализовать кислоту и довести рН до 3,5—4,5. После охлаждения до 5° вводят 25 мл 6%-ного раствора купферрона и смесь перемешивают 5 мин. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента», осторожно отсасывая на воронке с конусом, а затем хорошо промывают холодной водой.

10) Осаждение фениларсоновой кислотой и ее производными. Фениларсоновая кислота осаждает титан, цирконий, гафний и торий, а также несколько других элементов, например олово (IV), ниобий и тантал. Титан, цирконий и гафний осаждаются из сильно кислых растворов, но для выделения тория необходима забуференная ацетатная среда [59]. Осадок очень легко фильтруется и промывается.

Редкие земли до известной степени соосаждаются с фениларсоном тория, и повторное осаждение бывает необходимо [59]. Осаждаются также четырехвалентные церий и уран.

При осаждении упомянутых выше металлов нашли применение и некоторые производные фениларсоновой кислоты [60]. Для микрограммовых количеств удовлетворительные результаты дает *n*-диметиламиноазофениларсоновая кислота («парарсоновая» кислота) [37, 61]. Она применена в колориметрическом методе определения тория [37]. В одной методике описано осаждение тория из растворов с рН 1—2. Было установлено, что цирконий можно предварительно отделить тем же реактивом [61], проводя заранее осаждение при более высокой кислотности. Уран (VI) и кальций не мешают определению.

Методика (с фениларсоновой кислотой). рН азотнокислого или солянокислого раствора тория, содержащего около 100 мг тория в 100—200 мл воды, доводят до 1—3 и добавляют 30 мл 10%-ного раствора фениларсоновой кислоты, а затем 75 мл ледяной уксусной кислоты. Если присутствует церий (IV), его предварительно восстанавливают сернистой кислотой. Добавляют 50%-ный раствор ацетата аммония до прекращения образования осадка и стакан помещают на 10 мин. в водяную баню при 80—90°. Осадок отфильтровывают и промывают

водой, содержащей немного уксусной кислоты и ацетата аммония. Если присутствуют значительные количества редких земель, осадок растворяют в 6 н. соляной кислоте для повторного осаждения, причем в последнем случае сначала прибавляют несколько миллилитров раствора реактива, а затем буферный раствор ацетата аммония.

*Методика (с *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислотой для микрограммовых количеств)* [61]. Реактив готовят следующим образом: 0,1 г парарсоновой кислоты растворяют в смеси 95 мл этилового спирта и 5 мл соляной кислоты, перемешивают, оставляют на ночь для отстаивания и фильтруют через тигель с плотным стеклянным фильтром. рН раствора тория (обычно 3—4 мл с содержанием тория до 10 мкг) доводят до значения 1—2, разбавляют до 5 мл и приливают 1 мл приготовленного реактива. После того как раствор постоял не менее 15 мин., образовавшийся маленький осадок отфильтровывают через тигель или воронку со стеклянным, фарфоровым или асбестовым фильтром и промывают 4 мл смеси из 1 мл соляной кислоты и 99 мл этилового спирта.

*Методика (с *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислотой)* [37]. Раствор тория, содержащий в 43 мл воды 4 капли HCl, нейтрализуют аммиаком, применяя в качестве индикатора 2 капли метилового красного. Затем вводят по каплям раствор HCl (7 : 100) до тех пор, пока окраска только-только перейдет в красную, и приливают 1,2 мл избытка. Потом прибавляют 5 мл раствора *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислоты [0,1 г в 50 мл спиртового (1 : 1) раствора, содержащего 10 г ацетата аммония]. стакан закрывают и смесь оставляют стоять на водяной бане до коагуляции осадка (10—20 мин.). Осадок фильтруют через асбестированный фильтр Гуча на 10 мл и четыре раза промывают раствором, содержащим 10 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 12 мл HCl (7 : 100) в 488 мл воды, порциями до 10 мл.

11) **Осаждение *m*-нитробензойной кислотой.** Этот метод применяется уже много лет [4, 62, 63]. Все три нитробензойные кислоты (*орто*-, *мета*- и *пара*-) осаждают торий, но *мета*-кислоту легче получить и она более растворима, чем ее *орто*- и *пара*-изомеры. Торий осаждается из рас-

творов, не содержащих избытка минеральной кислоты. Осадок имеет состав $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COO})_4$. Он легко оседает и фильтруется. Осадок разлагается как минеральными кислотами, так и основаниями. В присутствии тартратов осаждение не происходит. Двойное осаждение дает прекрасное отделение тория от лантана, церия и большинства редких земель. Цирконий, если не присутствует в очень большом количестве, не осаждается, как и большинство других катионов. Железо (III) и уран (VI) образуют с реактивом окрашенные соединения, но не осаждаются.

м-Нитробензойную кислоту применяют для осаждения миллиграммовых количеств тория даже в присутствии больших количеств урана. Это соединение можно разложить, образовавшуюся *м*-нитробензойную кислоту восстановить в аминобензойную, последняя в сочетании с β -нафтолом дает краситель, который можно использовать для колориметрического определения тория.

Методика [4]. Реактив готовят, растворяя 4 г *м*-нитробензойной кислоты в 1 л горячей воды, затем раствор оставляют стоять в течение ночи и фильтруют (перед употреблением). Избыток минеральной кислоты в анализируемом растворе нейтрализуют гидроокисью аммония до образования исчезающего осадка гидроокиси тория, который затем растворяют в минимальном количестве разбавленной азотной кислоты. На каждые 100 мг тория, находящегося в нейтральном растворе, приливают при перемешивании 150 мл реактива. После этого раствор нагревают при 60—80°, по крайней мере, в течение 15 мин., затем осадок отфильтровывают и промывают водой или разбавленным в четыре раза раствором, служившим для осаждения. Осадок растворяют в горячей азотной кислоте (1:5) (причем раствор собирают в стакан, в котором производилось осаждение), фильтр хорошо промывают горячей водой и раствор разбавляют до 600 мл. Добавляют метиловый красный до появления красного окрашивания, а затем 25 мл *м*-нитробензойной кислоты. Раствор нейтрализуют гидроокисью аммония (1:10) до тех пор, пока не останется лишь розовая окраска от слабой органической кислоты. Как только нейтрализован избыток азотной кислоты, тотчас выпадает *м*-нитробензоат тория,

Если в процессе нейтрализации появится желтая окраска от избытка аммиака, то в этом случае возможно выпадение присутствующих редкоземельных элементов. После того как появилось розовое окрашивание, добавляют еще 50 мл осадителя для обеспечения полноты осаждения. Затем раствор нагревают, как и раньше, фильтруют и осадок промывают.

12) Осаждение пикролоновой кислотой. Пикролоновая кислота осаждает торий из уксуснокислых растворов в виде объемистого осадка, причем она особенно пригодна в случае миллиграммовых количеств тория [64]. Для полноты осаждения рН должно быть в пределах 2,0—3,2 [65]. На титровании этого осадка основан потенциометрический метод определения тория.

Пикролоновая кислота дает небольшие возможности отделения тория от других элементов, так как осаждаются одновременно редкие земли и большая часть тяжелых металлов.

Методика. Осадитель готовят растворением 2,6 г пикролоновой кислоты в 1 л воды. Присутствующую в анализируемом растворе (объем которого около 50—60 мл, и содержание тория не более 10 мг) минеральную кислоту точно нейтрализуют разбавленным раствором едкого натра. Образующийся осадок растворяют в ледяной уксусной кислоте (нагревая, если это необходимо) и прибавляют уксусную кислоту в количестве, достаточном для того, чтобы раствор стал 2,5%-ным по уксусной кислоте. Раствор не должен содержать аммонийные соли. Приливают 50 мл реактива, перемешивают и раствор оставляют стоять не менее чем на 15 мин., фильтруют и осадок промывают водой.

13) Осаждение ферроном. Феррон (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновую кислоту) применяют для осаждения тория из растворов при рН 2,0—3,5 [66]. Желтый осадок легко фильтруется. Образующееся при этом соединение содержит две молекулы феррона на один атом тория. Сульфаты мешают осаждению. Достигается хорошее отделение от урана (VI), если только содержание соли урана не слишком велико. Метод разработан для определения в присутствии одного урана и неприменим при наличии других элементов.

Методика [66]. В умеренно кислый раствор, содержащий торий, приливают несколько капель бромфенолового синего, затем в раствор добавляют ацетат аммония до появления синей окраски. Вводят разбавленную соляную кислоту до перехода окраски в желтую (рН 3). После этого раствор нагревают до 60—80° и при помешивании приливают 0,2%-ный раствор феррона (4 мл реактива на 1 мг тория, но во всяком случае не менее 40 мл). Светло-желтый осадок нагревают в течение 30 мин., фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» или равноценный ему и промывают 0,02%-ным раствором феррона.

14) Осаждение себациновой кислотой. Себацинат тория количественно осаждается из умеренно кислых растворов [67]. Осадок хлопьевидный и легко фильтруется. Метод дает неточные результаты в присутствии большого количества церия и требует предварительного отделения последнего [68, 69]. Достигается отделение от большей части редкоземельных элементов цериевой и иттриевой групп, даже если они присутствуют в больших количествах. Метод не получил широкого применения.

Методика [67]. Раствор соли тория обрабатывают аммиаком до образования исчезающего осадка, который растворяют, добавляя азотную кислоту. К кипящему раствору тория добавляют небольшой избыток себациновой кислоты, растворенной в горячей воде. Затем смесь нагревают при 90—100° в течение приблизительно 15 мин., осадок отфильтровывают и промывают горячей водой.

15) Осаждение различными реактивами. Хорошо известно, что торий с сульфатом калия дает двойной сульфат, который трудно растворим и может быть использован при отделении тория. Торий соосаждается также в некоторой степени с сульфатом бария из кислых растворов [70].

Ферроцианид и арсенаты тория осаждаются из довольно концентрированных по кислоте растворов. Эти методы имеют небольшое значение для аналитических определений.

Многочисленные органические кислоты — слизевая, анисовая, аспарагиновая, салициловая, танниновая и феноксиуксусная — осаждают торий (см. [4, 62, 67 и 71]).

Метцгер [72] нашел, что торий количественно осаждается из 40%-ного спиртового раствора в виде фумарата при прибавлении фумаровой кислоты. Согласно данным Джильса [73], суспензия карбоната свинца полностью осаждает торий, цирконий, церий (IV) и железо (III). Для этой цели можно также применять карбонат бария и окись цинка, причем в присутствии редких земель лучшие результаты дает окись цинка [74].

1-(*o*-Арсенофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоновая кислота образует с солями тория красный осадок; умеренные количества циркония и редких земель не мешают определению [75].

Салицилат тория осаждается из забуференных уксуснокислых растворов вместе с цирконием, однако титан не осаждается [76].

Ацетилацетонат натрия вызывает осаждение ацетилацетоната тория из растворов солей тория. Бензолсульфиновая кислота $C_6H_5SO_2H$ и ализарин-3-сульфонат натрия дают осадки с растворами тория [5].

16) Осаждение с носителями. Применение носителей для определения следов тория не достигло столь широкого распространения, как для урана.

Наиболее широко применяемым носителем является каломель [37], которая хорошо захватывает торий в виде фторида. (Эта методика дана на стр. 230.) Некоторые предварительные опыты [77] показывают, что полное осаждение и выделение микрограммовых количеств тория могут быть достигнуты при использовании алюминия в качестве носителя.

2. Возгонка

Методы возгонки для отделения тория от других элементов для аналитических целей неудобны и редко применяются. Было проведено отделение путем фракционной перегонки в вакууме ацетилацетоната тория [78, 79]. Ацетилацетонат осаждали из водного раствора, сушили, перегоняли и дестиллят разлагали азотной кислотой. Однако многие другие элементы также образуют ацетилацетонаты и для осуществления данного разделения требуется тщательное фракционирование.

Хлорид тория можно отделить возгонкой от нелетучих хлоридов. Это осуществляют пропусканьем смеси хлора и паров однохлористой серы (S_2Cl_2) над окисью тория или некоторыми другими соединениями при $700\text{--}780^\circ$ [80, 81]. Сообщается, что при этом было достигнуто отделение от редких земель.

3. Комплексообразование

Большинство описанных выше осадков является вернеровскими комплексными соединениями тория. Вместе с тем известны комплексные соединения, способные растворяться в воде, экстрагироваться, а некоторые из них являются летучими соединениями. Однако резкого разграничения между этими различными группами не проводится.

Соли тория образуют комплексные соединения с кетонами [82, 83], альдегидами [82—84] и аминами [85]. В качестве примера можно привести формулы комплексных соединений с ацетоном $ThCl_4 \cdot 2(CH_3)_2CO$, с салицилальдегидом $ThCl_4 \cdot 2C_6H_4ONCHO$, с пиридином $Th(NO_3)_4 \cdot 4C_5H_5N \cdot HNO_3$, с β -нафтиламином $ThCl_4 \cdot C_{10}H_7NH_2$ и с антипирином $Th(NO_3)_4 \cdot 4C_{11}H_{12}N_2O$. Однако эти комплексные соединения не имеют специальных аналитических применений, хотя многие другие, включая уже упомянутые — с оксихинолином [51], купферроном, пикролоновой кислотой [64], ферроном, ацетилацетоном [78] и салициловой кислотой [76], используются в аналитической практике.

Торий образует несколько растворимых в воде комплексных соединений, которые имеют большое значение для анализа. Карбонаты осаждают основной карбонат тория $ThOCO_3$, который вновь растворяется в избытке реактива. Карбонатный комплекс разлагается кислотами. Оксалат тория растворим в оксалате аммония, натрия или калия и образует комплексные соединения типа $(NH_4)_4Th(C_2O_4)_4$. Оксалатный комплекс разлагается минеральными кислотами с выделением оксалата тория и щелочами с образованием гидроокиси тория. Оксалат тория растворим также в концентрированном растворе ацетата аммония. Фторид тория медленно растворяется

в оксалатах. Малонаты образуют с торием комплексные соединения, подобные оксалатным [86].

Тартраты и цитраты, а также соли аналогичных оксикислот образуют с торием комплексы, устойчивые в щелочах. Также устойчив по отношению к щелочам комплекс с сульфосалициловой кислотой [87]. Пирокатехин образует комплексы со многими металлами, включая торий [88], который способен образовать также комплексное соединение с пирокатехином и пиридином $\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [89].

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Методы определения тория являются главным образом весовыми и включают прокаливание до окиси тория и взвешивание. Этот метод предпочтительно используется, когда требуется проанализировать лишь небольшое количество образцов, и является наиболее точным.

Обычно торий осаждают в виде гидроокиси, перекиси или оксалата и прокаливают до окиси. Объемные методы более пригодны в тех случаях, когда требуется проанализировать много образцов, но они обычно включают сложное предварительное отделение.

Определение, состоящее в осаждении молибдата тория с последующим восстановлением и титрованием молибдена, успешно применялось в отсутствие мешающих элементов. Было применено также титрование иода в иодатах типа $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ или $\text{KJO}_3 \cdot 4\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ при работе с ограниченными количествами тория (5—50 мг) [90].

Методики определения следов тория (до 1 мг) сравнительно немногочисленны, причем из них наиболее широкое распространение получили пока колориметрические методы, основанные на применении 1-(*o*-арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоновой кислоты и парарсоновой кислоты. *m*-Нитробензоат тория применяют в сочетании с восстановлением его до соответствующего аминсоединения.

Наиболее надежным первичным ториевым стандартом является его окись, получаемая путем прокаливания очищенного нитрата в муфеле при 1100—1200° с последующим охлаждением в эксикаторе. Однако из-за труд-

ностей, связанных с растворением окиси, стандартные растворы тория почти всегда готовят из его растворимой соли и затем устанавливают весовым путем.

1. Весовой метод

Весовой формой для тория является почти всегда его окись. Две другие весовые формы — оксихинолят $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ и пирофосфат ThP_2O_7 , из которых последний не обладает совершенно точно воспроизводимым составом и не может быть рекомендован. В тех случаях, когда небольшие количества тория определяют или отделяют от других элементов при помощи *о*-оксихинолина, оксихинолят является удобной весовой формой; он содержит 24,3% тория. Его можно также прокалить до окиси тория или растворить и оттитровать.

1) **Прокаливание до окиси тория.** Гидроокись, перекись и оксалат тория обычно прокаливают до окиси. Нитрат после обезвоживания (которое следует проводить осторожно во избежание разбрызгивания) легко переводится в окись. Применение сульфата требует высокой температуры прокаливания (1200°) и не дает точных результатов анализа. Это относится также к материалам, содержащим заметное количество серы, например к сульфату перекиси тория. Фениларсонаты медленно переходят при прокаливании в окись тория, но практически во всех случаях мышьяк удерживается осадком. Некоторые авторы [59] не рекомендуют прокаливание фениларсоната, так как его проще растворить и высадить торий в виде оксалата.

Иодат тория $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$, свободный от $4\text{Th}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, легко прокаливается до окиси, а двойную соль с калием можно превратить в оксалат путем обменного разложения со щавелевой кислотой, отфильтровать и прокалить. Перекись тория, хлорид, перхлорат и нитрат — все прокаливаются до окиси тория, но, как уже было указано выше, сульфат перекиси вызывает некоторые затруднения. Гипофосфат, пирофосфат, молибдат и фторид тория не поддаются прокаливанию до окиси.

При прокаливании многих органических производных тория до окиси обычно образуется плав, который может

пениться и разбрызгиваться, если не приняты меры предосторожности. Кроме того, некоторые соединения могут до известной степени улетучиваться, что можно, однако, предотвратить, покрывая осадок перед прокаливанием твердой щавелевой кислотой, хотя в случае ацетилацетоната тория этого недостаточно. К числу соединений, которые могут быть количественно прокалены до окиси тория с применением кристаллической щавелевой кислоты, относятся оксихинолят, купферронат, *m*-нитробензоат, пикролонат, салицилат и себацинат. Повидимому, ферроновое производное тория может быть прокалено до окиси, несмотря на содержание в нем серы [66].

2) **Гидроокись, перекись и оксалат тория.** При определении тория весовым путем его обычно осаждают в виде гидроокиси, перекиси или оксалата, отфильтровывают и прокаливают до окиси. Этот метод применим только в отсутствие мешающих ионов. Окись тория, прокаленная при 950—1000°, не гигроскопична. Обычно ошибка метода составляет $\pm 0,1\%$.

Методика. Гидроокись, оксалат или другое подходящее соединение тория, осажденное, как указано в разделе III, фильтруют с отсасыванием, применяя беззольный бумажный фильтр и платиновый конус или другую подходящую воронку, и затем высушивают при 110° во взвешенном платиновом или кварцевом тигле. Тигель осторожно нагревают до полного озоления фильтра и после прокаливания на полном пламени горелки Мекера помещают его в муфель при 1000° или выше примерно на 15 мин., после чего, охладив в эксикаторе, взвешивают ThO_2 .

3) **Оксихинолят тория.** Оксихинолят тория, осажденный избытком реактива, содержит одну избыточную молекулу кристаллизационного оксихинолина. Эта избыточная молекула очень медленно удаляется при 130—140° и полностью отщепляется за 3 часа при 160—170° [52], причем цвет соединения меняется от оранжево-красного до светложелтого. Однако после потери избыточной молекулы оксихинолина образующееся соединение $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$ не вполне стабильно при 160—170°. Поэтому рекомендуется взвешивать торий в виде $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ [64], который можно высушить

до практически постоянного веса при 130°. Ошибка около $\pm 0,2\%$.

Методика. Осадок оксихинолята тория фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном и хорошо промывают водой при комнатной температуре, высушивают при 130—135° до практически постоянного веса (около 2 час.), охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если желательно прокалить до окиси тория, оксихинолят фильтруют через бумажный фильтр, помещают в платиновый тигель и засыпают твердой щавелевой кислотой. Затем осадок осторожно прокаливают, как указано для гидроокиси.

2. Объемные методы

Вследствие постоянной валентности иона тория объемные методы не совсем удобны для его определения. Существующие объемные методы сравнительно длительны, не особенно точны и включают операцию осаждения тория в виде нерастворимого соединения. Избыток осадителя определяют при помощи индикатора или электрометрически, или в большинстве случаев нерастворимое соединение тория отфильтровывают, промывают и определяют торий косвенным путем, по аниону соли (молибдату, иодату, оксалату, оксихиноляту и т. п.).

1) Молибдатный метод. Анализируемый раствор, слегка подкисленный уксусной кислотой, титруют стандартным раствором молибдата аммония, применяя в качестве внешнего индикатора дифенилкарбазид [48]. Трудность метода состоит в том, что для получения медленно появляющейся розовой окраски требуется значительный избыток реактива, что приводит к сравнительно большой индикаторной поправке. Заметные количества урана мешают определению; допустимы умеренные количества кальция и редкоземельных элементов. Метод быстрый, но ошибка составляет 2%.

Избыток молибдата можно также определить электрометрически [49]. Титрование проводят, как указано выше, с использованием каломельного (0,1 н.) электрода сравнения и индикаторного электрода из молибденовой проволоки. Определению не мешают даже очень большие количества кальция. Ошибка метода $\pm 0,3\%$.

Третий вариант молибдатного метода заключается в осаждении молибдата тория, фильтровании, промывании, растворении и определении молибдена обычным путем [49]. Это определение проводят путем восстановления молибдена до трехвалентного состояния в редукторе Джонса, заполненном амальгамированным цинком; восстановленный раствор собирают в раствор железных квасцов и титруют образовавшееся железо (II) сульфатом церия (IV). Элементы, не соосаждающиеся с молибдатом тория, не мешают. К ним относятся кальций, редкие земли и уран в умеренных количествах; однако в присутствии урана необходимо видоизменить условия осаждения (см. раздел III, 1, стр. 231). Помехи от других элементов не изучались. Метод требует сравнительно много времени, но это не является препятствием для его применения. Ошибка метода порядка 0,5%.

Методика (прямое титрование) [48, 49]. Берут такое количество раствора, чтобы в нем содержалось 100—200 мг тория, и разбавляют до 150 мл; pH доводят аммиаком до 1—2. Прежде чем устанавливать pH, избыточное количество соляной или азотной кислоты удаляют выпариванием. Прибавляют 11—12 мл ледяной уксусной кислоты и титруют раствор при постоянном перемешивании титрованным раствором молибдата аммония до тех пор, пока капля раствора, прибавленная к капле индикаторного раствора, помещенного на белую пластинку для капельного анализа, не даст слабого розового окрашивания. Индикатор готовят, по крайней мере, за 2 недели до употребления; для этого растворяют 0,25 г дифенилкарбазида в 100 мл 95%-ного этилового спирта. Раствор молибдата аммония готовят, растворяя 7,6 г соли $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды, и устанавливают титр, титруя определенный объем стандартного раствора нитрата тория, содержащего на 150 мл 11 мл ледяной уксусной кислоты. Должен быть проведен холостой опыт. Для получения хороших результатов требуется известный навык.

Методика (электрометрическое титрование) [49]. Растворы для титрования готовят точно так же, как и для прямого титрования, описанного выше. В стакан, в котором должно производиться титрование, погружают

каломельный (0,1 н.) электрод и молибденовый индикаторный электрод и соединяют с потенциометром. Температуру повышают до 50—55° и поддерживают на этом уровне до окончания титрования. Конечную точку определяют по кривой, построенной в координатах: объем прибавленного раствора молибдата аммония — показания потенциометра.

Методика (титрование молибдена в молибдате) [49]. Навески, содержащие 0,15—0,2 г окиси тория, помещают в стаканы емкостью по 250 мл. После растворения навесок избыток минеральной кислоты удаляют упариванием почти досуха, затем разбавляют водой до 150 мл и, прибавляя 11 мл ледяной уксусной кислоты, раствор делают приблизительно 7%-ным по уксусной кислоте. Прибавляют 15 мл густой бумажной массы и 1 мл раствора дифенилкарбазида (0,5 г на 200 мл 95%-ного этилового спирта). Затем добавляют из бюретки раствор парамолибдата аммония (7,6 г/л) при помешивании до тех пор, пока индикатор не сообщит раствору интенсивно розовую окраску. После того как осадок сядет, находящийся сверху раствор может быть испытан на полноту осаждения. Содержимое стаканов нагревают до кипения и фильтруют в горячем виде через бумажный фильтр «синяя лента» диаметром 11 см в стакан емкостью 400 мл. Осадки промывают пять-шесть раз горячей разбавленной (1 : 100) уксусной кислотой. Стаканы можно не очищать палочкой с резиновым наконечником, но необходимо тщательно сполоснуть два-три раза промывной жидкостью. Промытые осадки вместе с фильтрами переносят в стаканы (на 250 мл), которые использовались для осаждения, и в каждый стакан вливают по 25 мл соляной кислоты. Содержимое стаканов перемешивают до измельчения фильтров. Добавляют по 75 мл воды, смеси нагревают до кипения и фильтруют, пока растворы еще горячие, через бумажный фильтр «синяя лента» диаметром 11 см в стаканы на 400 мл. (Продолжительное кипячение приводит к полному восстановлению молибдена и разложению бумажной массы.) Бумажную массу и фильтр промывают пять-шесть раз горячей соляной кислотой (1 : 100). После охлаждения фильтратов до комнатной температуры их пропускают через редуктор Джонса в

10%-ный раствор (взятый с пятикратным избытком от теоретического) железных квасцов, к которому добавлено 2—3 мл фосфорной кислоты, и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия (IV). В качестве индикатора применяют 2 капли раствора ферроина. На конец титрования указывает переход розовой окраски раствора в бесцветную или светлоголубую.

2) Иодатный метод. Метод состоит в осаждении иодата тория [90] или калия-тория [38], промывании и растворении в подкисленном растворе иодида калия. Выделяющийся иод титруют тиосульфатом натрия. Метод относительно быстр и особенно применим при содержании тория менее 10 мг. Ошибка метода около 1%.

Методика [6, 90]. Помещают 5 мл испытуемого раствора с содержанием тория 1—10 мг в градуированную коническую центрифужную пробирку емкостью 15 мл, добавляют 2,5 мл азотной кислоты, а затем 5 мл реактива (15% KJO_3 в 50%-ной азотной кислоте). После перемешивания взвесь центрифугируют при 2000 об/мин. Трудно фильтрующийся иодат тория дает в этих условиях плотный, легко отделяющийся осадок. Слой жидкости сливают, осадок размешивают с 8 мл воды и вновь отфильтровывают. Такую промывку проводят 4 раза; найдено, что этого достаточно для удаления всех заметных количеств растворимых окислителей. Прибавляют в пробирку приблизительно 2 г иодида калия в виде концентрированного водного раствора и затем соляную кислоту в количестве, достаточном для растворения осадка. Образующийся иодный раствор смывают в коническую колбу и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия без индикатора.

3) Оксалатный метод. Состав оксалата тория, повидимому, меняется в зависимости от условий осаждения. Если осадок получен путем прибавления к раствору тория щавелевой кислоты или оксалата, в нем недостает около 3% оксалата, в обратном же случае, при прибавлении раствора тория к щавелевой кислоте, осадок отвечает теоретическому составу [91]. Этот факт можно использовать для определения тория объемным методом, и хотя прибавление раствора тория к щавелевой кислоте не совсем удобно, большая точность метода оправдывает это неудобство.

Методика [91]. Нагревают взятый в избытке раствор щавелевой кислоты и постепенно при помешивании к нему приливают горячий анализируемый раствор. Весьма важно прибавлять раствор тория к щавелевой кислоте, а не наоборот. После того как смесь постоит 15—30 мин. на водяной бане, осадок отфильтровывают через тигель Гуча с асбестом или через стеклянный тигель-фильтр и хорошо промывают холодной водой, содержащей 4 капли H_2SO_4 на 100 мл. Тигель с осадком помещают в стакан с 100 мл воды, нагревают приблизительно до 85° и прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1). Как только большая часть осадка растворится, прибавляют титрованный раствор перманганата калия, температуру снова доводят до 85° и заканчивают титрование. Если раствор поддерживают в горячем состоянии, конец титрования достаточно резок.

Более предпочтительный метод титрования состоит в том, что из бюретки или пипетки к оксалату тория прибавляют избыток сульфата церия, нагревают до полного окисления оксалата, охлаждают и титруют избыток иона церия (IV) сульфатом железа (II), применяя в качестве индикатора ферроин.

Можно также использовать в качестве осадителя умеренный объем титрованной щавелевой кислоты и после фильтрования оттитровать избыток щавелевой кислоты в фильтрате.

4) Оксихинолятный метод. Осаждают оксихинолят тория $Th(C_9H_6NO)_4 \cdot C_9H_6NOH$. Выделившийся осадок промывают и растворяют в кислоте. *o*-Оксихинолин титруют броматом калия [92], причем образуется 5,7-дибром-*o*-оксихинолин. Ошибка метода около 1% [51].

Методика [51]. К раствору, содержащему 10—100 мг тория в 50—200 мл воды, добавляют (если нет избытка минеральной кислоты) 5 мл 2 н. уксусной кислоты и нагревают приблизительно до 90° . При наличии минеральной кислоты прибавляют гидроокись аммония до появления осадка, который вновь растворяют в уксусной кислоте, и раствор обрабатывают, как указано выше. Постепенно прибавляют в избытке *o*-оксихинолин (2,5 г растворяют в 6 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 100 мл) и полученный раствор доводят до кипения. Понемногу добавляют 2 н. ацетат аммония до образования

неисчезающего осадка и затем 20—25 мл избытка; охлаждают раствор до комнатной температуры, отфильтровывают осадок через стеклянный тигель-фильтр и промывают холодной водой. Осадок растворяют на фильтре 2 н. соляной кислотой и хорошо промывают фильтр. Фильтрат и промывные воды собирают в колбу для титрования иода, прибавляют 1 г бромиды калия и 2—4 капли 0,1%-ного метилового красного (натриевая соль). Полученный раствор титруют медленно при непрерывном перемешивании титрованным 0,1 н. раствором бромата калия до перехода окраски из красной в желтую. Прибавляют 2—3 мл избытка бромата и смесь оставляют на некоторое время в закрытой склянке. Прибавляют 1 г иодида калия и выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия. Вместо титрования броматом можно влить из пипетки его заведомо избыточное количество и оттитровать избыток, как описано выше.

5) Различные объемные методы. Были исследованы различные электрометрические методы титрования тория, но все они длительны, и ко времени написания данной статьи ни один не превосходил методы, описанные выше. К электрометрическим методам относятся электрометрическое титрование оксалатом натрия или аммония, которое дает удовлетворительные результаты, однако редкие земли мешают определению [93], потенциметрическое титрование пикролоната тория солями титана (III) в атмосфере CO_2 , где титан восстанавливает нитрогруппу в аминогруппу [94], и, наконец, потенциметрическое титрование 30%-ным спиртовым раствором ферроцианида калия [95].

3. Колориметрические методы

Колориметрических методов для определения тория сравнительно мало. Поскольку ион тория бесцветен, эти методы основаны на образовании окрашенных производных или соединений, из которых можно получить окрашенные производные.

1) Парарсоновая кислота. Торий с *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислотой («парарсоновой кислотой») образует трудно растворимое и интенсивно окрашенное соединение; после осаждения его отфильтровывают или

центрифугируют, промывают и обрабатывают аммиаком или едким натром [37]. Окраску раствора измеряют на спектрофотометре [61]. Метод применим для количеств тория порядка 0,5—500 мкг, но при соответствующем подборе навески и размеров кюветы эти пределы можно

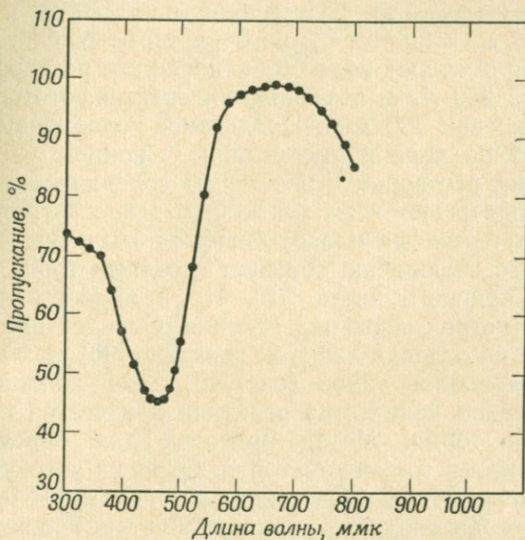


Рис. 39. Кривая спектральной пропускания при фотометрическом определении тория с *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислотой.

Данные получены на универсальном спектрофотометре Колемана, модель 11; измерения проводили относительно воды. Концентрация 0,1 мг ThO₂ на 100 мл.

широко варьировать. Цирконий мешает определению, так как его соединение с парарсоновой кислотой менее растворимо, чем ториевая соль; однако было установлено, что цирконий можно удалить, если он присутствует в сравнительно малых количествах, осаждая его тем же реактивом из сильно кислого раствора (рН 1 или 0) [61]. Чрезмерные количества урана мешают определению, но если соотношение уран : торий не выше 1000, помехи ничтожно малы. Ошибка метода около 10%, но при тщательном выполнении анализа она может быть снижена.

Описанная ниже методика была использована для определения тория в минералах и рудах; полученный спектр пропускания раствора показан на рис. 39.

Методика [37]. После осаждения ториевого соединения, фильтрования и промывания, как это было описано в разделе III, 1, стр. 234, осадок растворяют в тигле-фильтре 30 мл теплого 4%-ного раствора NaOH. Тигель один раз промывают водой, объединенные растворы разбавляют до 250 мл и измеряют на спектрофотометре его пропускание при 460 мк. Процентное содержание тория определяют по кривой пропускание — концентрация, полученной на растворах с известным содержанием тория, которые подвергают всем указанным выше операциям.

2) 1-(о-Арсенофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоновая кислота. Это соединение образует с солями тория осадок клубнично-красного цвета [75], что и является основой для колориметрического определения. Определение можно проводить, не отделяя избыток реактива [96], но характер полос поглощения таков (рис. 40), что должно быть точно отмерено количество реактива и известен порядок содержания тория. Метод пригоден для определения микрограммовых количеств тория. Окраска устойчива, по меньшей мере, 24 часа. Оптимальная область рН 0,3—1,0. Ошибка метода около 5% при условии тщательного проведения анализа.

Определению мешают цирконий и уран (IV), но уран (VI) не влияет, даже если его содержание превышает в 1000 раз содержание тория. Железо, предварительно восстановленное гидроксиламином, не мешает. Ионы свинца, бария, кальция, цинка, алюминия, меди, никеля, натрия, аммония и железа (II) в количестве 1 мг при количестве тория, меньшем 100 мкг, оказывают ничтожно малое влияние. Установлено, что 16 мг кальция или 10 мг аммония не мешают определению.

Методика [96]. Навеску, содержащую 5—100 мкг тория, упаривают несколько раз с азотной кислотой, причем в последний раз упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 0,5 мл HNO₃, добавляют 0,5 мл HCl и 1 мл 70%-ной HClO₄ и раствор упаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 5 каплями соляной кислоты и смывают в мерную колбочку на 10 мл со стеклянной пробкой.

Добавляют 1 мл 0,1%-ного водного раствора реактива, доводят до 10 мл и переносят в кювету. Пропускание измеряют при 545 мкм по отношению к раствору сравнения, состоящему из 1 мл реактива и 5 капель соляной

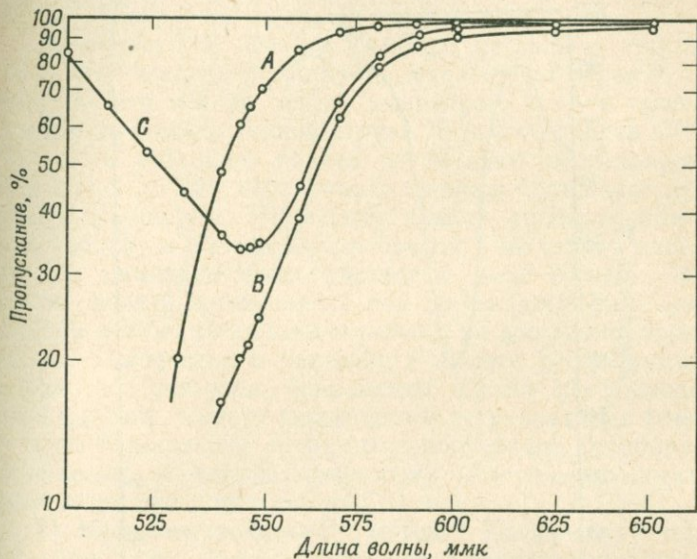


Рис. 40. Кривые спектральной пропускания (1-о-арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоновой кислоты.

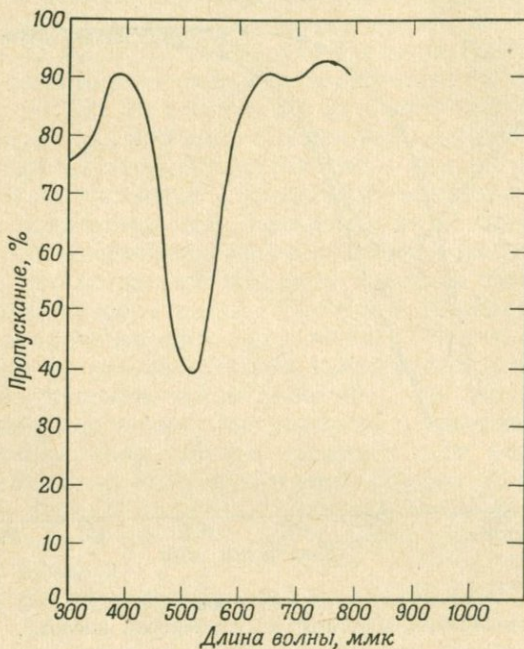
А — реактив относительно воды; В — реактив+торий относительно воды; С — реактив+торий относительно реактива.

кислоты, разбавленных до 10 мл. Состав реактива немного меняется от партии к партии, и это обуславливает изменения в окраске. Кроме того, растворы реактива не вполне устойчивы и после приготовления слегка бледнеют.

Другой метод состоит в осаждении *m*-нитробензоата тория, восстановлении нитрогруппы до аминогруппы, диазотировании и обработке β -нафтолом. При этом образуется краситель оранжевого цвета, который может быть определен колориметрическим методом [97, 98]. Основными недостатками метода являются сложность и

недостаточная точность, обусловленная относительно высокой растворимостью *m*-нитробензоата тория.

3) **Выделение иода** [99]. При восстановлении иодата тория фосфорноватистой кислотой в присутствии серной



Р и с. 41. Кривая спектральной пропускной способности иода в CCl_4 .

Измерения проводили относительно CCl_4 на спектрофотометре Колемана, модель 11S.

кислоты выделяется элементарный иод. Если эту реакцию проводить в присутствии четыреххлористого углерода, выделяющийся иод тотчас растворяется и сообщает четыреххлористому углероду синевато-красную окраску. Поскольку количество выделившегося иода строго эквивалентно количеству восстановленного иодата, измерение окраски раствора иода в четыреххлористом углероде можно использовать для косвенного определения иодата

тория. Существенно, чтобы иодат тория был свободен от других иодатов, так как определение косвенное.

На рис. 41 показана кривая спектральной пропускности раствора иода в четыреххлористом углероде; она имеет определенный минимум при 520 мк; закон Ламберта — Беера применим.

Методика [99]. Осадок $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ оставляют стоять на ночь. Отстоявшуюся жидкость декантируют через бумажный фильтр «синяя лента» диаметром 4 см и смывают осадок на фильтр тонкой струей 76%-ного спирта (80 мл 95%-ного этилового спирта разбавляют дистиллированной водой до 100 мл). Фильтр трижды промывают спиртовым раствором. Помещают кювету спектрофотометра под воронку и обрабатывают осадок 1 мл серной кислоты (1:1), смачивая этим раствором весь фильтр. Через 5 мин. фильтр промывают 6 раз дистиллированной водой. Общий объем промывной жидкости не должен превышать 10 мл. Добавляют к раствору в кювете 10 мл четыреххлористого углерода, прибавляют 0,2 мл фосфорноватистой кислоты, кювету закрывают и встряхивают в течение 2 мин. Немедленно измеряют пропускание раствора по отношению к четыреххлористому углероде на спектрофотометре при длине волны 520 мк.

4) Нефелометрический метод. Количества тория, меньше 1 мг, можно определить нефелометрически, используя иодат тория [37]. Торий после отделения от мешающих ионов обрабатывают избытком иодата калия и сравнивают со стандартными образцами, приготовленными аналогичным образом. Метод быстрый, пригоден для некоторых текущих анализов.

Методика [37]. Раствор тория, освобожденный от мешающих ионов и сульфатов и содержащий не более 1 мг тория, осаждают раствором аммиака, фильтруют, промывают и растворяют в 6 мл азотной кислоты (1:1). Азотнокислый раствор разбавляют до 42 мл и прибавляют 8 мл 7,5%-ного раствора KIO_3 . Оставляют стоять на 15 мин. (если тория меньше 0,1 мг — на 30 мин.) и сравнивают с серией приготовленных стандартных образцов, содержащих известные количества тория. Стаканы помещают на темную пластинку вдоль окна и рассматривают сверху.

5) **Другие методы.** Спектрохимическое определение затруднительно вследствие сложности спектра тория. Содержание тория в образце можно определить путем измерения его радиоактивности. Этот метод вначале был применен к анализу горных пород с очень малым содержанием тория. Довольно подробно эта методика описана в литературе [100—103] и в АСМР, сар. 28.

6) **Определение свободного тория.** Элементарный торий в отсутствие других свободных металлов может быть легко определен по количеству выделяющегося водорода при растворении в соляной кислоте. Косвенные методы включают определение окиси тория в металле при вакуум-плавке или взвешивание нерастворившегося остатка после обработки кислотой.

V. ИЗБРАННЫЕ МЕТОДИКИ

Избранные методики иллюстрируют главнейшие части предыдущих разделов данной статьи. Эти методики использовались для анализа руд и минералов. В них подробно описаны разложение образцов сложных минералов, отделение тория от различных мешающих элементов и его определение.

1. Весовые методы

1) **Фосфатно-гексамино-перекисный метод (для монацитового песка).** Данный метод первоначально был разработан применительно к монацитовому песку с таким расчетом, чтобы время проведения анализа не превышало 4—6 час. Хотя он не дает отделения титана от тория, тем не менее было найдено, что при введении соответствующей поправки результаты определения находятся в согласии с результатами более длительных методов определения тория в монацитовом песке.

Методика [29]. 10 г песка (100 меш) обрабатывают 25 мл серной кислоты и нагревают в закрытой платиновой чашке на плитке около 1 часа, время от времени перемешивая, при сильном выделении паров H_2SO_4 . Смесь охлаждают и вливают в стакан емкостью 250 мл, напол-

ненный льдом. Обмывают чашку водой и раствор перемешивают до тех пор, пока масса полностью не распадется.

Содержимое стакана сливают в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят до метки. Раствор хорошо перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» диаметром 12,5 см; первые 15—20 мл отбрасывают и количество, достаточное для нескольких аликвотных порций по 50 мл, собирают в сухую колбу. Аликвотную часть объемом 50 мл помещают в стакан емкостью 600 мл и разбавляют до 450 мл (рН 0,6—0,7). Раствор нагревают до кипения при постоянном перемешивании во избежание толчков. Понемногу добавляют 15 мл 5%-ного раствора пирофосфата натрия, доводят раствор до кипения и кипятят 1—2 мин. Дают осадку отстояться и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» диаметром 11 см. Осадок смывают с фильтра обратно в стакан струей воды, добавляют 30 мл NaOH (1 : 1), около 1 г перекиси натрия, разбавляют до 200 мл и кипятят 3—4 мин. После разбавления до 400 мл осадку дают отстояться и фильтруют через тот же фильтр, с которого он был смыт. Его растворяют на фильтре небольшим количеством горячей соляной кислоты (1 : 1), промывают фильтр горячей соляной кислотой (1 : 9), собирая раствор в исходный стакан. Повторяют операцию осаждения едким натром и затем осадок растворяют в соляной кислоте. Раствор разбавляют до 200 мл и приливают раствор аммиака до появления легкой мути. Затем по каплям прибавляют соляную кислоту до просветления раствора. Прибавляют 2—3 мл 5%-ного раствора нитрита натрия и 10 г хлорида аммония и нагревают раствор приблизительно до 60°. Прибавляют по каплям 2%-ный раствор гексаметилентетрамина (гексамина) при помешивании до помутнения раствора и 4 мл избытка. После отстаивания осадка прибавляют еще 1 мл гексамина, для того чтобы испытать на полноту осаждения. Нагревают до 70°, дают осадку отстояться и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Осадок растворяют на фильтре горячей соляной кислотой (1 : 1) и промывают фильтр разбавленной соляной кислотой (1 : 9). Повторяют осаждение гексамином, осадок растворяют

в горячей азотной кислоте (1 : 2) и фильтр промывают азотной кислотой (1 : 9).

Этот раствор собирают в стакан емкостью 250 мл, разбавляют до 100—125 мл и добавляют 10 мл 30%-ной перекиси водорода. При помощи рН-метра контролируют повышение рН до 1,0—1,5 за счет добавок NH_4OH и нагревают раствор до 50°. Осадок фильтруют и вновь растворяют примерно в 10 мл азотной кислоты (1 : 2). Добавляют 10 мл 30%-ной H_2O_2 , разбавляют до 100 мл и определяют спектрофотометрически содержание присутствующего TiO_2 путем измерения пропускания раствора при 400 мкм и сравнения со стандартной кривой, полученной при тех же условиях. Затем рН раствора вновь доводят гидроокисью аммония до 1,0—1,5; после нагревания осадок количественно переносят на бумажный фильтр «белая лента» диаметром 9 см, используя в качестве промывной жидкости 2%-ный раствор нитрата аммония. Осадок прокаливают в платиновом тигле при 1000°; в полученный вес вносят поправку на содержание TiO_2 .

2) Щелочно-фторидно-перекисный метод. Этот метод предназначен для анализа руд с содержанием окиси тория около 0,04% и выше.

Методика [105]. Тонко измельченную навеску 5 г сплавляют с 3 г перекиси натрия в фарфоровом тигле. Затем сплав погружают в стакан с 180 мл теплой воды и размешивают, после чего нейтрализуют азотной кислотой (1 : 1) и приливают несколько миллилитров избытка. Тигель вынимают и ополаскивают, а промывные воды присоединяют к основному раствору. Раствор охлаждают приблизительно до 50°, прибавляют 1 мл 30%-ной перекиси водорода и осаждают торий 50%-ным раствором едкого натра, прибавляя 10 мл избытка щелочи. Смесь нагревают несколько минут на водяной бане, охлаждают, фильтруют, тщательно промывают теплым 0,1%-ным раствором NaNO_3 .

Осадок переносят с фильтра в исходный стакан, а остаток на фильтре растворяют 15 мл теплой азотной кислоты (1 : 1). Фильтр промывают водой и сохраняют. Раствор осторожно кипятят примерно 5 мин., чтобы разрушить оставшуюся перекись. Затем разбавляют до

190 *мл* водой и охлаждают, после чего прибавляют NH_4OH до свертывания образовавшегося осадка; следует избегать слишком большого избытка аммиака (1—2 капель избытка уже достаточно). Прибавляют 3 капли 0,1% -ного спиртового раствора индикатора (метилловый красный) и очень тщательно нейтрализуют раствор азотной кислотой (1 : 50) до тех пор, пока окраска индикатора не станет желтой или чуть оранжево-розовой. Затем, подогрев раствор до начала кипения, нагревание сразу прекращают и, после того как осадок сядет на дно, вновь устанавливают кислотность, как было указано ранее. Раствор фильтруют, осадок промывают 0,1% -ным раствором нитрата аммония и растворяют его на фильтре в 15 *мл* теплой азотной кислоты (1 : 1), тщательно промывают фильтр водой (фильтр сохраняют) и повторяют осаждение аммиаком, как описано выше.

Фильтр развертывают и осадок гидроокиси смывают небольшим количеством воды в платиновую чашку. Фильтр вместе с оставшимся от предыдущего осаждения осадком и золу всыпают в чашку, содержащую основной осадок. Объем раствора в этот момент должен быть около 15—25 *мл*. Прибавляют 10—15 *мл* фтористоводородной кислоты, закрывают чашку платиновой крышкой и нагревают ее на водяной бане не менее 1 часа, время от времени перемешивая, а затем оставляют на 30 мин. при комнатной температуре. Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» на эбонитовой воронке. Фильтр промывают разбавленной фтористоводородной кислотой и дважды водой. Осадок переносят в платиновый тигель, прикрывая его платиновой крышкой таким образом, чтобы обеспечить доступ воздуха, и осторожно сжигают осадок при низкой температуре. Прибавляют небольшое количество $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, достаточное для того, чтобы только растворить весь осадок (1 г или менее, в зависимости от величины фторидного осадка), и осторожно сплавляют до получения прозрачного плава. Сплавление следует проводить осторожно, чтобы предотвратить бурную реакцию и потери тория от разбрызгивания. Плав охлаждают и выщелачивают 300 *мл* воды, содержащей 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Раствор нагревают приблизительно до 50°, прибавляют 0,5 *мл*

30 %-ной перекиси водорода и осаждают торий 50 %-ным раствором едкого натра с избытком около 4 мл. Нагревают несколько минут на водяной бане, охлаждают, фильтруют через наиболее пористый бумажный фильтр и тщательно промывают осадок теплым 0,1 %-ным раствором нитрата натрия. Это и последующее осаждения проводятся для освобождения от сульфатов.

Осадок растворяют на фильтре 10—15 мл теплой азотной кислоты (1 : 1), промывают фильтр водой (фильтр сохраняют) и повторяют описанное выше осаждение едким натром и перекисью водорода. Осадок отфильтровывают, промывают 0,1 %-ным раствором нитрата натрия, растворяют на фильтре в 10—15 мл теплой азотной кислоты (1 : 1) и промывают фильтр водой (фильтр сохраняют). Раствор нагревают и осторожно кипятят в течение примерно 5 мин. до разрушения перекиси. Объем раствора доводят приблизительно до 150 мл, после чего раствор охлаждают и добавляют NH_4OH в очень небольшом избытке, необходимом для образования более компактного осадка. Прибавляют несколько капель метилового красного и тщательно нейтрализуют раствор до тех пор, пока окраска индикатора не станет желтой или чуть оранжево-розовой. Раствор подогревают до начала кипения, удаляют нагреватель, дают осадку осесть и, в случае необходимости, вновь устанавливают кислотность. Фильтруют через менее плотный фильтр и промывают 0,1 %-ным раствором нитрата аммония. Осадок растворяют на фильтре 10—15 мл азотной кислоты (1 : 1), фильтр промывают водой (фильтр сохраняют) и повторяют осаждение аммиаком. Затем фильтруют и промывают 0,1 %-ным раствором нитрата аммония. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель и туда же помещают фильтры, оставшиеся от предыдущих осаждений. Фильтры озоляют на слабом огне в неплотно закрытом тигле.

Тигель заполняют на две трети фтористоводородной кислотой (около 10 мл) и закрывают. Смесь нагревают на водяной бане от 30 мин. до 1 часа (продолжительность зависит от объема осадка), затем переводят струей воды в платиновую чашку и тщательно очищают тигель. Объем раствора доводят до 25—30 мл, дают ему

несколько минут отстояться и фильтруют. Осадок промывают разбавленной фтористоводородной кислотой и дважды водой. Осадок осторожно прокаливают в закрытом тигле. Фторидный осадок переводят в раствор при помощи пиросульфата калия и дважды осаждают едким натром и перекисью водорода, как было описано выше. Последний осадок щелочно-перекисного осаждения растворяют в 10 мл азотной кислоты (1 : 1). Раствор кипятят 5 мин. для разрушения перекиси и восстановления церия, затем его охлаждают и прибавляют в очень малом избытке NH_4OH , только до свертывания осадка. Вводят 2 капли индикатора и нейтрализуют разбавленной азотной кислотой до появления красной окраски. Раствор нагревают до начала кипения, затем удаляют нагреватель, прибавляют 5 мл 30%-ной перекиси водорода, один раз перемешивают и тотчас вливают точно 1 мл азотной кислоты (1 : 4). Общий объем раствора должен равняться 100 мл. Нагревают 5 мин. на водяной бане, добавляют бумажную массу, фильтруют и тщательно промывают промывной жидкостью с нитратом аммония. Осадок прокаливают очень осторожно в платиновом тигле с неплотно закрытой крышкой при умеренной температуре и взвешивают в виде окиси тория. Необходимо иметь в виду, что осадок имеет склонность к разбрызгиванию и что при быстром нагревании в незакрытом тигле возможны механические потери. Если осадок не чисто белый, его растворяют в 10 мл горячей азотной кислоты (1 : 1), раствор кипятят для разрушения перекиси и восстановления церия. Затем торий вновь осаждают, прокаливают и взвешивают.

3) **Фторидно-гексамино-оксалатный метод** [25]. Этот метод применим к различным типам руд; он является примером применения фторида, гексамина и оксалата для отделения тория от мешающих элементов. Метод длителен и неприменим к рудам, содержащим очень малые количества тория.

Методика. Тонко измельченную и точно взвешенную навеску (около 1 г) руды переносят в платиновый тигель емкостью 30 мл. Смачивают небольшим количеством воды, приливают около 20 мл 48%-ной фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. Если

образец содержит много кремнезема, эту операцию повторяют. После обработки фтористоводородной кислотой прибавляют в тигель 10 г сухого KHF_2 , тигель закрывают и нагревают на очень слабом пламени горелки Меккера до полного удаления влаги и реакционных газов. Затем постепенно увеличивают пламя и нагревают до красного каления, пока плав не станет прозрачным. Тигель непрерывно вращают для перемешивания расплава и наблюдают за сплавлением, так как этот материал имеет свойства пениться, всплывать и разбрызгиваться. При охлаждении плав вращают, чтобы образовался тонкий слой на стенках тигля. По охлаждении тигель помещают в большую платиновую чашку, приливают около 200 мл воды и 25 мл 48%-ной фтористоводородной кислоты и при помощи платиновой палочки извлекают плав из тигля и размельчают. Затем нагревают в течение 1 часа на водяной бане, охлаждают, фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» и промывают вначале разбавленной фтористоводородной кислотой, а в конце водой. Осадок прокаливают при $450\text{--}500^\circ$ и переводят в платиновую чашку при помощи 15 мл серной кислоты и небольшого количества холодной воды. Раствор упаривают до появления паров и охлаждают. Обмывают стенки чашки водой и вновь упаривают до появления паров. По охлаждении прибавляют около 100 мл воды, перемешивают и нагревают на водяной бане для растворения твердой фазы. Раствор переводят в стакан емкостью 400 мл. Если в платиновой чашке остается некоторое количество нерастворившегося материала, его растворяют в теплой соляной кислоте (1 : 1) и добавляют в стакан. Обычно при этом весь материал растворяется, если же и остаются какие-то нерастворившиеся частицы, они растворяются после прибавления аммиака и нитрита натрия. Раствор делают почти нейтральным при помощи аммиака и прибавляют к нему постепенно 10%-ный раствор нитрита натрия для восстановления четырехвалентного церия в трехвалентный. В присутствии церия раствор окрашен в интенсивно желтый цвет, и при прибавлении нитрита он светлеет, если нет железа или других окрашенных ионов. Прибавляют гидроокись аммония в 10%-ном избытке, оставляют раствор остыть и дают осесть осадку,

после чего фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Осадок промывают небольшим количеством холодного промывного раствора (2% NH_4Cl + 10% NH_4OH), растворяют его на фильтре горячей HCl (1 : 2) и возвращают раствор в исходный стакан. Если осадок был велик, необходимо вынуть фильтр из воронки и промыть 10—15 мл горячей HCl (1 : 1) в маленьком стакане. Этот раствор фильтруют в исходный стакан, а фильтр хорошо промывают горячей 5%-ной HCl *.

К объединенным фильтратам и промывным водам прибавляют гидроокись аммония (1 : 1) до образования слабой не исчезающей мути или осадка, а затем несколько капель HCl (1 : 1) для растворения осадка. Раствор разбавляют до 200 мл и вводят NH_4Cl в таком количестве, чтобы сделать раствор 5%-ным по этой соли. Добавляют 0,5—1,0 мл 10%-ного раствора нитрита натрия, раствор хорошо перемешивают и нагревают приблизительно до 60—70°. Понемногу добавляют 2%-ный раствор гексамина до появления мути и затем 3—4 мл избытка. Раствор хорошо перемешивают, нагревают не выше 75° для коагулирования осадка и оставляют отстояться. Прибавляют к прозрачной жидкости 1 мл раствора гексамина, чтобы проверить на полноту осаждения. Если при этом образуется осадок, приливают гексамин порциями по 1 мл до прекращения образования осадка. После отстаивания осадок фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» **

* Если, кроме окиси тория, присутствует много полоторных окислов других металлов, на этой стадии анализа целесообразно предварительно удалить железо путем экстрагирования эфиром или же провести оксалатное осаждение. Для экстрагирования железа аммиачный осадок растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1), охлаждают и взбалтывают с эфиром. Оксалатное осаждение является более длительной операцией. Раствор аммиачного осадка в HCl выпаривают досуха и проводят оксалатное осаждение, как описано выше. Оксалаты прокаливают при 500°, по крайней мере, в течение 2 час., растворяют в горячей концентрированной азотной кислоте, разбавляют и осаждают гидроокисью аммония. Осадок растворяют в горячей HCl (1 : 1) и продолжают операцию разделения гексамином. Если азотная кислота не растворяет прокаленных оксалатов, необходимо сплавление с пиросульфатом.

** При фильтровании осадков, встречающихся при данном методе анализа, полезно в носик фильтра помещать немного бумажной массы.

и промывают 5%-ным хлоридом аммония. Фильтрат проверяют на полноту осаждения, прибавляя 1 мл раствора гексамина. Осадок растворяют на фильтре горячей соляной кислотой (1:2) и промывают горячей 5%-ной HCl. Осаждение гексамином повторяют дважды или до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать осадок, если его сделать сильно аммиачным.

Окончательный осадок растворяют, как указано выше, и собирают в стакан емкостью 250 мл. Раствор упаривают досуха на водяной бане, обрабатывают остаток 20—25 мл 10%-ной щавелевой кислоты, перемешивают и прибавляют до 100 мл. Стакан закрывают, раствор осторожно кипятят в течение нескольких минут и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента», промывают 1—2%-ным раствором щавелевой кислоты, прокаливают при 1100°, охлаждают и взвешивают в виде ThO₂.

4) Иодатно-оксалатный метод [104]. Этот метод, разработанный применительно к монацитовому песку, можно успешно применять и к другим рудам. Это пример использования иодата для отделения тория от редких земель.

Методика. Образец около 5 г точно взвешивают в кварцевой выпарной чашке и обрабатывают концентрированной H₂SO₄ из расчета 8 мл кислоты на 5 г монацита. (Материал, не разлагаемый серной кислотой, следует сплавливать с NaHSO₄, KHF₂ или щелочью.) Смесь перемешивают стеклянной палочкой, чашку покрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане почти до 200°. Нагревание продолжают в течение 2 час. при частом перемешивании, причем следует избегать разбрызгивания, кипения H₂SO₄ или перегрева.

Чашку охлаждают и при постоянном помешивании добавляют ледяную воду в количестве 50—60 мл на каждые 5 г монацита. Мутную жидкость декантируют в стакан емкостью 400 мл, а остаток тяжелых минералов обрабатывают концентрированной H₂SO₄ (2 мл на каждые 5 г монацита) и нагревают 3 часа, как указывалось выше. Затем чашку охлаждают и прибавляют холодной воды, как и раньше. Весь материал смывают в стакан на 400 мл и тщательно перемешивают до растворения всех раство-

римых солей. Раствор нагревают приблизительно до 40° и добавляют 0,5 мл 1%-ного раствора желатина. Если раствор после перемешивания и стояния не становится прозрачным, можно прибавить больше желатина. Раствор фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» и остаток на фильтре тщательно промывают водой. Остаток обрабатывают, в случае необходимости, следующими способами: нерастворимый остаток, состоящий из кремнезема и минералов, переносят в платиновую чашку и прокаливают; смешивают приблизительно с трехкратным по весу количеством KHF_2 , доводят до плавления и перемешивают платиновой проволокой; по охлаждению вливают 2 мл H_2SO_4 и нагревают до сильного дымления. Нерастворившийся остаток сплавляют с карбонатом натрия, выщелачивают водой и подкисляют H_2SO_4 . Отфильтровывают осадок, если он остался, а сернокислые экстракты соединяют с основным раствором.

Объем раствора должен быть около 100 мл, если было взято 5,0 г монацита. В случае больших навесок раствор доводят до определенного объема в мерной колбе такой емкости, чтобы каждые 100 мл полученного раствора соответствовали 5 г исследуемого материала. В стакан емкостью 600 мл, содержащий 100 мл прозрачного раствора, добавляют при помешивании 50 мл HNO_3 . Если присутствуют соли церия (IV), то перед иодатным осаждением их следует восстановить, добавляя к кислому раствору перекись водорода. В другом стакане растворяют 16 г иодата калия в 50 мл концентрированной азотной кислоты и 30 мл дистиллированной воды. Раствор иодата медленно добавляют к кислому раствору монацита при непрерывном помешивании. Стакан покрывают часовым стеклом и охлаждают в ледяной воде до комнатной температуры. Охлажденную смесь фильтруют через особо плотный фильтр ватман № 541. Этот фильтр применяют для каждого фильтрования вплоть до фильтрования оксалата. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным. Последние следы иодата смывают на фильтр 30—50 мл промывной жидкости, содержащей в 1 л 8 г KJO_3 и 50 мл HNO_3 и соответствующее количество дистиллированной воды. Дают промывной жидкости полностью стечь с осадка, потом фильтр осторожно снимают с воронки и развертывают

над стаканом, в котором производили осаждение. Все следы осадка иодата смывают с фильтра 50—100 мл промывной жидкости. Осадок и промывную жидкость тщательно перемешивают, чтобы не оставалось никаких комков, вновь фильтруют через тот же фильтр, промывают на фильтре и дают промывной жидкости стечь. Затем осадок смывают в стакан с развернутого фильтра 50—100 мл дистиллированной воды. Водную суспензию нагревают и доводят почти до кипения, добавляя в то же время HNO_3 до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и свободным от осадка. Азотную кислоту приливают малыми порциями и с интервалами, обычно требуется 30—90 мл (60 мл на 0,5 г ThO_2). Приготавливают раствор иодата калия в кипящей воде с таким расчетом, чтобы на каждые 60 мл азотной кислоты, применяемой для растворения осадка, пришлось 8 г иодата калия. Иодат калия прибавляют к горячему раствору иодата тория при интенсивном перемешивании. Охлаждают стакан в ледяной воде до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают, смывают с фильтра и вновь фильтруют, как было указано для первого осаждения иодата. Затем осадок смывают в стакан и обе стороны фильтра тщательно промывают водой. Объем раствора со взвешенным в нем осадком должен быть около 100 мл.

Взвесь нагревают приблизительно до 40° , прибавляют 25 мл HCl и пропускают из баллона сернистый газ до получения прозрачного светложелтого раствора, пахнущего сернистым газом. Сначала смесь имеет темнокоричневый цвет, указывающий на наличие свободного иода, но затем раствор быстро светлеет. Прозрачный раствор фильтруют через тот же самый фильтр, который применялся ранее. Необходимо следить за тем, чтобы на фильтре полностью отсутствовали частицы иодата (на бумаге не должно быть коричневых пятен от иода). Фильтрат вновь пропускают через фильтр и тщательно промывают дистиллированной водой. Для этого достаточно около 200 мл воды. Хорошо перемешанные фильтрат и промывные воды подщелачивают крепким раствором аммиака. Раствор с выпавшим белым осадком гидроокиси оставляют стоять на 1 час. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр, а фильтрат испытывают аммиаком, чтобы быть уверенным в

отсутствии в нем тория. Осадок промывают 50—100 мл аммиачного раствора хлорида аммония (5%-ный раствор NH_4Cl и несколько капель раствора NH_4OH уд. веса 0,880). 25 мл HCl приливают к 100 мл дистиллированной воды и пропускают такую кислоту через фильтр, чтобы растворить гидроксид тория. Раствор пропускают через тот же фильтр и затем последний хорошо промывают горячей дистиллированной водой. Раствор и промывные воды (около 400 мл) доводят до кипения и вливают туда постепенно при непрерывном перемешивании кипящий раствор щавелевой кислоты (25 г на 200 мл воды). Осадок оксалата перемешивают и оставляют на ночь отстояться (12—16 час.).

Оксалат тория отфильтровывают через новый фильтр «синяя лента» и промывают дистиллированной водой (около 50 мл); необходимо убедиться, что осадок полностью удален со стенок стакана. Последние следы можно снять маленькими кусочками фильтровальной бумаги. Влажный фильтр с осадком оксалата помещают во взвешенный платиновый тигель и осторожно нагревают, чтобы фильтр обуглился, но не воспламенился. После прекращения выделения дыма продукт прокаливают при 900—1000° до постоянного веса (но не менее 2 час.).

5) **Определение следов тория в рудах** [37]. Данная методика, разработанная специально для химического концентрирования тория, применима для различных руд и минералов всех типов. После того как торий сконцентрирован, его можно определить различными методами. В число этих методов входят колориметрический метод с параарсоновой кислотой, нефелометрический метод с иодатом и весовой метод, в котором применяется осаждение аммиаком и перекисью водорода. Весовой метод предпочтителен при содержании тория более 1 мг.

Методика [37]. Для образцов, содержащих менее 0,04% тория, берут навески по 5 г, а при более высоком содержании тория — пропорционально меньшие. Для образцов с общей радиоактивностью, эквивалентной 0,015% урана или меньшей, берут навески по 5 г. Образец измельчают так, чтобы частицы проходили через сито 60—80 меш, и взвешивают. Если он содержит органические вещества или сульфиды, его прокаливают при

высокой температуре на горелке Меккера или Фишера. Затем обрабатывают в закрытой платиновой чашке на водяной бане 40 мл HNO_3 (1 : 1) в течение 30 мин. Снимают крышку, приливают 10—15 мл HF и раствор медленно упаривают на водяной бане досуха. Если обнаруживается большое количество неразложившегося материала, повторяют обработку кислотой. Навеску еще дважды упаривают досуха с азотной кислотой. Сухой остаток переносят в фарфоровый или стеклянный сосуд, платиновую чашку обмывают HCl (1 : 1), прибавляют 10 мл HCl и раствор упаривают досуха. Затем следует двукратное упаривание досуха с соляной кислотой. Остаток обрабатывают 20 мл HCl (1 : 1) при закрытой крышке, раствор фильтруют и остаток промывают горячей HCl (1 : 1), а под конец небольшим количеством горячей воды. Затем этот остаток прокаливают в платиновом тигле, прибавляют немного фтористоводородной кислоты и 1 каплю H_2SO_4 и раствор упаривают досуха. Нерастворившийся остаток спекают с возможно меньшим количеством карбоната натрия и растворяют в HCl (1 : 1). Если и в этом случае остается неразложившийся остаток, то его отфильтровывают, спекают с Na_2CO_3 и растворяют в HCl (1 : 1).

Если при обработке сплавленной массы соляной кислотой (1 : 1) выделяется много SiO_2 , то раствор выпаривают досуха в платиновом сосуде, обрабатывают фтористоводородной кислотой и несколькими каплями H_2SO_4 , а затем нагревают раствор до выделения паров. Остаток растворяют в HCl (1 : 1) и присоединяют к основной массе. Если при обработке соляной кислотой выделяется небольшое количество SiO_2 или она вовсе не выделяется, раствор прибавляют к предыдущим фильтратам. Объединенный фильтрат упаривают приблизительно до 25 мл. Если образуется осадок за счет гидролиза, его следует оставить в растворе или, если он отфильтрован, присоединить к фосфатному осадку при прокаливании. Раствор выпаривают досуха для удаления свободной кислоты и затем прибавляют 10 мл HCl (1 : 1). Раствор нагревают около 5 мин. на водяной бане, приливают 130 мл воды и продолжают нагревание до растворения всех растворимых солей. Постепенно при перемешивании прибавляют 10 мл раствора нитрата циркония $[1,05 \text{ г } \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на

100 мл воды] и нагревают приблизительно до 90° . Прибавляют 4 г диаммонийфосфата, растворенного в 20 мл воды, и раствор разбавляют водой до 200 мл. Стакан накрывают и держат на водяной бане не менее 4 час. Прибавляют бумажную массу, перемешивают раствор и фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 11 см. Осадок затем промывают 4%-ным раствором нитрата аммония. Фильтр и осадок переносят в фарфоровый тигель и постепенно нагревают до выгорания угля от фильтра. Остаток переносят в платиновую чашку на 100 мл или тигель, увлажняют небольшим количеством воды и приливают 20 мл HF. Чашку закрывают платиновой крышкой, нагревают до перехода осадка в раствор и упаривают на водяной бане до 8 мл. Вновь прибавляют 10 мл HF, раствор снова упаривают приблизительно до 8 мл и затем разбавляют 30 мл воды. Раствор нагревают на водяной бане и приливают 10 мл раствора нитрата ртути (I) (этот раствор готовят, растворяя 0,952 г $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды, содержащей несколько капель HNO_3). Прибавляют 10 мл разбавленной HCl (7:100) и раствор перемешивают платиновой палочкой. Нагревают несколько минут на водяной бане и затем оставляют стоять при комнатной температуре примерно на 4 часа. По истечении этого времени фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» диаметром 9 см в эбонитовой воронке. Осадок дважды промывают 10—15 мл промывного 5%-ного раствора HF, готовя этот раствор непосредственно в чашке с осадком, и тщательно очищают стенки чашки резиновой палочкой. Затем осадок дважды промывают водой. Осадок с фильтром переносят в платиновый тигель на 20 мл, хорошо защищают от тока воздуха и осторожно сжигают при температуре ниже 500° в шкафу с хорошей тягой до полного сгорания бумаги и улетучивания HgCl. Осадок следует прокалывать медленно и осторожно, так как при слишком быстром улетучивании HgCl могут произойти потери тория вследствие распыления. Прокалывание при слишком высокой температуре может превратить фторид тория в труднорастворимую окись тория. Фторидный остаток тщательно смачивают несколькими каплями воды и добавляют около 8 мл фтористоводородной кислоты. Тигель закрывают и затем нагревают на водяной бане

в течение 20 мин. Содержимое переносят в платиновую чашку, стенки тигля увлажняют и тщательно очищают резиновой палочкой. Раствор разбавляют водою до 40 мл, прибавляют 10 мл раствора нитрата ртути (I) и смесь нагревают. Приливают 1 мл разбавленной HCl (7:100), перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 4 часа. Затем фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 9 см в эбонитовой воронке и дважды промывают промывным раствором HF и дважды водою. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель на 20 мл и затем осторожно прокаливают при температуре ниже 500° в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу до полного сгорания бумаги и улетучивания HgCl. Остаток в тигле тщательно смачивают несколькими каплями воды и высушивают на водяной бане; затем осторожно приливают 0,5 мл H₂SO₄ и нагревают тигель на электроплитке в течение 15 мин. после появления паров. Раствор охлаждают и осторожно доливают водою на три четверти тигля.

Прибавляют несколько капель сернистой кислоты, чтобы обесцветить возможно присутствующий церий (IV); раствор упаривают до появления паров и поддерживают дымящимся в течение 15 мин., после чего охлаждают, прибавляют около 10 мл воды и переводят содержимое в стаканчик на 50 мл. Тигель протирают резиновой палочкой, обмывают водою и присоединяют эти воды к содержимому в стакане (общий объем раствора должен быть 25—30 мл). Раствор осторожно нагревают и оставляют стоять около 4 час. Если содержание тория значительно или если конечный нерастворившийся остаток велик, разбавление водою и упаривание с серной кислотой следует провести в третий раз. Если присутствует сульфат свинца, его отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента» диаметром 7 см и несколько раз промывают слабой H₂SO₄ (1:99). Фильтрат собирают в платиновую чашку на 50 мл, упаривают до появления паров и отгоняют серную кислоту при невысокой температуре. Это удобно делать, выпаривая фильтрат в чашке на электроплитке до суха и затем вращая ее над небольшим пламенем горелки Бунзена до прекращения выделения паров. Температуру следует поддерживать не выше 450°, для того чтобы избежать образования окиси тория, которая в дальнейшем

может не раствориться полностью в азотной кислоте. Удаление свободной серной кислоты существенно, так как избыток сульфатов мешает выделению иодата тория. Прибавляют из пипетки 6 мл HNO_3 (1:1) и затем 1 каплю 30%-ной перекиси водорода. После умеренного нагревания добавляют 10 мл воды и продолжают нагревать на водяной бане несколько минут до растворения тория. Раствор переводят в стакан на 100 мл струей воды и тщательно очищают чашку резиновой палочкой. Объем раствора доводят до 42 мл (на стакане до перенесения раствора следует нанести метку на уровне, соответствующем 42 мл), охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 8 мл раствора иодата калия (7,5 г KJO_3 в 100 мл воды). Торий можно теперь определить или нефелометрически в виде иодата, если содержание ThO_2 менее 1 мг (раздел IV, 3, 4), или фотометрически с парарсоновой кислотой (разделы III, 1, 10 и IV, 3, 1), или весовым путем, если по размерам осадка иодата видно, что окиси тория больше 1 мг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, vol. VI, 1, Systemnummer 44, 7 Aufl., Heidelberg, 1928.
2. Mellor J. W., Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. VII, Longmans, Green & Co., New York, 1927.
3. Friend J. N., editor, A textbook of Inorganic Chemistry, vol. V, Charles Griffin & Co., Ltd., London, 1921.
4. Bonardi J. P., Analytical Methods for Certain Metals; Cerium and Thorium, U. S. Bur. Mines Bull., 212, 1923.
5. Justel B., Die Chemie, 56, 157 (1943).
6. Schoeller W. R., Powell A. R., The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, J. B. Lippincott Co., Philadelphia, 1940.
7. Meyer R. J., Hauser O., Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, F. Enke, Stuttgart, 1912.
8. Steahly F. L., Schuler F. W., Stoughton R. W., Report CN-2194, Oct. 15, 1944.
9. Baldwin W. H., Glarum N. R., Seltzer K. P., Report CN-2199, Nov., 1944.
10. Bane R. W., Report CC-2670, Jan. 1, 1945.
11. Tevebaugh R. D., Report CC-2392, Jan. 1, 1945.
12. Cline W. D., Warf J. C., Report CC-2732, June 30, 1945.
13. Lundell G. E. F., Hoffman J. I., Outlines of Methods of Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1938, p. 24.

14. Britton H. T. S., Hydrogen Ions, vol. II, Chapman & Hall, Ltd., London, 1942.
15. Patel A. M., Desai B. N., J. Indian Chem. Soc., 7, 161 (1930).
16. Nabar G. M., Patel A. M., Desai B. N., Kolloid-Z., 57, 173 (1931).
17. Bohm W., Metall u. Erz, 40, No. 11 and 12, 179 (1943).
18. Pettersson H., Anz. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse, 1937, p. 127.
19. Dhar N. R., Mittra R. N., Kolloid-Z., 71, 172 (1935).
20. Dennis L. M., J. Am. Chem. Soc., 18, 947 (1896).
21. Riss W., Chem. Ztg., 47, 765 (1923).
22. Furman N. H., editor, Scott's Methods of Chemical Analysis, vol. I, p. 950, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1939.
23. Ismail A. M., Harwood H. F., Analyst, 62, 185 (1937).
24. Atanasiu J. A., Chem. Ber., 60B, 2507 (1927).
25. Williams J. P., Feinstein H. I., Rodden J., Report A-2912, vol. I, Jan., 1946, p. 42.
26. Hamaker J. W., Koch C. W., Report CC-3016, May 10, 1945.
27. Kroner J. C., Spector L., Report CN-2213, June 30, 1945.
28. Jensen L. H., Orlemann E. F., Report CK-1221, Jan. 5, 1944.
29. Rodden C. J., Goldbeck C. G., Report A-2936, Oct., 1946.
30. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Applied Inorganic Analysis, p. 419, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1929.
31. Lipkind H., Newton A. S., Report CC-2395, Feb. 19, 1945.
32. Ayers A. S., Report CC-2962, Oct. 5, 1945.
33. Brukl A., Monatsh., 52, 253 (1929).
34. Crandall H. W., Crompton C. E., Dean L. B., Stein A. M., Report CN-2279, Oct. 5, 1944, p. 38.
35. Brauner B., J. Chem. Soc., 73, 951 (1898).
36. Meyer R. J., Z. anorg. Chem., 71, 65 (1911).
37. Frimaldi F. S., Fairchild J. G., Report A-2507, June, 1945.
38. Чернихов Ю. А., Успенская Т. А., Заводская лаборатория, № 9, 276 (1940).
39. Кауфман Л. Е., ЖПХ, 9, 918 (1936).
40. Brinton P. H. M. P., James C., J. Am. Chem. Soc., 41, 1080 (1919).
41. Choudhury P. C. R., Science and Culture, 7, No. 1, 57 (1941).
42. Meyer R. J., Speter M., Chem. Ztg., 34, 306 (1910).
43. Hecht F., Z. anal. Chem., 75, 28 (1928).
44. Carney R. J., Campbell E. D., J. Am. Chem. Soc., 36, 1134 (1914).
45. Rosenheim A., Chem. Ztg., 35, 821 (1912).
46. Ruff O., Lauschke G., Z. anorg. Chem., 97, 108, 110 (1916).
47. Ayers A. S., Report CC-3253, March 13, 1946.
48. Metzger F. J., Zons F. W., Ind. Eng. Chem., 4, 493 (1912).
49. Banks C. V., Report CC-2937, June 5, 1945.
50. Banks C. V., Warf J. C., Report CC-1978, Sept. 10, 1944.
51. Hecht F., Reich-Rohrwig W., Monatsh., 53—54, 596 (1929).
52. Frere F. J., J. Am. Chem. Soc., 55, 4362 (1933).
53. Goto H., J. Chem. Soc. Japan, 54, 725 (1933).
54. Goto H., Sci. Rep. Tôhoku Univ., First Ser., 26, 391 (1937).

55. Berg R., Becker E., Z. anal. Chem., 119, 1 (1940).
56. Lundell G. E. F., Knowles H. B., Ind. Eng. Chem., 12, 344 (1920).
57. Thornton W. M., Chem. News, 114, 13 (1916).
58. Eckert A. C., Bane R. W., Report CC-3336, Nov. 23, 1945.
59. Rice A. C., Fogg H. C., James C., J. Am. Chem. Soc., 48, 895 (1926).
60. Feigl F., Krumholz P., Rajmann E., Mikrochim. Acta, 9, 395 (1931).
61. Byerly W., Niedrach L., Davin W., Dyas H., Report CC-2670, Jan. 1, 1945.
62. Neish A. C., J. Am. Chem. Soc., 26, 780 (1904).
63. Kolb A., Ahrle H., Angew. Chem., 18, 92 (1905).
64. Hecht F., Ehrmann W., Z. anal. Chem., 100, 87 (1935).
65. Tani K., Hosimiya H., Ikeda T., J. Chem. Soc. Japan, 61, 269 (1940).
66. Ryan D. E., McDonnell W. J., Beamish F. E., Report MX-156, July 18, 1945.
67. Smith T., James C., J. Am. Chem. Soc., 34, 281 (1912).
68. Кауфман Л. Е., ЖПХ, 8, 1520 (1935).
69. Кауфман Л. Е., Труды Гос. радиового института, 4, 313 (1938).
70. Васильева Л. А., Ученые записки Казанск. гос. ун-та, 90, 15 (1930).
71. Moser L., Singer J., Monatsh., 48, 673 (1927).
72. Metzger F. J., J. Am. Chem. Soc., 24, 275, 901 (1902).
73. Giles W. B., Chem. News, 92, 1, 30 (1905).
74. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Applied Inorganic Analysis, p. 74, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1929.
75. Кузнецов В. И., ЖОХ, 14, 914 (1944).
76. Dittrich M., Freund S., Z. anorg. Chem., 56, 344 (1908).
77. Rothenberger C. D., Coleman C. F., Report C-4.100.30, June 15, 1946.
78. James C., Chem. News, 97, 205 (1908).
79. Keetman B., Physik Z., 6, 265 (1909).
80. Bourion F., Ann. chim. phys., (8) 21, 49 (1910).
81. Thompson A. L., Report MC-117, Feb. 27, 1945.
82. Rosenheim A., Samter V., Davidsohn J., Z. anorg. Chem., 35, 424 (1903).
83. Jantsch G., Urbach W., Helv. Chim. Acta, 2, 490 (1919).
84. Rosenheim A., Levy W., Chem. Ber., 37, 3662 (1904).
85. Matthews J. M., J. Am. Chem. Soc., 20, 815 (1898).
86. Britzinger H., Jahn F., Z. anorg. Chem., 235, 115 (1937).
87. Banks C. V., Patterson J. H., Report CC-2942, July 18, 1945.
88. Rosenheim B., Raibmann B., Schendel G., Z. anorg. Chem., 196, 160 (1931).
89. Weinland R., Sperl H., Z. anorg. Chem., 150, 69 (1925).
90. Martin G. R., Report MC-113, Feb. 20, 1945.
91. Gooch F. A., Kobayashi M., Am. J. Sci., 45, 227 (1918).
92. Berg R., Pharm. Ztg., 71, 1542 (1926).

93. Atanasiu J. A., Z. anal. Chem., 112, 19 (1938).
94. Kiba T., J. Chem. Soc. Japan, 58, 1283 (1937).
95. Шемякин Ф. М., Волкова В. А., ЖОХ, 7, 1328 (1937).
96. Thomason P., Perry M., Byerly W., Report Mon-C-83, March 11, 1946.
97. Williams A. F., Report BR-369, Jan. 21, 1944.
98. Haslam J., Cross L. H., Report BR-432, May 16, 1944.
99. Fahey J. J., Foster M. D., Report A-2509, Oct., 1945.
100. Fenner C. N., Am. J. Sci., V, 16, 369 (1928).
101. Urry W. D., J. Chem. Phys., 4, 34 (1936).
102. Finney G. D., Evans R. D., Phys. Rev., 48, 503 (1935).
103. Helmick H. H., J. Am. Chem. Soc., 43, 2003 (1921).
104. Little H. E. V., Analysis of Monazite Sand, Thorium, Ltd., 1947.
105. Grimaldi F. S., Marsh Charlotte A., Report 44, Sept., 1947.

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Н. Фурман и Дж. Уоттерс

В результате успехов в области электроники за последние годы электрометрические методы измерения, помимо чисто исследовательского значения, получили широкое практическое применение, в том числе для контроля производственных процессов. В различных аналитических приборах имеются цепи электронного усиления для измерения как разности потенциалов, так и силы тока, визуальный индикатор настройки («магический глаз»), электронные осцилляторы и самопишущие гальванометры.

Практически все типы приборов, применяемых в настоящее время в аналитической химии, описаны в обзоре инструментальных методов, составленном Мюллером [1]. Теоретические принципы электрометрических методов рассматриваются в работе Кольтгофа и Лайтинена [2] и в монографиях Сэнда [3] и Мак-Иннеса [4]. Принципы действия аппаратуры обсуждаются в труде Рейли и Рэя [5].

Уран и другие элементы семейства актинидов легко титруются потенциметрически, а состояние их молекул в значительной степени определяется рН среды. Поэтому практически в каждой химической лаборатории портативный рН-метр необходим как для измерения рН, так и для потенциметрических титрований. Как было установлено, методы кондуктометрического титрования практически мало пригодны для этих элементов, но измерение электропроводности применяется часто, особенно для воды. Во многих случаях используется полярограф.

Согласно большинству аналитических работ и всем полярографическим данным, потенциалы, приведенные в этой статье, даны в соответствии с Европейской конвенцией,

по которой знаки потенциалов отвечают действительному заряду электрода. Таблицами потенциалов, составленными в соответствии с этой конвенцией, легко пользоваться, так как стандартный потенциал для пары, в которой окисленная форма является сильным окислителем, таким как MnO_4^- или Se^{4+} , имеет положительный знак, тогда как сами металлы имеют отрицательный знак.

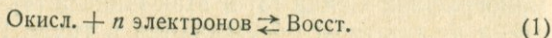
Теоретическое обсуждение потенциометрических методов, полярографии и измерений электропроводности будет дано лишь вкратце, так как по этим вопросам имеются хорошие монографии, на которые будут сделаны ссылки.

1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. Теоретические положения

В литературе имеется достаточно полное изложение общих принципов и методики потенциометрических измерений. Потенциометрическое титрование подробно рассматривается в монографиях Мюллера [6], Кольгтгофа и Фурмана [7] и Беттгера [8]. В 1942 г. Фурманом [9] был дан детальный обзор с библиографией. В монографии Латимера [10] вкратце рассматривается теория потенциалов и критически оцениваются данные для различных элементов.

На основании термодинамических соображений легко показать, что для реакции на электроде типа



потенциал индифферентного электрода в растворе, содержащем конечные концентрации как окисленной, так и восстановленной форм, выражается в значениях активности уравнением

$$\pi = \pi_0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}}, \quad (2)$$

где π — потенциал по отношению к нормальному водородному электроду (н. в. э.), π_0 — стандартный потенциал, а $a_{\text{окисл.}}$ и $a_{\text{восст.}}$ — активности окисленной и восстановленной форм соответственно. Если ионы водорода или гидроксила вступают в электродную реакцию, то их активности в соответствующих степенях входят в логарифмическое

выражение. Когда все входящие в реакцию ионы имеют активность, равную единице, потенциал электрода по отношению к нормальному водородному электроду становится равным стандартному потенциалу.

Очевидно, что ионы в растворе, которые образуют соединения с одной или обеими формами — как окисленной, так и восстановленной, — будут изменять потенциал. В отсутствие других веществ, образующих соединения, эти формы обычно вступают в соединение с растворителем. В водных растворах они являются гидратами. Стандартные потенциалы для простых гидратных пар соответственно лучше всего измеряются в растворах перхлоратов или, иногда, нитратов, однако даже эти ионы могут образовывать комплексные соединения. Тем не менее аналитические операции почти всегда производят в комплексобразующей среде. Поэтому в каждом данном случае следует использовать измененное соответствующим образом уравнение, включающее стандартные потенциалы для данных комплексных ионов.

1) Формальные потенциалы. Для практической аналитической работы целесообразно заменить активности на концентрации. Уравнение (2) можно переписать следующим образом:

$$\pi = \pi_0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{f_1}{f_2} + \frac{0,06}{n} \lg \left[\frac{\text{Окисл.}}{\text{Восст.}} \right] = \pi_f + \frac{0,06}{n} \lg \left[\frac{\text{Окисл.}}{\text{Восст.}} \right], \quad (3)$$

где f_1 и f_2 — коэффициенты активности окислителя и восстановителя. Формальный потенциал π_f гораздо легче получить из аналитических данных, чем стандартный потенциал, так как расчет коэффициентов активности в этом случае не является необходимым. Кроме того, формальные потенциалы остаются практически постоянными при постоянной ионной силе раствора — такой, какая получается в данном процессе, и, таким образом, имеют практическое значение в аналитической работе.

Поскольку реакции в большинстве титрований не являются полностью обратимыми, приведенные выше уравнения нельзя считать абсолютно надежными. Термодинамическая обратимость реакции хотя и желательна, но не является необходимой. Необходимо только, чтобы $\Delta\pi$ на

Δ мл титрованного раствора достигало максимума в эквивалентной точке.

2) **Электроды сравнения.** Водородный электрод сравнения, применение которого неудобно, обычно заменяют насыщенным каломельным электродом, который легко изготовить и который сохраняет постоянный потенциал на 0,246 в более положительный, чем потенциал нормального водородного электрода. Потенциалы, отнесенные к насыщенному каломельному электроду, обозначаются буквами н.к.э. Наряду с этим нормальный каломельный электрод, имеющий потенциал +0,282 в (относительно н.в.э.), также часто применяется в качестве электрода сравнения в европейских электрохимических данных. Если требуется электрод сравнения с большим положительным потенциалом или если нежелательны хлориды, то весьма удобен насыщенный электрод из сульфата ртути (I) (н.с.э.), имеющий потенциал +0,65 в (по отношению к н.в.э.). Когда электрод сравнения не указан, подразумевается нормальный водородный электрод, но многие авторы забывают упомянуть электрод сравнения, даже если они используют специальные сравнительные электроды.

3) **Индикаторные электроды.** Индикаторные электроды могут быть чувствительными главным образом к некоторым специфическим ионам или же их потенциал может зависеть от любого из нескольких ионов. Индикаторные электроды, описанные ниже, применяются на практике.

Электроды из благородных металлов — платины или золота, не являющиеся специфическими, можно применять для измерения окислительного потенциала раствора, содержащего различные пары окислителя и восстановителя, например Pu^{4+}/Pu^{3+} или UO_2^{2+}/U^{4+} . В общем случае, когда в растворе имеются две или больше пар окислитель — восстановитель, которые, однако, не находятся в истинном равновесии, потенциал электрода из благородного металла определяется прежде всего потенциалом той пары, которая имеет наибольшую скорость реакции на электроде. Это, в свою очередь, зависит не только от относительной величины констант скорости реакции, но также и от концентраций. Например, растворенный кислород

воздуха является сравнительно сильным окислителем в кислых растворах. Вследствие того, что скорость реакции на электроде для кислорода мала, присутствие кислорода не влияет на измерение потенциала пары железо (II) — железо (III) при общей концентрации железа порядка 0,1 М. Однако растворенный кислород оказывает значительное влияние на потенциал, если общая концентрация железа уменьшается примерно до 0,001 М, что бывает необходимо при изучении редких элементов. Часто рекомендуется удалять растворенный кислород из сильно разбавленных растворов перед титрованием путем барботирования какого-либо инертного газа через раствор в течение нескольких минут. Кроме влияния на потенциал, растворенный кислород может также вызывать заметное окисление. Примеси, которые влияют на величину потенциала, могут ограничивать разбавление раствора для титрования. Любой из нескольких электродов из благородных металлов, как платина или золото, применим при титровании окислителями или восстановителями.

В растворах, обладающих сильными восстанавливающими свойствами, водород, который часто выделяется в свободном состоянии, приводит к тому, что индикаторный электрод действует подобно водородному электроду. В соответствии с этим, поскольку перенапряжение водорода на ртути является весьма высоким, ртуть используют в качестве индикаторного электрода при потенциометрическом исследовании таких систем, как $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ (см. [11]) и $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ (см. [12]).

Вольфрамовая проволока, которая обычно покрыта тонкой окисной пленкой, более чувствительна к рН, чем к окислительно-восстановительным парам. По этой причине электрод из вольфрамовой проволоки часто употребляется в технических приборах в качестве электрода сравнения для окислительно-восстановительных титрований, при которых не происходит сильного изменения рН в эквивалентной точке. Ряд других металлов, таких как сурьма, ведет себя подобным же образом. Другие электроды, на которых электродная реакция протекает очень медленно, также можно использовать в качестве электродов сравнения. Эти электроды применяются главным образом в качестве нечувствительных электродов или электродов срав-

нения в так называемых «биметаллических» системах для титрований с окисляющими или восстанавливающими веществами.

Некоторые измерения рН производят при помощи стеклянного электрода с насыщенным каломельным электродом сравнения [15, 16]. Чувствительные электронные потенциометры позволяют применять сравнительно толстые долговечные стеклянные электроды [15, 16]. Хорошо известно, что поверхность мягкого стекла принимает потенциал, являющийся функцией концентрации водорода, натрия и других ионов. Стекло соответствующего состава чувствительно к ионам водорода и лишь в незначительной степени подвержено влиянию больших изменений концентрации ионов натрия. Потенциал изменяется линейно в зависимости от рН в широком интервале значений рН — от 1 и почти до 10. Измерения со стеклянным электродом следует всегда проверять сравнением с буферными растворами, у которых рН и состав подобны измеряемому раствору. С учетом этих мер предосторожности стеклянный электрод является наиболее надежным и практически удобным средством для определения рН растворов, содержащих окислители и восстановители. Из металлов, обычно находящихся в растворе, натрий оказывает наиболее сильное влияние. Для многих технических электродов имеются калибровочные кривые для корректирования «натриевой ошибки». Такой электрод весьма полезен при титрованиях слабых кислот или оснований.

4) Кривые титрования. Кривые титрования, полученные путем построения графика зависимости потенциала от объема прибавленного реагента, подробно описываются в обычных аналитических работах, поэтому здесь будет только указано их значение. До достижения конечной точки титрования потенциал определяется концентрациями окисленной и восстановленной форм титруемого вещества, так как представлены конечные концентрации обеих форм этого вещества. Когда титрование проведено на 50%, концентрации окисленной и восстановленной форм равны. Анализируя уравнение (3), легко установить, что в этой точке формальный потенциал титруемого вещества можно или измерить, или его легко подсчитать. Формальный потенциал не должен сильно отличаться от

стандартного потенциала, указанного в литературе [10] для той же самой пары в подобном растворе.

Потенциал в точке равновесия теоретически выражается следующим уравнением, которое обычно справедливо, если концентрация ионов водорода равна единице или если не происходит гидролиза:

$$\text{Конечная точка} = \frac{b\pi_{r'} + a\pi_{r''}}{a + b}, \quad (4)$$

где $\pi_{r'}$ и $\pi_{r''}$ являются формальными потенциалами для титруемого вещества и титрованного раствора, a и b — числа электронов, полученных или потерянных каждым компонентом.

После конечной точки титрования потенциал определяется титрованным раствором. Формальный потенциал легко подсчитать путем подстановки аналитических данных в уравнение (3). Например, при 10% избытка после конечной точки титрования отношение [Окисл.]/[Восст.] для титрованного раствора будет или 10/1 или 1/10 в зависимости от того, является ли титрованный раствор восстановителем или окислителем.

2. Потенциометрические приборы

1) Потенциометры. Большинство потенциометрических титрований можно производить с обычным потенциометром. Однако почти в каждой лаборатории имеется компактный технический электронный потенциометр в виде рН-метра, который является идеальным прибором для отдельных потенциометрических титрований. Можно использовать любой из описанных выше индикаторных электродов. Отсчет в милливольтгах можно вести непосредственно с прибора, если он имеет для этой цели переключатель, или использовать пересчетную таблицу для пересчета показаний в единицах рН в единицы потенциала.

2) Подготовка электродов и мостов. Добавочные электроды можно легко присоединить к прибору предпочтительно при помощи переключателя. Электроды, за исключением стеклянных, можно быстро изготовить в лаборатории или приобрести готовые.

Насыщенный каломельный электрод изготовляют следующим образом: встряхивают небольшие количества обезвоженной ртути, каломели и хлорида калия до тех пор, пока ртуть не диспергируется; затем смесь встряхивают с насыщенным раствором хлорида калия, взятом в количестве, достаточном для заполнения элемента. 3% -ный раствор агар-агара для солевых мостов готовят, высыпая 3 г размолотого агар-агара в 100 мл холодной воды и осторожно кипятят с непрерывным перемешиванием до получения однородной массы; затем добавляют соответствующее количество хлорида или сульфата калия для получения требуемой концентрации соли.

Весьма удобны заполненные жидкостью солевые мосты с пористыми стеклянными пластинками или притертыми пробками на концах. Электролитический контакт можно создать при помощи асбестового волокна, заделанного в конец стеклянной трубки. Платиновые электроды изготовляются путем сплавления платиновой проволоки диаметром примерно 0,4 мм в конец трубки из мягкого стекла; выступающий конец проволоки имеет длину около 1 см. Электрод должен быть тщательно отожжен.

3. Потенциометрические титрования

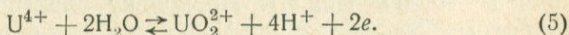
1) Окислительно-восстановительные потенциалы урана.

Уран имеет в растворе стабильные валентности +4 и +6. Уран (III), который образует пурпурное соединение в соляной кислоте и красновато-коричневое в серной кислоте, медленно окисляется ионами водорода и быстро — кислородом воздуха до урана (IV), имеющего яркозеленый цвет. Если в воде растворена какая-либо соль урана (V), уран диспропорционирует в состояния +4 и +6. Однако последние работы убедительно указывают на тот факт, что небольшое количество урана (V) остается в равновесии с ураном в других двух состояниях. Как указывает Хил [12], равновесная концентрация урана (V) увеличивается на свету.

В большинстве потенциометрических титрований уран окисляется от урана (IV) до урана (VI) или уран (VI) восстанавливается до урана (IV). Однако амальгама цинка (наиболее широко применяемый восстановитель)

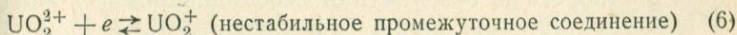
восстанавливает уран (VI) до смеси урана (IV) и урана (III). Раствор затем может быть окислен кислородом воздуха до урана (IV) и оттитрован окислителем. Он также может быть оттитрован непосредственно по скачкам потенциала, которые наблюдаются при количественном окислении до урана (IV) или урана (VI) соответственно. В соответствии с этим в аналитической химии весьма важны как пара UO^+/U^{4+} , так и пара U^{4+}/U^{3+} .

а) Пара уран ил — уран (IV). Как неоднократно наблюдалось, поведение этой пары на электроде из благородного металла может быть выражено, по крайней мере приблизительно, уравнением



Хлопин и Гуревич [17] получили для стандартного потенциала значение $+0,407$ в (н.в.э.), что хорошо согласуется с имевшимися данными. Эта величина достоверна, как показали расчеты энтропии, выполненные Латимером [10]. Однако Хил [12] отметил, что электрод не является полностью обратимым, так как окисление урана (IV) не происходит, когда потенциал электрода превышает его равновесное значение.

Тейлор и Смит [13, 14] нашли, что значения E_0 (н.в.э.) изменялись от 0,3202 до 0,3387 в при изменении моляльной концентрации соляной кислоты от 0,2000 до 2,000. Для подтверждения этого значения полярографические данные использовать нельзя, так как на капельном ртутном электроде имеет место другая электродная реакция, при которой уран (VI) восстанавливается до нестабильного урана (V), т. е.



Нестабильное промежуточное соединение немедленно диспропорционирует на уран (IV) и уран (VI), если рН близок к нулю. В соответствии с этим, на основе полярографических данных, нормальный потенциал для реакции, идущей по уравнению (5), должен быть более положительным, чем $+0,063$ в (н.в.э.) — значение потенциала полуволны на капельном ртутном электроде для реакции (6).

б) Пара уран (IV)/(III). Хлопин и Гуревич [17], измеряя потенциал пары уран (IV)/(III) при помощи платинового электрода, нашли, что этот потенциал близок к потенциалу водородного электрода. Хил указал, что они, возможно, измеряли потенциал водородного электрода. Это следует из того факта, что уран (III) может восстанавливать водород воды. На основе этого Латимер [10] оценил стандартный потенциал пары примерно в $-0,5$ в (н.в.э.).

Потенциал полуволны, полученный Гаррисом [18, 19] при ступенчатом восстановлении урана (IV) до урана (III) на капельном ртутном электроде в 1М хлорной кислоте, равен $-0,68$ в (н.в.э.). Поскольку электродная реакция обратима, согласно Хилу [12], или почти обратима, по Гаррису [18, 19], стандартный потенциал должен быть равен примерно $-0,68$ в (н.в.э.).

Повидимому, можно осуществить титрование таких сильных восстановителей, как уран (III), на ртутном электроде, поскольку в этом случае перенапряжение водорода достаточно велико для того, чтобы он не вел себя подобно водородному электроду.

Брикер, Фурман и Макдаффи [20], используя ртутный катод для разделения ионов некоторых металлов, нашли, что в присутствии урана (0,8—1,0 М) потенциал катода становится настолько низким, что прекращается электролитическое выделение хрома, марганца и молибдена. Это происходит вследствие деполяризации электрода при потенциале, соответствующем частичному восстановлению урана (IV) до урана (III). Уран (III) вновь окисляется ионами водорода или кислородом, поглощенным раствором из воздуха или освобожденным у анода, и цикл повторяется. Такое буферное действие урана на потенциал катода было использовано указанными авторами для отделения хрома, марганца и молибдена от кадмия, кобальта, меди, железа, свинца, никеля и цинка, которые полностью осаждаются при более низких катодных потенциалах.

2) Потенциометрическое титрование урана. Литература по этому вопросу с полной библиографией до 1936 г. приведена в книге «Gmel'ns Handbuch der anorganischen Chemie» [21], а различные титрования и встречающиеся

при этом помехи обсуждаются в книгах Кольтгофа и Фурмана [7, 22]. Фурман и Скуновер [23] также дали обзор ранней литературы.

В общем случае уран (IV) можно титровать до урана (VI) любым хорошим окислителем, как перманганат калия [24], соли церия [23], бихромат калия [25], бромат калия [с добавками солей железа (III) и меди (II) в качестве катализаторов] [26] или даже железа (III) [27]. Восстанавливать уран полностью до урана (III) непрактично. Смесь урана (III) и урана (IV) можно титровать любым вышеупомянутым окислителем; количество затраченного реагента между двумя конечными точками эквивалентно количеству урана. В общем случае раствор, содержащий 2 мл серной кислоты на 100 мл, восстанавливается в редукторе Джонса. Если раствор урана (III) насыщен воздухом, то при потенциометрическом титровании конечная точка превращения в уран (IV) очень отчетлива. Воздух удаляют инертным газом, раствор нагревают до 80° и титруют стандартным раствором перманганата калия или сульфата церия. Если добавить сульфат или хлорид железа (III) в качестве катализатора и концентрацию кислоты повысить до 4 н., уран (IV) можно титровать при комнатной температуре перманганатом калия, бихроматом калия или сульфатом церия. Титрование можно также вести 0,1 н. сульфатом железа в сернокислом растворе (50 мл серной кислоты и 950 мл воды), вводя 10 мл 0,1М сульфата хрома перед титрованием, причем во время титрования раствор следует нагревать до 90—95° [28].

Растворы уранила можно титровать раствором хлорида титана (II) при температуре 55—60° в инертной атмосфере. Рекомендуются добавлять значительное количество тартрата калия-натрия [29].

а) Помехи. Определение в смесях. Никель серьезно мешает восстановлению урана в редукторе Джонса; в случае применения жидкой амальгамы цинка помехи эти менее значительны [30]. Вообще желательно удалять металлы сероводородной группы, а также железо, ванадий, молибден и титан. За исключением простых случаев, как правило, бывает необходимо применить одну или несколько следующих операций:

купферронатное экстрагирование (для удаления железа, титана, ванадия, молибдена и т. д.), сероводородное осаждение, электролиз на ртутном катоде и экстрагирование эфиром. При восстановлении и титровании нитраты не должны присутствовать; ацетаты не мешают определению [23]. Количество серной кислоты, которое должно быть при титровании, может изменяться в пределах от 2 до 20—30% (объемн.).

Любые два или все три эти элемента— уран, ванадий и железо — можно определить по соответствующим скачкам потенциала при титровании раствора после восстановления [31—34]. Если присутствуют все три элемента, раствор сначала титруют при 80° в инертной атмосфере до первой конечной точки *A*, соответствующей окислению ванадия (II) до ванадия (III) и урана (III) до урана (IV). Между этой и второй точкой — *B* ванадий (III) и уран (IV) окисляются одновременно до ванадия (IV) и урана (VI). Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и железо (II) титруют до железа (III), что отмечается третьей конечной точкой — *C*. Наконец, раствор нагревают до 80° и ванадий (IV) титруют до ванадия (V), что дает четвертую точку — *D*. Уран определяют путем вычитания количества реагента, затраченного между точками *C* и *D*, из количества реагента, затраченного между точками *A* и *B*.

Поведение титана изучали Сомейя [35, 36], Тредвелл и Блюменталь [37], Кикучи [38] и Хлопин и Кауфман [39].

б) Различные методы предварительного восстановления. Льюкс [40] и Ганц и др. [41] применяли для восстановления урана ртутный катод. Обычно используют цинк, кадмий, свинец, висмут, медь и серебро. Бирнбаум и Эдмондс [42] первыми показали, что серебро в 4*M* соляной кислоте при температуре 60—90° восстанавливает уран (VI) только до урана (IV). Этот способ широко применялся в аналитической химии, связанной с работами по атомной энергии. Наказоно [43] нашел, что жидкая цинковая амальгама (1—2% цинка) восстанавливает уран количественно до четырехвалентного состояния. Фурман, Мэсон и Пекола [44] использовали этот способ для определения макроколичеств урана. Следует отметить отсутствие помех со стороны никеля во

время восстановления как серебром, так и жидкой цинковой амальгамой.

в) Кривые титрования. На основании типичных графиков Эвинга и Элдриджа [24] для 0,7 н. серной кислоты можно заключить, что потенциал остается равным примерно $-0,32$ в (н.в.э.), пока весь уран (III) не окислится. Это значение выше стандартного потенциала для пары уран (IV)/(III) вследствие влияния выделяющегося в свободном состоянии водорода на потенциал платинового электрода. Пары H^+/H_2 и уран (IV)/(III), которые в растворе явно не находятся в состоянии полного термодинамического равновесия, создают промежуточный потенциал на поверхности платинового электрода, который ведет себя как поверхностный катализатор. В результате возникает потенциал, промежуточный между создаваемыми двумя электродами порознь.

Если применяется электрод из такого металла, как ртуть, которая имеет достаточно высокое перенапряжение водорода, то потенциал в первой конечной точке можно выразить как

Конечная точка =

$$= \frac{2f[U(VI)/U(IV)] + 0,24 \lg [H^+] + f[U(IV)/U(III)]}{3}. \quad (7)$$

При помощи этого уравнения можно подсчитать, что теоретическая конечная точка находится при $-0,03$ в (н.в.э.), что хорошо согласуется с наблюдавшейся конечной точкой около 0,0 в (н.в.э.). Согласно Люйксу [40], первая точка титрования урана (III) точна, если титрование проводят при температуре около 80° . При комнатной температуре скачок потенциала происходит с запозданием, повидимому, вследствие медленного окисления водородного слоя титрованным раствором [12].

Средняя точка второго плато имеет потенциал $+0,42$ в (н.в.э.), что хорошо согласуется со стандартным потенциалом пары UO_2^+/U^{4+} .

Вторая точка — конец титрования урана (IV) до урана (VI), очевидно, совпадает с эквивалентной точкой независимо от концентрации кислоты или от температуры.

Этот потенциал зависит от применяемого титрованного раствора, как это следует из уравнения (4), и величину его обычно можно предсказать.

г) Титрование солей уранила щелочами. Мак-Иннес и Лонгсвортс [44] определяли значения рН при температуре 20—25° для растворов нескольких солей уранила различных концентраций. Часть этих данных приведена в табл. 12.

Таблица 12

ЗНАЧЕНИЯ рН РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ УРАНИЛА

Концентрация соли уранила, <i>в молях</i>	Измеренное значение рН			
	UO_2Cl_2	$UO_2(NO_3)_2$	UO_2SO_4	$UO_2(CH_3COO)_2$
0,001	4,05	4,05	4,17	4,76
0,01	3,41	3,41	3,595	4,55
0,1	2,76	2,78	2,915	4,24
1,0	1,92	1,91	1,97	—

На кривых зависимости рН от количества прибавленной HCl (в молях) на 1 моль UO_3 наблюдался довольно резкий скачок, который соответствовал 2 молям кислоты на 1 моль окисла. В этой точке рН равнялся 1,92 при $[Cl^-] = 1$, 2,25 при $[Cl^-] = 0,5$ и 2,76 при $[Cl^-] = 0,1$.

д) Титрование смесей урана (VI) и урана (IV) щелочами. Харнед и сотрудники [49] пытались осадить едким натром гидроокиси урана (IV) и (VI) при потенциометрическом титровании смеси сульфатов уранила и урана (IV) в определенном соотношении. Отмечено, что первое соединение, выпадавшее в осадок, было, повидимому, гидроокисью урана (IV), после которого осаждалось соединение уранила. В промежутке между образованием осадков четырех- и шестивалентного урана заметного изменения рН не наблюдалось.

3) **Определение кислоты в присутствии урана.** В общем случае можно потенциометрически определить свободную кислоту в присутствии солей уранила. Работа Бриттона и Янга [45] была продолжена и дополнена Гаррисом [18, 19] и Куниным [46]. Было найдено, что количе-

ство эквивалентов щелочи, добавленной в интервале между первым и вторым скачком рН, зависит от степени разбавления, температуры и скорости прибавления щелочей. При титровании смеси фтористоводородной кислоты и фторида уранила второй скачок отвечает в среднем соотношению 2,22 моля щелочи на 1 моль урана [46].

Ваннейм и др. [47] и Гаммонд и др. [48] нашли метод для определения свободной азотной кислоты в растворе, содержащем нитраты уранила, железа (III), алюминия, никеля, меди, кальция, бария и натрия. Уран и другие ионы, которые образуют мало растворимые ферроцианиды, осаждаются путем прибавления ферроцианида калия и насыщения раствора нитратом калия. После разбавления до определенного объема насыщенным нитратом калия осадок центрифугируют и отмечают объем. Чистый раствор титруют щелочью и тщательно вычерчивают график в области значений рН 3,5—4. Сопоставляя с кривой для нормальной азотной кислоты, полученной при титровании той же самой щелочью, график можно экстраполировать до рН 7. Непосредственное титрование до этой точки невозможно, так как присутствует алюминий, который начинает взаимодействовать со щелочью при рН выше 4. Эта процедура подробно описана в АСhMP, chap. 3.

4) Другие титрования. Атанасиу [50] титровал уран (VI) в уксуснокислом растворе, содержащем 35% спирта, ферроцианидом калия при 70°, но при этом было много помех.

Применялось много хорошо проверенных методов потенциометрического титрования, например определение при помощи галоидов [51].

Одно интересное применение принципа концентрационного элемента для определения фторидов в масштабе ультрамикрoанализа сделали Кох и Вилмарт [52]. Принцип измерения действия иона фторида на электрод из двух- и трехвалентного железа, который ранее использовали Лоу и Прайде [53] для определения фторидов, был применен в масштабе ультрамикрoанализа. Элемент состоял из капли раствора двух- и трехвалентного железа, взвешенной между маленьким электродом из золотой фольги и капилляром, наполненным агар-агаром и KCl и соеди-

ненным с каломельным электродом. Эта капля находилась в атмосфере, насыщенной водяным паром. В цепь усилителя и потенциометра включали сопротивление для предотвращения электрохимических изменений в элементе вследствие прекращения тока или балансировки потенциометра. Фторид в количестве 0,1 мкг создавал потенциал, примерно равный -35 мв. Хотя абсолютную э.д.с. элемента установить невозможно, изменения э.д.с. на 0,1—0,2 мкг фторида и более могут быть повторены с точностью $\pm 0,2$ мв.

II. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эти методы впервые были разработаны Гейровским и его сотрудниками. Теория, аппаратура и методика работы подробно описаны в работах Гейровского [54], Кольтгофа и Лингейна [55], Мюллера [56] и Хона [57]. Библиография, составленная по тематике, авторам и годам, имеется в работах [58, 59, 60].

Основным принципом этого метода является визуальное наблюдение или запись кривой зависимости силы тока от напряжения, наложенного на поляризующийся электрод, при медленном и непрерывном повышении э.д.с. по отношению к электроду сравнения.

Поляризующийся электрод обычно представляет собой ртуть, капающую из капилляра. Для некоторых целей можно применять вращающийся платиновый микроэлектрод. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод, соединенный с системой агар-агаровым мостом. Часто используется довольно большой ртутный электрод (1—3 см в диаметре). Маленький электрод может быть поляризован анодно до точек, близких к анодному растворению ртути, или катодно до точки, в которой индифферентный электролит, часто являющийся буферной смесью, дает большое увеличение тока или «конечную волну». Концентрация индифферентного электролита в общем случае, по крайней мере, в 25 раз больше концентрации определяемого вещества.

Когда имеется соответствующий индифферентный электролит, который во много раз концентрированнее, чем восстанавливаемое вещество, то, как хорошо известно,

восстановление ионов или молекул будет показано «волной», т. е. увеличением тока до предельного значения. Высота волны является мерой количества восстанавливаемого вещества.

Потенциал, при котором волна достигает половины своей высоты, после введения поправки на остаточный ток индифферентной среды является характерным для восстанавливаемого иона. Он называется потенциалом полуволны. Истинный потенциал полуволны также предусматривает поправку на падение напряжения за счет сопротивления элемента.

Предельный ток при избытке индифферентного электролита зависит от тепловой диффузии и называется диффузионным током i_d . Илькович [61] вывел уравнение для среднего тока диффузии исходя из основных законов диффузии и электрохимии:

$$i_d = 605 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \quad (8)$$

В этом уравнении C — концентрация, миллимоль/л; D — постоянная ионной диффузии, см²/сек; m — масса протекающей ртути, мг/сек; t — период капания, сек.; i_d — диффузионный ток, мка. Геометрические константы и число Фарадея в соответствующих единицах дают константу 605. Некоторые члены этого уравнения зависят от температуры.

Если имеется комната со сравнительно постоянной температурой, то термостатирование не является необходимым при условии, что производится частая калибровка. При точной работе необходим термостат, так как диффузионный ток увеличивается примерно на 2,5% на каждый градус повышения температуры.

Целесообразно путем эмпирической калибровки установить область, в пределах которой i_d пропорционален C . Для каждого капилляра следует определить характеристику $m^{2/3} t^{1/6}$. При помощи этой постоянной можно сравнивать результаты различных исследователей или использовать данные, полученные на капиллярах с другими характеристиками.

Для данного капилляра при давлении столба ртути более 20 см масса ртути, выливающейся в 1 сек., прак-

тически не зависит от потенциала, но период капания сильно изменяется и в результате характеристика капилляра и, следовательно, диффузионный ток также изменяются в зависимости от применяемого напряжения.

Таблица 13

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ КАПИЛЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ (по отношению к н.к.э.)

Потенциал, в	Относительная величина
0	0,985
0,2	0,99
0,3 до 0,8	1,00
0,9	0,99
1,1	0,98
1,3	0,97
1,5	0,95
1,7	0,93
1,9	0,91

Капиллярная характеристика может быть измерена при — 0,5 в (по отношению к н.к.э.) и вычислена для других напряжений путем умножения на ее относительную величину (см. табл. 13). Поэтому при точной работе, когда необходимо определить высоту второй волны, необходимо сделать поправку к первому истинному значению диффузионного тока, замеренному при первом потенциале, прежде чем вычитать его из общей величины

диффузионного тока при втором потенциале (см. [62]). Полярнографическая чувствительность любого иона определяется как истинный диффузионный ток при 25°, отнесенный к миллимолярной концентрации иона, деленный на капиллярную характеристику при потенциале во время измерения. Таким образом,

$$i_d = I C m^{2/3} t^{1/6}. \quad (9)$$

Возможности применения этого уравнения очевидны.

Интенсивно разрабатывалось несколько направлений исследований и анализов, в ходе которых было получено много дополнительных данных по полярнографии урана в различных состояниях окисления в ряде сред. Эти данные будут рассмотрены более подробно. Определение микрограммовых количеств урана в пыли, фильтрах и многих других веществах часто производилось по этому способу. Новое сочетание методов, а именно электролиз

следов металлов на ртутном катоде для отделения их от урана с последующей отгонкой ртути и полярографическим анализом раствора остатка, применялось для образцов урана, магнезия, доломита и других материалов. Главной целью было обнаружение кадмия. Отделение кадмия на ртутном катоде в азотнокислом растворе предшествовало его определению полярографическим методом.

Ртутный капельный электрод употребляли для проверки стандартного потенциала пары плутоний (IV)/(III); для плутония был разработан весьма специфический полярографический метод [63]. Трехвалентное состояние нептуния было обнаружено полярографическим методом при помощи микрополярографии, которая будет описана ниже. На основе этих волн оказалось возможным рекомендовать подходящую методику получения нептуния в трехвалентном состоянии.

1. Полярограф

Полярограммы снимают на приборах с ручным приводом или с автоматической записью. Поскольку «полярограф» является фирменным названием, то приборам, изготовленным разными концернами, присваивались различные наименования. Автоматические приборы гораздо удобнее в том случае, когда необходимы полные кривые зависимости силы тока от напряжения или когда полная кривая должна быть получена за короткое время вследствие изменений, происходящих в растворе. Прибор с ручным приводом, который можно изготовить из легко доступного оборудования, пригоден для измерения диффузионных токов при заранее определенных потенциалах в случае анализа растворов, состав которых известен. Многие растворы можно быстро анализировать при помощи простого ручного прибора, подобного описанному далее.

1) Автоматические записывающие приборы. В работах, связанных с «Проектом»*, применялись два типа автоматических записывающих приборов. Первый тип,

* Сокращенное условное наименование работ, связанных с созданием атомной бомбы в США (Манхэттенский проект). — *Прим. перев.*

разработанный Гейровским, имеет барабан потенциометра, соединенный непосредственно или через шестереночную передачу с вращающимся барабаном, на котором закреплена фотографическая бумага. Луч света, отраженный от зеркала гальванометра, записывает ток на

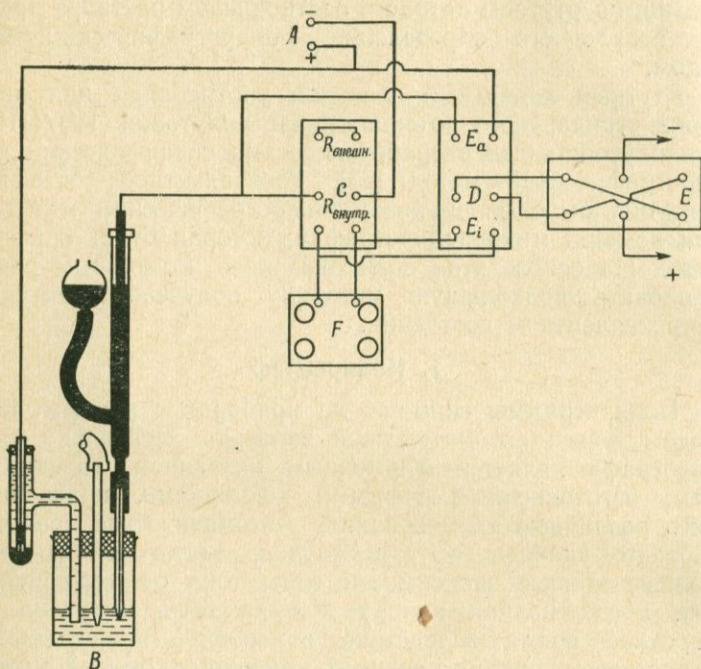


Рис. 42. Схема потенциометрического измерения тока и напряжения.

Потенциометр при помощи ключа *E* может соединяться с положительным или отрицательным полюсом.

фотобумаге. В приборе другого типа барабан потенциометра вращается синхронным мотором. Автоматический самопишущий микроамперметр, синхронизированный с делителем напряжения, записывает ток на миллиметровой бумаге карандашом или чернилами.

2) **Ручные приборы.** Точный ручной замер потенциалов часто желателен даже в автоматических приборах.

На рис. 42 показана схема установки, состоящей из полярографа и аппарата, служащего для ручного измерения напряжения и тока совместно с автоматическим прибором или без него. *A* — контакты полярографа или соответствующего ему ручного прибора, показанного на рис. 43. Полярографическая ячейка и электроды отмечены буквой *B* на рис. 42. Выключатели *C*, *D* и *E* представляют собой обычные фарфоровые двухполюсные

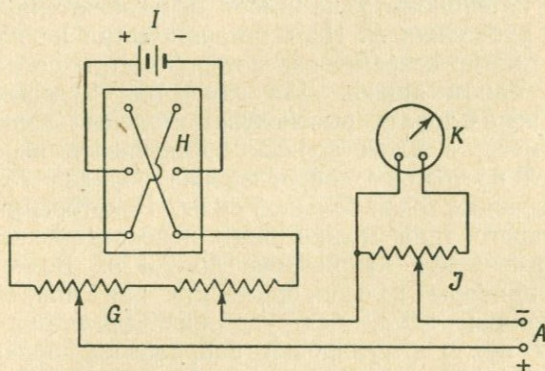


Рис. 43. Схема цепи ручного измерения тока и напряжения применительно к схеме, изображенной на рис. 42.

двухсторонние ножевые рубильники. Эти рубильники, несмотря на их громоздкость, употребляются благодаря их надежности. Рубильник *C* позволяет включать последовательно прецизионный декадный магазин сопротивлений на $10\,000\ \text{ом}$ или прецизионное постоянное сопротивление на $10\,000\ \text{ом}$ при определении тока ручным способом по закону Ома. Это сопротивление должно быть выключено во время автоматических замеров. Рубильник *D* соединяет потенциометр или с контактами ячейки при измерении э.д.с. E_a или позволяет измерить падение напряжения E_i на стандартном сопротивлении. Если наблюдаемое E_i равно $+0,0135\ \text{в}$ на сопротивлении $10\,000\ \text{ом}$, то сила тока равна $1,35\ \text{мкв}$. При калибровке гальванометра ячейку полярографа можно заменить любым большим сопротивлением — от $10\,000$ до $100\,000\ \text{ом}$. Ток измеряют способом, описанным выше.

В E_a входит не только потенциал катода по отношению к аноду, но также и любое падение $I \cdot R$ на участке измерений, а именно внутри ячейки. По этой причине стандартное сопротивление не включают при измерении E_a . Сопротивление ячейки должно быть по возможности минимальным. Для достижения этого делают агар-агаровый мостик внешнего анода сравнительно большего диаметра.

Если потенциометр не имеет переключателя, то добавляют рубильник E . Цепь потенциометра не показана, так как многие современные потенциометры собраны целиком в одном ящике. Для измерения нулевых точек следует использовать высокочувствительный зеркальный гальванометр, а ключ должен обеспечивать переключение через постоянное сопротивление порядка 75 000 ом при измерениях токов большой силы. Некоторыми приборами старого типа можно было непосредственно измерять применяемое напряжение до 2,3 в . Более современные приборы нельзя применять при напряжениях, превышающих 1,6 в , без удвоения диапазона потенциометра путем регулировки напряжения, подаваемого на потенциометр стандартным элементом, используя половину его номинального напряжения.

Этот прибор можно применять без полярографа, если ручной делитель напряжения, показанный на рис. 43, присоединен к контакту A . G состоит из двух движковых реостатов, имеющих сопротивление 60 и 2 ом для грубой и тонкой настройки соответственно. Для этой цели весьма подходящими являются омитовые реостаты. Источником напряжения I могут быть два сухих или два жидких элемента. Двухполюсный двухсторонний рубильник H позволяет подводить или положительное или отрицательное напряжение. Для непосредственного быстрого отсчета силы тока можно применять (но не обязательно) шунт Айртона и гальванометр. Зеркальный гальванометр с подвижной катушкой должен иметь период более 6 сек. и чувствительность выше 0,01 мкА на миллиметр шкалы при расстоянии 1 м .

3) Сборка электролитической ячейки. а) Ртутный капельный электрод. Главной частью ртутного капельного электрода, показанного на рис. 42, является

стеклянная трубка длиной около 80 см и наружным диаметром 12 мм с приваренным внизу отростком. К этому отростку присоединена при помощи длинной резиновой трубки шаровидная воронка для установления уровня. Капилляр с наружным диаметром 4 мм присоединяется толстостенной резиновой трубкой. Все резиновые трубки следует прокипятить, по крайней мере, в 1 н. растворе едкого натра и затем в воде для удаления серы с их поверхности. Можно также применять неопреновые трубки, которые не требуют обработки щелочью. Капилляр должен быть достаточно длинным для того, чтобы капли образовывались через каждые 1,5—4 сек. в 0,1 н. растворе хлорида калия без приложения потенциала при высоте ртутного столба 40—80 см. Для применения в микроячейках кончик капилляра должен быть срезан на конус (толщина стенки в месте среза около 1 мм). Для этого лучше всего использовать карборундовый круг, применяемый для резки стекла. Если кончик капилляра не срезан на конус, то на нем будут собираться пузырьки воздуха, которые трудно удалить.

б) Хранение капилляра и его очистка. Конец капилляра после употребления последнего следует промыть водой, вытереть бумагой и глубоко погрузить в трубку со ртутью. Столб ртути должен быть снижен почти до уровня отростка. Если ртуть чистая, то капилляр не нуждается в частой очистке. Его период капания следует периодически проверять в 0,1 н. KCl; при этом насыщенный каломельный электрод включают в цепь накоротко. Если при этом обнаруживается изменение характеристики, то простое погружение кончика капилляра в концентрированную азотную кислоту с последующим осторожным промыванием иногда устраняет затруднение. В противном случае капилляр следует вынуть и очистить. Для этого кончик капилляра присоединяют к водному аспиратору, а верхний конец попеременно погружают в концентрированную азотную кислоту и вынимают, а затем прислоняют к боковой стенке для удаления излишней кислоты. Электрическая лампа, помещенная возле аспиратора, позволяет наблюдать прохождение пузырьков воздуха через капилляр. Этот процесс повторяют с несколькими порциями воды. Наконец, капилляр сушат при

помощи куска ткани, не отделяющей волокон, и в течение нескольких минут через него продувают воздух. Если эта обработка не дает результатов, следует изготовить новый капилляр.

в) Анод. Вставной анод, показанный на рис. 42, был сконструирован для предотвращения загрязнения раствора при продолжительном контакте с агар-агаром. Его следует вставлять перед самыми измерениями и после употребления отмывать насыщенным раствором хлорида калия [64]. К нижнему концу агар-агарового моста может быть припаян диск из пористого стекла, но это не является необходимым. Трубка весьма просто заполняется 3%-ным раствором агар-агара до колена, когда элемент почти полностью перевернут. Самый крепкий агар-агар получается из 3%-ного агар-агарового геля с добавлением непосредственно перед употреблением определенного количества хлорида или сульфата калия к небольшой порции подогретого агар-агара. Дисперсную твердую фазу готовят путем встряхивания смеси твердой каломели, ртути и хлорида калия в течение нескольких минут в небольшой конической колбе.

Для получения полярограмм волн в положительном диапазоне по отношению к насыщенному каломельному аноду без перехода к анодной поляризации удобно использовать электрод из насыщенного сульфата ртути с потенциалом — 0,4 в (н. к. э.). Этот электрод имеет также то преимущество, что его можно погружать непосредственно в растворы, не содержащие хлоридов.

Анод обладает минимальным сопротивлением. Когда это необходимо для микроработ, трубку с наружным диаметром 10 мм у наружного каломельного анода можно заменить на 4-миллиметровую. Эта трубка может быть вытянута до достижения наружного диаметра около 2 мм, если используется совсем маленькая микроячейка.

г) Ячейка. Полярографические ячейки делают обычно гораздо сложнее, чем это необходимо. Ячейка, изображенная на рис. 42, представляет собой высокий химический стакан без носика емкостью 25—50 мл. В резиновой пробке просверлены отверстия для электродов и трубок для барботирования и отвода азота. Отверстия

для электродов лучше сделать достаточно большими для того, чтобы вставлять в них маленькие пробки с одним отверстием, которые постоянно закреплены на электродах. В противном случае необходимо соблюдать осторожность при сверлении этих отверстий, чтобы сделать их достаточно большими для введения электродов без усилия. Для многих определений электроды лучше вводить перед самыми измерениями после удаления кислорода путем барботирования азота через ячейку в течение 15—20 мин.

д) Микроячейки. Полярографические исследования многих ценных образцов следует проводить в небольшом количестве раствора — не более 100—200 мкл. В общем случае в конструкции элемента должна быть предусмотрена возможность удаления растворенного кислорода воздуха током азота, а также устройство для удаления ртути во время работы, поскольку общий объем капель ртути велик по сравнению с объемом исследуемого раствора. Кроме того, отсутствие ртути во время удаления кислорода часто является важным условием, так как химическая реакция самой ртути с окисляющими или сильно кислыми растворами может стать заметной. Рассматриваемые ниже ячейки, а также методика разработаны для анализа микрообразцов [65].

Для ячейки, изображенной на рис. 44, требуется 300—500 мкл раствора. Диск из пористого стекла диаметром 6—8 мм припаивают к трубке *B* как можно ближе. За стеклянным диском находится 3%-ный агар-агар, содержащий соответствующий электролит, над агар-агаром — слой водного раствора того же самого электролита. Анод, показанный на рис. 42, вставляется в трубку *A*.

Во время работы через находящийся в ячейке раствор в течение 20 мин. пропускают азот по трубке *C*. Затем азот выходит через трубку *D* и удаляет воздух, попавший при вставлении капилляра и во время работы. Капилляр свободно вставлен в корковую пробку. В случае необходимости ртуть удаляется через кран *E*. Если требуется понизить уровень ртути во время работы, лучше всего одновременно остановить мотор и закрыть камеру. Кран можно заменить U-образной трубкой, показанной

на рисунке, если контакт с ртутью не опасен. После каждого определения ячейку следует выщелачивать.

Ячейка, изображенная на рис. 45, предназначена для работы со 100—200 мкл раствора, хотя 200 мкл предпочтительнее, особенно если масса капель ртути довольно

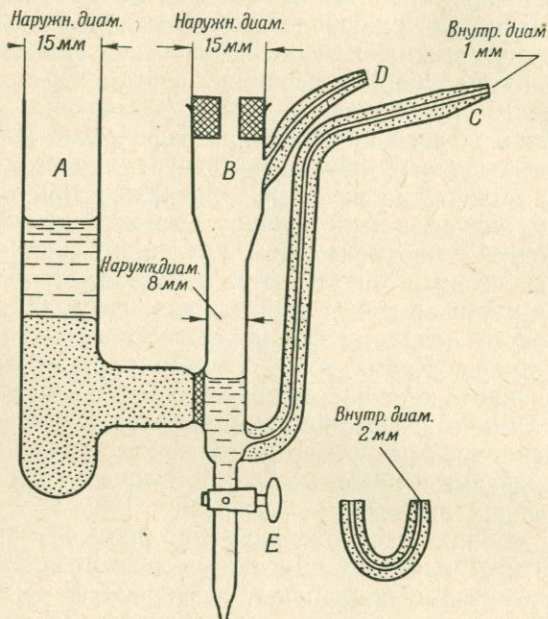


Рис. 44. Полярографическая ячейка на 0,3—0,5 мл раствора.

велика. Сама ячейка А изготовлена из конусной центрифужной пробирки из стекла пирекс емкостью 2 мл. Нижняя часть трубки В, предназначенной для барботирования азота, как и трубка D, изготовлена из капиллярной трубки из стекла пирекс диаметром 1 мм. Внешний электрический контакт осуществляется через трубку С, имеющую наружный диаметр 5 мм и наполненную 3%-ным агар-агаром, содержащим соответствующий электролит. Сужение на трубке предотвращает движение агар-агара.

Вся ячейка закреплена неподвижно в трубке *E* большего размера, содержащей 3%-ный агар-агар под слоем водного раствора, который имеет такую же концентрацию электролита. Анод, изображенный на рис. 42, помещается в трубке *F*. Шприц *G* служит для удаления ртути из ячейки.

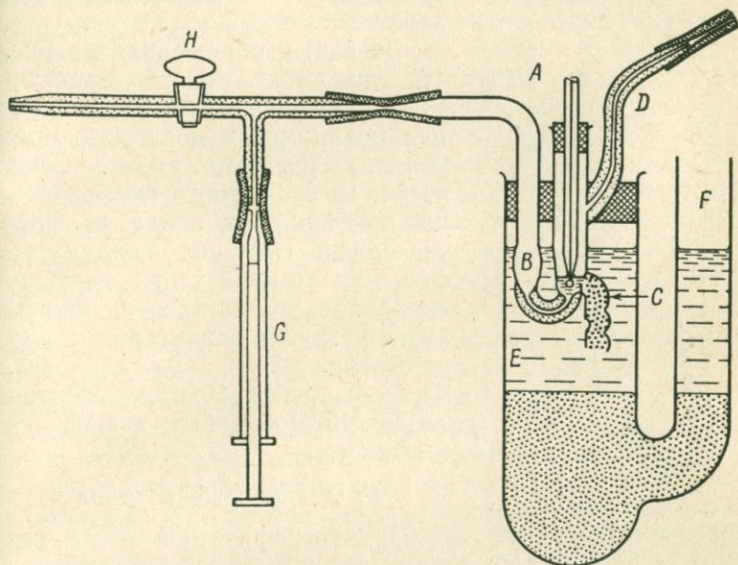


Рис. 45. Полярнографическая ячейка на 0,1—0,2 мл раствора.

Когда ячейка находится в работе, скорость азота, подаваемого через трубку *B* и барботируемого через раствор, регулируют при помощи крана *H* таким образом, чтобы маленькие пузырьки поднимались регулярно, не вызывая разбрызгивания. Медленную струю азота направляют также в трубку *D* для очистки ячейки. Затем в пробку со свободным отверстием вставляется капилляр таким образом, чтобы конец его был немного ниже поверхности раствора, и закрывают кран *H*. Раствор, находящийся в трубке *B*, легко удаляется при помощи шприца *G*. Когда необходимо понизить уровень ртути, камеру полярнографа и мотор останавливают и в это

время ртуть осторожно втягивают в трубку *B* при помощи шприца *G*. Лучше всего использовать минимальное количество желатина или другого подавителя максимумов, так как они имеют тенденцию удерживать ртуть в сферическом состоянии. Ячейку всегда промывают тем же самым индифферентным электролитом после каждого определения.

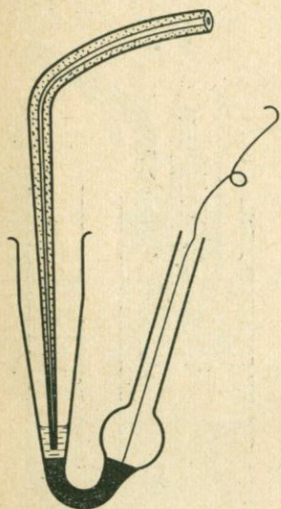


Рис. 46. Простая полярографическая микро-ячейка, применяемая в тех случаях, когда допустим длительный контакт со ртутью.

Ячейка, изображенная на рис. 46, является весьма подходящей в случаях, когда для получения полярограмм допустимо применение ртутного анода. Сама ячейка изготовлена из центрифужной пробирки емкостью 2 мл. Растворенный кислород можно удалить при помощи струи азота из капилляра, вытянутого из капиллярной трубки диаметром 1 мм, изготовленной из стекла пирекс. Верхняя трубка *D*, изображенная на рис. 45, может быть также соединена.

2. Полярография урана

Полярографический метод нашел значительное применение для определения урана. Этот метод наиболее удовлетворителен при концентрациях ионов уранила 10^{-4} — 10^{-2} М в сильно кислых растворах. Диффузионный ток можно измерить при $-0,3$ в (н.к.э.), а различные мешающие вещества легко удаляются. Этот метод можно применять для определения концентрации ионов уранила в присутствии урана (IV). Ион уранила в области концентраций 10^{-5} — 10^{-8} М можно определять по его каталитическому действию на волну восстановления нитрата при $-1,2$ в (н.к.э.); имеется много помех.

Полярография урана, хотя и несколько сложная, особенно интересна вследствие того, что позволяет получить сведения относительно химического поведения эле-

мента. Поскольку ионы водорода участвуют в электродной реакции, на волну сильно влияет рН раствора.

Герасименко [66, 67] занимался полярографией урана и качественно раскрыл природу волн в растворах уранила в разбавленных минеральных кислотах. Штрабл [68] устранял влияние железа (III), применяя 2 н. солянокислый гидроксилламин в качестве индифферентного электролита. Гаррис [18] изучал полярографию урана (IV) и урана (VI) в различных буферных растворах и количественно определял зависимость высоты волны от рН в кислых растворах уранила. Кольтгоф и Кон [69] изучали волну урана в ацетатных растворах. Хил [12] получил много полярограмм урана (III), урана (IV) и урана (VI) и первый наблюдал анодную волну урана (III), а также катодную волну в случае восстановления его до металла после водородной волны. Хил изучал эффект Беккереля и сделал вывод, что для пары UO_2^{2+}/U^{4+} электродный потенциал определяется обратимой парой уран (VI)/(V), в то время как пара уран (V)/(IV) необратима. Тишков и Дунс [70, 71] наблюдали волны анодного окисления урана (IV) в ацетатных буферных растворах и объясняли сдвиги потенциалов полуволны образованием комплексных соединений урана с ацетатами, не приводя никаких экспериментальных данных.

Гаррис [18] рекомендовал 0,2 н. соляную кислоту в качестве индифферентного электролита для определения урана. Тишков [72] определял уран (VI) в солях урана (IV), применяя растворы в 0,1 н. соляной кислоте. Квятковский, Оуэнс и Касто [73] определяли уран (VI) в 1,5 н. серной кислоте. Шил и Уотерс [74] нашли, что диффузионный ток почти постоянен в 1—2 н. серной кислоте, и обсуждали природу волны в этой среде. Смит [75] и Балленгер [76] определяли уран в атмосферной пыли после окисления органических веществ, используя в качестве индифферентного электролита 2 н. серную кислоту. Кук и Врум [77] определяли уран в присутствии больших количеств тория в 0,1—1 н. соляной кислоте после дымления с хлорной кислотой.

Килнер [78] применял в качестве индифферентного электролита 2 н. солянокислый гидроксилламин и 0,1 н. соляную кислоту при определении урана в осадке

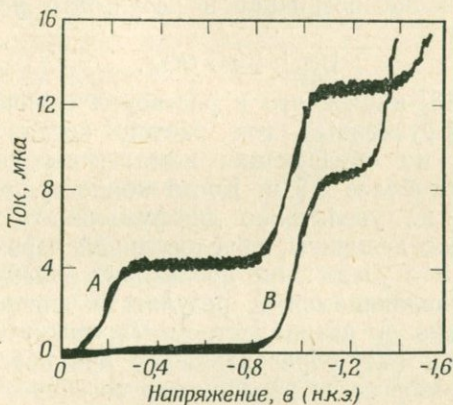
гидроокиси железа (III). Железо (III) восстанавливалось после кипячения в течение 2 мин., но для удаления меди необходимо было вести электролиз.

Фурман и сотрудники широко применяли полярографический метод для определения как урана, так и других составных частей в рудах и других веществах. Они использовали ртутный катод для отделения ионов кадмия, кобальта, меди, железа, никеля, свинца, цинка и других веществ от урана и разработали методику определения урана в водной фазе, а также состава примесей в амальгаме [79—83]. Хайт [84] установил, что уран можно определять в рудах без предварительного отделения меди и свинца, применяя в качестве индифферентного электролита 1 н. солянокислый гидроксилламин, содержащий 5% тартрата натрия, или 50%-ный раствор цитрата аммония при pH 4,0—5,5. Моррисон и Хайт [85] определяли следы урана полярографическим методом в растворах, содержащих большие количества меди, железа, никеля и хрома, применяя предварительное отделение эфиrom. Помехи будут рассмотрены ниже более подробно.

1) Волны урана. а) Волны уранила в кислых средах. Полярограмма иона уранила в разбавленных растворах сильных кислот состоит из волны с потенциалом полувоны $-0,18$ в и двух соединенных волн с кажущимся потенциалом полувоны $-0,93$ в (н.к.э.). Поскольку каждая волна является следствием одноэлектронного восстановления, то полярограмма кажется состоящей всего из двух волн, но вторая волна имеет высоту в два раза ббльшую, чем первая, как это показано на рис. 47. Изменения кислотности среды или концентрации соли не влияют заметно ни на первый, ни на третий потенциал полувоны. Промежуточная волна $U(V) \rightarrow U(IV)$ отчетлива в более кислых растворах, но при пониженной концентрации кислоты она обычно совпадает с волной $U(IV) \rightarrow U(III)$ или маскируется увеличением высоты первой волны, происходящим в результате диспропорционирования, которое будет рассмотрено далее.

По сообщению Хила [12], можно получить волну, соответствующую восстановлению промежуточного урана (III) до металлического состояния в растворах с концентрацией

водородных ионов 0,01 н. Эта волна, которая следует за водородной волной и предшествует волне калия, имеет потенциал полуволны примерно $-2,2$ в (н.к.э.) в сульфатных растворах и $-1,9$ в (н.к.э.) в растворах хлорида. Вероятно, стандартный потенциал более положителен,



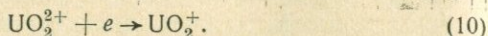
Р и с. 47. Полярограммы шести- и четырехвалентного урана [18].

A — 10^{-3} M UO_2Cl_2 , 0,1M KCl, 0,01M HCl,
 B — $2,08 \cdot 10^{-3}$ M $UOSO_4$, 0,1M KCl, 0,1M HCl.

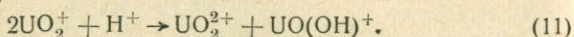
чем $-1,9$ в (н.к.э.), так как уран выделяется, повидимому, в виде тонкой дисперсии на поверхности ртути. Для сравнения укажем, что потенциал полуволны при восстановлении железа (II) равен $-1,2$ в (н.к.э.), в то время как соответствующий нормальный окислительно-восстановительный потенциал равен только $-0,44$ в. Для кадмия, который значительно более растворим в ртути, эта разница гораздо меньше. Растворимость урана в ртути заслуживает специального упоминания (Отчет СТ-2960). До 1941 г. все исследователи соглашались, что растворимость урана в жидкой ртути при 25° ничтожно мала [86], и для нее обычно приводились величины порядка 0,00001% [87]. Последняя работа показала, что этот результат относится к загрязненному или покрытому окисью урану. Было установлено, что чистый мелко раздробленный металлический уран, свободный от окислов, полученный путем разложения гидрида урана, хорошо амальгамируется ртутью, образуя серебристую пасту, по-

хожую по внешнему виду на амальгамы других металлов. Амальгамы, содержащие до 1% урана, жидки и довольно стабильны на воздухе. Амальгамы, содержащие 1—15% урана, представляют собой серые пиррофорные твердые вещества.

Первая волна возникает в результате реакций, подбных



Гаррис [18] нашел, что в растворах соляной кислоты первый диффузионный ток растет, когда концентрация кислот, не образующих комплексных соединений, увеличивается более 0,5 н. Когда концентрация кислоты достигает 6 н., увеличение диффузионного тока будет иметь порядок величины, обусловленной переходом двух электронов. Это увеличение происходит благодаря ионам уранила, появляющимся в результате диспропорционирования урана в пятивалентном (промежуточном) состоянии. Уран (V), образовавшийся при первом восстановлении, подвергается разложению со скоростью, прямо пропорциональной концентрации ионов водорода, по реакции типа:



Если UO_2^{2+} , образовавшийся в результате этой реакции, еще не диффундировал в сторону от капли, он опять восстанавливается до пятивалентного состояния. При большой кислотности эти чередующиеся реакции электролитического восстановления и химического диспропорционирования идут в таких размерах, что все ионы уранила, продиффундировавшие к капле, восстанавливаются до урана (IV) и диффузионный ток удваивается.

Гаррис наблюдал, что комплексообразующие реагенты, такие как ион оксалата, который преимущественно образует комплекс с ионом урана (VI), также смещают равновесие в уравнении (11) направо и вызывают увеличение высоты первой волны. Так, в 0,2 М щавелевой кислоте первая волна является следствием двухэлектронного восстановления. Кислый индифферентный электролит — раствор оксалата способствует устранению помех от катионов, образующих стабильные комплексы с ионом оксалата. Для этой цели применяют

кислые растворы тартратов и цитратов [83, 84]. Почти во всех кислых растворах вторая волна с потенциалом полуволны — 0,9 в (н.к.э) увеличивает общую высоту волны до значения, соответствующего трехэлектронному изменению. Шил и Уотерс [74] нашли, что даже при очень низких концентрациях серной кислоты высота первой волны больше, чем для одноэлектронного восстановления. Связь между кислотностью и высотой первой волны, полученная этими авторами при применении серной и соляной кислот в качестве индифферентных электролитов, показана в табл. 14 и 15.

Когда ион уранила восстанавливается до урана (III) в кислых растворах, окси-ион превращается в простой ион; этот процесс требует участия ионов водорода. Тот факт, что эти ионы водорода должны быть диссоциированными, а не только доступными, иллюстрируется полярограммой иона уранила в 0,2 М

Таблица 14

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЕРВЫЙ ДИФфуЗИОННЫЙ ТОК ^а

Концентрация HCl, н.	Ток, мка/миллимошь ^б
0,01	4,28
0,1	4,28
0,5	4,28
1,0	5,41
2,0	7,41
6,0	8,56

^а Сульфат уранила 0,001 М; 0,001% желатина [74].

^б Измерено при —0,4 в (н.к.э.) и введена поправка на остаточный ток. Характеристика капилляра: —2,8 мг^{2/3}·сек^{-1/2} при —0,5 в (н.к.э.).

Таблица 15

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЕРВЫЙ ДИФфуЗИОННЫЙ ТОК ^а

Концентрация H ₂ SO ₄ , н.	Ток, мка/миллимошь ^б
0,02	4,77
0,1	5,70
0,2	6,27
0,4	6,70
0,5	7,27
1,0	7,55
1,5	7,69
2,0	7,55

^а Сульфат уранила 0,001 М; 0,001% тимола [74].

^б Измерено при —0,4 в (н.к.э.) и введена поправка на остаточный ток. Характеристика капилляра: —2,8 мг^{2/3}·сек^{-1/2} при —0,5 в (н.к.э.).

уксусной кислоте (рис. 48), в которой конечная волна плохо выражена. Однако первая волна, наиболее важная в аналитической работе, хорошо выражается при условии, что имеются следы кислоты, необходимой для предотвращения гидролиза. Недостаток ионов водорода влияет только при восстановлении урана ниже пятивалентного состояния.

Во многих почти нейтральных растворах часто между двумя уже рассматривавшимися волнами наблюдается

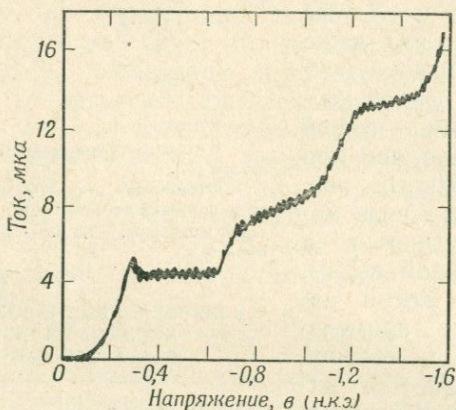


Рис. 48. Полярограмма $10^{-3}M$ раствора хлорида уранила в $0,2M$ уксусной кислоте с $5 \cdot 10^{-4}\%$ тимола.

промежуточная волна, переменная по высоте, форме и величине потенциала полуволны. Поскольку эта волна, вероятно, возникает вследствие непосредственного электролитического восстановления урана в пятивалентном промежуточном состоянии до четырехвалентного иона, неудивительно, что она сильно зависит от изменений рН.

Многие подавители максимумов и вещества, образующие комплексы (например, фосфаты), влияют на волны. Этот вопрос будет рассмотрен далее.

б) Волны уранила в щелочных средах. Ион уранила осаждается частично в виде водной окиси и частично в виде основной соли даже при рН 5.

После добавления в раствор 1,6 моля гидроокиси натрия на 1 моль иона уранила полярографическим методом урана не было обнаружено [18]. Однако ион уранила остается в растворе в щелочных средах в присутствии таких комплексообразующих ионов, как тартраты, цитраты или карбонаты. Полярограммы [18, 19] иона урана (VI) в этих растворах обычно состоят из довольно четко выраженной волны одноэлектронного восстановления в области от $-0,7$ до $-1,1$ в (н.к.э.). За этой волной иногда следует вторая, более растянутая волна равной или иногда меньшей высоты. В 0,1 н. растворе карбоната натрия получается простая волна одноэлектронного восстановления с потенциалом полуволны $-1,1$ в (н.к.э.). Если концентрация карбоната натрия увеличивается до 1 н., то потенциал полуволны снижается до $-0,9$ в, но эта волна не имеет такой резко выраженной формы. В 0,1—0,5 н. растворах карбоната аммония первая волна (одноэлектронное восстановление) четко выражена и имеет потенциал полуволны около $-0,9$ в (н.к.э.). Эта полярограмма содержит вторую, меньшую волну, высота которой приближается к высоте первой волны с увеличением концентрации карбоната аммония. Повидимому, сдвиг первой волны восстановления после того, как раствор становится щелочным, происходит благодаря тому, что восстанавливаемый ион урана находится или в виде комплексного аниона или, при меньших значениях pH, в виде $UO_2(OH)^+$, так как ионов водорода не хватает. Вторая волна, которая появляется в некоторых щелочных средах, возникает, вероятно, вследствие восстановления оксисоединения урана (V) до оксикомплекса урана (IV). Щелочные индифферентные электролиты при полярографическом определении урана нашли малое применение.

Некоторые наиболее важные данные по полярографии урана в различных индифферентных электролитах представлены в табл. 16; следует отметить, что значения диффузионных токов в некоторых буферных растворах, возможно, ненадежны.

в) Волны урана (V). Уран (V), хотя и является важным промежуточным соединением в полярографии урана, никогда не достигает заметных концентраций

ТАБЛИЦА ПОЛЯРОГРАММ УРАНА

Индифферентный электролит	Реакция на электроде	Потенциал полуволны, ϵ (н.к.э.)	Чувствительность (I) ^a	Примечания	Ссылки на литературу
Уран (VI)					
0,1 н. HCl	U (VI) U (V) U (V) U (III)	-0,183 -0,94	1,54	Аналогично в 0,01—0,2 н. HCl	18
2 н. HCl	U (VI) U (IV) U (IV) U (III)	-0,213 -0,9	3,08	Аналогично в HCl выше 2 н.	18
0,1 н. H ₂ SO ₄	U (VI) U (IV) U (V)	-0,22	2,0	Промежуточная малая волна соответствует вместе с первыми двумя волнами двухэлектронному изменению; сильно влияет концентрация кислоты	88 74
	U (V) U (IV) U (IV) U (III)	-0,9 -1,06	2,35		
1 н. H ₂ SO ₄	U (VI) U (IV)	-0,19	2,72	Вторая волна почти перекрывается водородной волной	74
0,5 М щавелевая кислота	U (VI) U (IV)	-0,13	3,2 ^б	Хорошо выраженная волна; никаких дополнительных волн до -0,9 в	18
0,2 М оксалат калия	U (VI) U (V)	-0,44	1,57 ^б	Хорошо выраженная волна; никаких дополнительных волн до -1,7 в	18

2 М солянокислый гидроксиламин	U (VI) U (V) U (VI) U (V)	— 0,28 — 0,27	2,07 2,02	Хороший индифферентный электролит; волна железа удалена	18 88
0,2 М уксусная кислота	U (VI) U (V) U (V) U (IV) U (IV) U (III)	— 0,21 — 0,7 — 1,15	1,7 ⁶	Вторая волна слишком мала и плохо выражена	18
Цитратный буферный раствор: 0,1 М цитрат калия, 0,1 М лимонная кислота	U (VI) U (IV)	— 0,38	2,4 ⁶	Повидимому, две почти совпадающие волны с потенциалами полуволны — 0,30 и — 0,43 в; никаких дополнительных волн до — 1,4 в	18
Пиридиновый буферный раствор: 0,1 М пиридин, 0,1 М солянокислый пиридин	U (VI) U (V) U (V) U (IV)	— 0,4 — 1,1	1,5 ⁶	Первая волна нерегулярная и вытянутая, вторая—вытянутая	18
Смесь кислот: 0,1 М фосфорная, 0,1 М соляная	U (VI) U (V) ⁶ U (IV)	— 0,2	2,2 ⁶	Ток уменьшается до минимума между — 0,8 и 1,3 в	18
0,1 М раствор аммиака	U (VI) U (V)	— 1,0	1,6 ⁶	Вторая волна развивается до — 1,3 в с увеличением концентрации солей	18
0,5 М карбонат аммония	U (VI) U (V) U (V) U (IV)	— 0,83 — 1,45	1,5 ⁶	При этой концентрации только при — 1,3 в диффузионные токи значительные	18

Индифферентный электролит	Реакция на электроде	Потенциал полуволны, v (н.к.э.)	Чувствительность (I) ^а	Примечания	Ссылки на литературу
0,1 М карбонат натрия	U (VI) U (V)	— 1,13	1,4 ^б	При одной волне —1,4 <i>v</i>	18
1 М карбонат натрия	U (V) U (IV)	— 0,95	1,5 ^б	Одна волна; медленное возрастание	18
0,1 М едкий натр	U (VI) U (V)	— 0,71	1,0	Вытянутая волна	18
0,1 М цитрат аммония	U (V) U (IV)	— 1,34	1,8		
1,0 М едкий натр, полунасыщенный тартратом аммония	U (VI) U (V) U (V) U (IV)	— 0,67 — 0,8 до — 1,6	1,1	Непрерывное возрастание после — 0,8 <i>v</i>	18
1 М солянокислый гидроксиламин, 5% тартрата		— 0,35	2,41		88
50%-ный двузамещенный цитрат аммония		— 0,35	1,21	Медь, железо, молибден, ванадий, титан и свинец не дают помех	88
50%-ный двузамещенный цитрат аммония, ~ 0,3 М фосфат		— 0,48	1,04		88

0,1 M кислый тартрат натрия, 0,3 M фосфат		—0,25 —0,25	2,13 1,75		88
0,1 M хлорид калия		—0,19	2,20		88
0,1 н. сульфат калия		—0,33	1,4		88
~0,01 M HF		—0,21	2,48		88
0,01 M NaF		—0,21	1,84		88
1,0 M NaF		—0,94	1,4		88
		У р а н (IV)			
0,1 н. хлорная кислота	U (IV) U (III)	—0,93	1,62		18
0,1 н. ацетатный буферный раствор, pH 2,5—4	U (IV) U (V)	—0,20		Анодная волна	18
		У р а н (III)			
0,1 н. HCl	U (III) U (IV)	—0,93		Анодная волна	18

^a См. раздел II.

^б На основании только одной полярограммы.

в водных растворах вследствие того, что он диспропорционирует на уран (IV) и ион уранила до тех пор, пока не будет достигнута равновесная концентрация урана (V) около 10^{-6} М. В соответствии с этим не было получено никаких полярографических волн с ураном (V) в качестве первоначального электролизуемого вещества. Однако иногда наблюдались волны, вызванные ступенчатым восстановлением промежуточного урана (V).

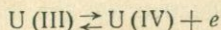
г) Волна урана (IV). Волна урана (IV), появляющаяся вследствие восстановления до урана (III) (рис. 47), близко соответствует окончательной волне такого же восстановления уранила. Очевидно, разницу в величине токов можно ожидать вследствие того, что два вещества, диффундирующих к электроду, различны. Потенциал полуволны примерно равен $-0,94$ в (н. к. э.) в 1 н. соляной или хлорной кислоте и $-1,10$ в (н.к.э.) в 1 н. серной кислоте. Сдвиг потенциала в серной кислоте, происходящий вследствие образования комплекса, наблюдается также и потенциометрически при помощи ртутного электрода.

Гаррис [18] и Хил [12] не наблюдали никакого анодного окисления урана (IV) при применении как капельного ртутного электрода, так и платинового микроэлектрода. Практически никакого электролитического окисления урана (IV) не происходит даже в больших электролизных ячейках, хотя окисление химическими способами происходит довольно легко. Этот факт вместе с явлением образования нестабильного урана (V) при электролизе делает проблему определения стандартных потенциалов особенно трудной. Следует отметить, что полярографические волны, обусловленные присоединением или потерей атомов кислорода катионами во время электролиза, часто необратимы.

Тем не менее анодные волны, которые соответствуют окислению урана (IV) до урана (V), были получены в ацетатных буферных растворах Тишковым и Доунсом [70]. Они наблюдали, что в 0,1 М ацетатной среде потенциал полуволны был близок к $-0,2$ в (н. к. э.) в области рН от 2,5 до 4 и затем становился более отрицательным по мере увеличения рН до 5,5. Без строгого доказательства обратимости они установили соотношение потенциалов

полуволн для окисления урана (IV) и катодного восстановления уранила и потенциала пары уран (VI)/(IV). Интересно отметить, что это соотношение соответствовало обратимым реакциям. Тишков и Доунс также рассчитали формулы для различных ацетатных комплексов на основе сдвигов потенциалов полуволн. Хотя анодное окисление урана (IV) не получило никакого практического применения в аналитической химии, такая возможность все же имеется.

д) Волны урана (III). Полярограммы иона чистого урана (III) никогда не были получены вследствие нестабильности этого иона в водном растворе. Этот ион быстро реагирует с растворенным кислородом и очень медленно окисляет воду с выделением водорода. Однако Хил смог получить смесь урана (III) и урана (IV) путем электролитического восстановления разбавленных кислых растворов на ртутном катоде. Кроме того, он получил непрерывную анодно-катодную волну смеси урана (III) и урана (IV) в кислой среде как результат анодного окисления урана (III), за которым следовало катодное восстановление урана (IV). Тот факт, что волна была непрерывной и что потенциал полуволны был таким же, как для восстановления урана (IV), доказывает, что электронная реакция



является, по крайней мере, почти полностью обратимой. Он проанализировал волну и нашел коэффициент логарифмического выражения уравнения Нернста равным 0,06. Гаррис, который не изучал анодную волну урана (III), пришел к выводу, что реакция восстановления урана (IV) не является обратимой, так как при анализе волны урана (IV) он получил величину, равную 0,08. Как и следовало ожидать из сравнения с волнами уранила, до водородной волны не наблюдалось никакой волны полярографического восстановления.

2) Обычно применяемые индифферентные электролиты и мешающие примеси. а) Минеральные кислоты. При определении содержания урана в растворах, не имеющих примесей, наиболее часто использовались волны одноэлектронного восстановления уранила в

0,1—0,5 н. соляной кислоте или двумя электронами в 1—2 н. серной кислоте; обе волны были измерены при потенциале около $-0,3$ в (н.к.э.). Диффузионные токи существенно постоянны в этих диапазонах концентраций кислот. Для серной кислоты чувствительность в 2 раза больше. Очевидно, что любой ион, восстанавливающийся ниже $-0,4$ в (н.к.э.), будет давать помехи. Наиболее серьезные помехи вызывают железо (III), медь, свинец, молибден, титан и ванадий.

При выборе подавителей максимумов необходима осторожность, так как полярограммы уранила могут меняться в результате образования комплексных соединений. Как было установлено, желатин в концентрации 0,001—0,005 % является удовлетворительным подавителем максимумов [74], более эффективным, чем метиловый красный или метилцеллюлоза [84]. Кофеин, применявшийся [18, 89] в концентрациях до 1 %, не оказывал вредного влияния. Тимол в концентрациях 0,0001—0,002 % является удовлетворительным подавителем максимумов, однако вследствие образования комплекса 0,001 %-ный тимол вызывает заметное уменьшение диффузионного тока при работе с 0,001 М раствором уранила, а 0,1 %-ный тимол полностью изменяет форму волны [18]. Гуммиарабик в концентрациях порядка 0,1 % вызывает разделение первой волны уранила в серной кислоте на две волны равной высоты. Повидимому, здесь тормозится диспропорционирование урана (V); поэтому в присутствии гуммиарабика вторая волна является следствием электролитического восстановления урана (V) [74].

б) Солянокислый гидроксилламин. Если раствор уранила в 2 н. солянокислом гидроксиллаmine подогреть до 50° в течение 45 мин. или кипятить в течение 3 мин., то железо восстанавливается до двухвалентного состояния и в таком состоянии не вызывает помех [68, 83]. Молибден, медь и ванадий в этой среде дают помехи.

в) Солянокислый гидроксилламин — тартрат натрия. Согласно Хайту [83], помехи со стороны молибдена и титана можно устранить путем добавления равного объема 10 %-ного раствора тартрата натрия. Помеха от ванадия, который дает растянутую волну, начинающуюся у 0 в (н.к.э.), при этом остается. Волна ура-

нила соединяется или с волной меди или с волной свинца в зависимости от рН. При рН 2,7 соединяются волны меди и уранила, а при рН 5 — волны свинца и урана. Хайт нашел, что из трех подавителей максимумов (желатина, метилового красного и метилцеллюлозы) 0,0015% -ный желатин гораздо более эффективен, чем два других вещества в той же концентрации.

г) Цитрат аммония. Хайт [83] получил три отчетливо выраженные последовательные волны для меди, уранила и свинца в 50%-ном растворе цитрата аммония при рН 4—5. В более кислых растворах волны уранила и свинца соединяются, тогда как в более щелочных растворах сливаются волны уранила и меди. Однако рН легко поддерживать в нужной области. Волна железа (III), которая совпадает с волной меди, не оказывает помех, если нет его большого избытка. Волны молибдена, титана и ванадия не оказывают помех, так как они следуют за волной свинца. Однако фосфаты образуют комплекс с ионом уранила, вызывая соединения волн уранила и свинца. Поэтому или свинец или фосфат должен отсутствовать. 0,002% -ный раствор метилцеллюлозы можно употреблять в качестве подавителя максимумов.

д) Кислый тартрат натрия [83]. В 0,1 М растворе кислого тартрата натрия были получены отдельные волны для меди, уранила и свинца; помех вследствие влияния фосфатов не наблюдалось. Однако волны молибдена и титана оказывали помехи. 0,002% -ный раствор метилцеллюлозы можно употреблять как подавитель максимумов.

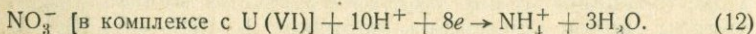
3) Каталитическая волна нитрата. Каталитическая волна нитрата представляет интерес вследствие того, что с ее помощью можно определять весьма малые концентрации ионов уранила — порядка $1 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ М. Однако из-за большого количества помех этот метод нашел весьма ограниченное применение. В частности, дают помехи многие поливалентные катионы и ионы, которые образуют комплексы с ураном. При восстановлении нитрата в нейтральном, щелочном [90, 91] или умеренно кислом [18] растворах не было получено никакой полярнографической волны до потенциала -2 в (н.к.э.). Однако в присутствии избытка поливалентных катионов

каталитическая волна полярографического восстановления появляется даже при $-1,0$ в (н.к.э.). Токуока и Ружичка [90, 91] наблюдали волну нитрата с потенциалом полуволны порядка $-1,2$ в (н.к.э.) в индифферентном электролите — $0,1$ н. растворе хлорида лантана (и других солей). Для получения максимального тока требовался почти 50-кратный избыток ионов лантана.

Гаррис [18] наблюдал, что ионы уранила или урана (IV) при концентрации, приблизительно равной концентрации иона нитрата, оказывают влияние, подобное действию лантана. Он наблюдал, что нитрат восстанавливался при том же потенциале, какой имеет волна урана (IV) или вторая волна уранила, а именно около $-1,0$ в (н.к.э.). На основе нескольких опытов он предложил использовать это явление для определения низких концентраций урана в присутствии больших количеств нитрата и отметил как ограничение необходимость измерять диффузионный ток примерно при $-1,2$ в (н.к.э.), где мешают многие другие ионы. Кольтгоф, Гаррис и Мацуяма [92] изучали влияние переменных факторов на волну при определении нитрата в присутствии большого количества ионов уранила.

Кромптон, Тихенор и Янг [93] изучали более углубленно условия определения урана и пришли к выводу, что этот метод пригоден для определения $0,008$ — $1,1$ мг урана в 1 л, но только в случае отсутствия большинства других ионов.

Вероятный механизм восстановления [94] состоит в следующем: ионы комплекса нитрата уранила диффундируют к поверхности капли и восстанавливаются до ионов аммония следующим образом:



Повидимому, не существует заметного потенциального барьера для перехода электронов между азотом в комплексном нитрате и ионом урана (IV). В результате, когда потенциал электрода достаточно высок для восстановления иона урана (IV), азот также восстанавливается. Комплекс может удерживаться вблизи электрода в результате действия полярных сил во время его восстановления аналогично явлению поверхностной адсорбции

коллоидов. Вследствие этого добавочные свободные ионы нитрата могут заместить уже восстановленные ионы нитрата и, в свою очередь, также подвергнуться восстановлению. В случае больших концентраций нитрата можно считать, что ток будет ограничиваться не обычной полярографической диффузией, а скоростью, с которой дополнительные ионы нитрата могут образовывать комплекс, подвергающийся восстановлению. Из уравнения (12) очевидно, что концентрация ионов нитрата, уранила или водорода может быть фактором, определяющим ток. Влияние других ионов определяется тем обстоятельством, какой именно из этих факторов является главным. В соответствии с этим указанные три случая будут рассмотрены порознь.

Общие помехи. В растворах, где концентрация кислоты значительно превышает 0,1 н., мешает водородная волна. Однако кислотность должна быть достаточной для того, чтобы предотвратить осаждение трехокиси урана и обеспечить достаточное количество ионов водорода для электродной реакции. Кислотность может быть точно установлена по индикатору метиловому красному (0,0001—0,0002%), который также служит и подавителем максимумов. Следует избегать таких подавителей, как тимол, которые образуют комплекс с ионом уранила.

Катионы, восстанавливающиеся ранее нитрата, в больших концентрациях мешают, давая свои волны, и могут также уменьшить высоту волны нитрата. Фосфаты мешают, вызывая осаждение иона уранила. Они могут быть осаждены в виде фосфатов щелочноземельных металлов. Помехи от комплексообразующих ионов рассматриваются для каждого отдельного случая.

1. Концентрация иона водорода ограничивает силу тока. При очень низкой кислотности скорость диффузии ионов водорода (и, следовательно, концентрация ионов водорода) может стать фактором, ограничивающим ток, так как при электродной реакции на каждый ион восстановленного нитрата расходуется 10 ионов водорода. Очевидно, что концентрация ионов водорода должна поддерживаться гораздо большей, чем концентрация нитрата, от которого зависит сила тока. Было показано [92], что даже для максимального тока достаточно концентрации ионов

водорода 0,02—0,03 М, причем водородная волна не вызывает помех. Возможность определения концентрации ионов водорода этим методом не имеет практического значения.

2. Концентрация ионов уранила ограничивает силу тока. Если концентрация ионов водорода достаточно велика, а концентрация нитрата поддерживается высокой и постоянной, можно получить волну восстановленного нитрата, высота которой пропорциональна концентрации ионов уранила. Гаррис [18] применял в качестве индифферентного электролита 10^{-3} М нитрат калия, 0,1 М хлорид калия и 0,01 М соляную кислоту и наблюдал почти линейную зависимость между силой тока при потенциале $-1,2$ в (н.к.э.) и концентрацией ионов уранила от $3 \cdot 10^{-7}$ М и, по крайней мере, до $2,6 \cdot 10^{-5}$ М. Диффузионный ток был около 4,50 мка для 10^{-5} М раствора уранила при применении капилляра с характеристикой $2,64 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{-1/2}$. Кромптон, Тихенор и Янг [93] определяли уран в интервале $1 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ М, применяя в качестве индифферентного электролита 0,03 М нитрат натрия, 0,02 М азотную кислоту, 0,005 М хлорид натрия и 0,0002 %-ный метиловый красный. Диффузионный ток составлял 102 мка для 10^{-5} М раствора уранила при применении капилляра с характеристикой $2,03 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{-1/2}$.

Как и следовало ожидать, анионы оказывают мешающее действие пропорционально их способности к комплексообразованию с ураном. При концентрации порядка 0,005 М в результате действия анионов наблюдалось следующее: фториды и оксалаты уничтожали волну, но сам оксалат вызывал другую волну; этилендиамин также уничтожал волну урана вследствие образования комплекса; сульфат, фосфат и перхлорат вызывали значительное уменьшение высоты волны; тартрат, ацетат и хлорид вызывали небольшое уменьшение. Помехи со стороны перхлората трудно объяснить, так как перхлорат образует мало комплексов.

Большие концентрации катионов также обуславливают помехи. Применение нитрата кальция вместо нитрата натрия в индифферентном электролите вызывало уменьшение силы тока на 69 %, тогда как при применении нитрата алюминия это уменьшение составляло 84 %.

При относительно большой концентрации ионов уранила на волне иногда наблюдаются минимумы, но ток остается пропорциональным концентрации.

3. *Концентрация ионов нитрата ограничивает силу тока.* Если концентрации ионов водорода и уранила поддерживаются большими по сравнению с концентрацией нитрата, то в этом случае скорость диффузии нитрата в форме комплекса ограничивает ток и может быть использована для определения нитратов. Кольтгоф, Гаррис и Мацуяма [92] измерили диффузионный ток при $-1,2$ в (н. к. э.), используя индифферентный электролит, содержащий $2 \cdot 10^{-4}$ М хлорид уранила, 0,1 М хлорид калия и 0,01 М соляную кислоту. Применяя капилляр с характеристикой $2,58 \text{ мг}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$, они получили диффузионный ток 35,6 мка на миллимолярную концентрацию нитрата в диапазоне $10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ М.

Из опытных данных, полученных этими авторами, следует, что эта величина остается постоянной до тех пор, пока концентрация ионов нитрата равна или превышает концентрацию ионов уранила примерно в 3 раза, и зависит от концентрации ионов уранила. Это явление довольно неожиданно, так как константа неустойчивости любого комплекса нитрата уранила должна быть достаточно большой для того, чтобы нитраты не могли ассоциировать с ионами уранила в отношении 3 : 1 или 4 : 1. Вероятно, ассоциирует только часть нитратов, а остальные последовательно восстанавливаются. При большей избыточной концентрации нитрата увеличение тока, вероятно, ограничивается скоростью замещения восстановленных нитратов в комплексах.

В последнем из разобранных случаев сульфаты вызывают помехи только тогда, когда они присутствуют в избытке свыше 1 миллимоля, так как сульфат менее склонен образовывать комплексы, чем нитрат. При большой концентрации иона уранила нитраты вступают в комплекс количественно даже при наличии сульфатов.

3. Электролитическо-полярографический метод

На основе нормальных окислительно-восстановительных потенциалов можно показать, что электролитическое выделение урана в виде металла неосуществимо, но

элемент может быть восстановлен электролитическим путем на ртутном катоде до смеси урана (III) с некоторым количеством урана (IV), которую можно титровать. Электролиз на ртутном катоде применяется и для отделения других металлов.

III. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Принципы и методика кондуктометрических методов анализа рассматриваются в монографиях [2, 3, 4, 8, 95, 96]. Приборы рассмотрены в работе Рейли и Рэя [5].

Хотя различные опыты по проводимости и переносу способствовали накоплению знаний о таких свойствах соединений урана, как гидролиз, образование комплексных соединений и растворимость в органических растворителях, в этой книге основное внимание уделено измерению проводимости как одному из аналитических методов. Методика может заключаться в простом измерении проводимости для определения общей концентрации ионов или же в последовательном измерении проводимости для наблюдения за изменениями проводимости при добавлении реагентов, как это имеет место в случае кондуктометрических титрований.

Проводимость не является свойством, присущим какому-либо одному иону; все ионы, находящиеся в растворе, вносят свою долю в зависимости от их подвижности. Однако если раствор содержит только определяемый электролит или если требуется только приближенное определение общей концентрации ионов, то одиночное измерение проводимости может дать результаты, не менее ценные, чем полученные другим способом только в результате длительной процедуры. Метод измерения проводимости используют для проверки чистоты воды или для измерения концентрации растворов. Обычно для каждой ячейки готовят рабочую кривую путем составления графика зависимости проводимости от концентрации для нескольких растворов известной концентрации. Этот метод употребляется реже для титрований, при которых в точке равновесия изменяется кривизна кривой зависимости проводимости от объема прибавленного реагента.

Приборы. Имеются мосты, при помощи которых можно измерять проводимость с точностью больше $\pm 0,01\%$, причем температуру следует поддерживать постоянной в пределах $\pm 0,001^\circ$. Поскольку такая точность не была обязательна в аналитической работе, связанной с «Проектом», то применяли менее точные приборы.

Для большинства случаев в классической установке с мостиком Уитстона можно применять мосты в виде круглой катушки со скользящим контактом, соединенные с электронным осциллятором, усилителем и наушниками. Точность порядка $0,2\%$ легко достигается даже при значительном внешнем шуме. Электронный осциллятор, вероятно, лучше старых механических генераторов колебаний. Форму волны, даваемой этими осцилляторами, легко проверить на осциллооскопе. Сосуды для измерения проводимости, смонтированные вместе с электродами, отстоящими друг от друга на $1-2$ мм (для очень чистой воды) до нескольких сантиметров (для электролитов с малым сопротивлением), имеются в продаже. Для многих испытаний удобно применять электроды погружения. Этот удобный и простой в обращении тип электрода легко доступен, как и некоторые приборы, служащие для измерения проводимости. Стекло пирекс достаточно нерастворимо для большинства аналитических работ.

Сосуды для измерения проводимости специального типа можно изготовить из стекла пирекс, платиновых пластинок и проволоки. Один из сосудов для микроизмерений проводимости, состоящий из блестящих платиновых электродов диаметром $1,5$ мм, находящихся на расстоянии $1,5$ мм, позволяет получать легко воспроизводимые результаты при использовании очень малого количества раствора, порядка 25 мкл. Константа сосуда равна $2,4$ на 1 см. Соединяющиеся с электродами проводники, которые пропускают через дно маленького конуса из стекла пирекс, имеют диаметр около $0,04$ мм. Детали этой ячейки описаны Уотерсом и Шилом [97], которые использовали его при кондуктометрическом определении следов углерода.

Краус [98] в исследованиях, которые вначале были чисто теоретическими, установил, что чистые растворы нитрата уранила можно проанализировать при помощи

одного измерения проводимости так же точно, как и с применением классических весовых или объемных методов, а именно до $\pm 0,2\%$. Анализируемый образец, находящийся в сосуде для измерения проводимости, разбавляли до 100 мл водой, имеющей удельную проводимость порядка $1 \cdot 10^{-6}$ ом, и измеряли проводимость в масляном термостате при температуре $25 \pm 0,004^\circ$. Мак-Иннес и Лонгсворт [44], а также Краус [98] изучали фазовые диаграммы и гидролиз водных растворов солей уранила путем измерений проводимости и pH.

Мунди [99] определял проводимость раствора уранила в диэтиловом эфире. Он наблюдал, что проводимость была порядка 0,001 от проводимости в водном растворе. Эквивалентная проводимость уменьшалась с разбавлением — эффект, часто наблюдаемый в органических растворителях, имеющих диэлектрические постоянные меньше 12. Мунди и Фурман [100] применяли кондуктометрическое титрование для определения азотной кислоты в растворах нитрата уранила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mueller O. H., Anal. Chem., 14, 99 (1942).
2. Кольтгоф И. М., Лайтинен Г. А., Определение концентрации водородных ионов и электротитрование, Издатинлит, М., 1947.
3. Sand H. J. S., Electrochemistry and Electrochemical Analysis, vol. II, Blackie & Sons, Ltd., Glasgow, 1941.
4. MacInnes D. A., The Principles of Electrochemistry, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1939.
5. Reilly J., Rae W. N., Physico-Chemical Methods, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1943.
6. Mueller E., Elektrometrische Massanalyse, 6th ed., T. Steinkopf, Leipzig, 1942.
7. Kolthoff I. M., Furman N. H., Potentiometric Titrations, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1931.
8. Boettger W., Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Teil 3. Potentiometrische Massanalyse, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1939.
9. Furman N. H., Anal. Chem., 14, 367 (1942).
10. Латимер В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Издатинлит, М., 1954.
11. Jones G., Colvin J. H., J. Am. Chem. Soc., 66, 1573 (1944).
12. Heal H. G., Report MC-95, Oct. 20, 1944.
13. Taylor J. K., Smith E. R., Report A-1788, April 15, 1944.

14. Taylor J. K., Smith E. R., Report A-1972, Aug. 29, 1944.
15. Clark W. M., The Determination of Hydrogen Ions, The Williams & Wilkins Company, Baltimore, 1928.
16. Dole M., The Glass Electrode, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1941.
17. Хлопин В. Г., Гуревич А. М., Изв. АН СССР, Серия хим., 271, 381 (1943).
18. Harris W. E., Ph. D. thesis, University of Minnesota, 1945.
19. Harris W. E., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., 67, 1484 (1945).
20. Bricker C. E., Furman N. H., McDuffie B., Collected Paper No. 47, 1946.
21. Meyer R. J., Pietsch E., Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Uran und Isotope, Systemnummer 55, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1936.
22. Kolthoff I. M., Furman N. H., Volumetric Analysis, Practical Methods, vol. II, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1929.
23. Furman N. H., Schoonover I. C., J. Am. Chem. Soc., 53, 2561 (1931).
24. Ewing D. T., Eldridge E. F., J. Am. Chem. Soc., 44, 1484 (1922).
25. Kolthoff I. M., Lingane J. J., J. Am. Chem. Soc., 55, 1871 (1933).
26. Chorney W., Furman N. H., Report A-1076, Feb. 24, 1945.
27. Nessk G. J., Casto C. C., Grimes W. R., Orlemann E. F., Collected Paper No. 76, Dec., 1946.
28. Casto C. C., Report CD-2242, March 27, 1945.
29. Kolthoff I. M., Tomicek O., Rec. trav. chim., 43, 798 (1924).
30. Heberling J. B., Furman N. H., Report A-1040, Sec. 2F, June 6, 1944, p. 1.
31. Scagliarini G., Pratesi P., Ann. chim. applicata, 19, 85 (1929).
32. Gillis J., Natuurw. Tijdschr. Belg., 9, 129 (1927).
33. Gustavson R. G., Knudson C. M., J. Am. Chem. Soc., 44, 2756 (1922).
34. Mueller E., Flath A., Z. Elektrochem., 29, 500 (1923).
35. Someya K., Z. anorg. Chem., 145, 172 (1925).
36. Someya K., Z. anorg. Chem., 152, 368 (1926).
37. Treadwell W. D., Blumenthal M., Helv. Chim. Acta, 5, 736 (1922).
38. Kikuchi S., Sci. Rep. Tôhoku Univ., 16, 707 (1927).
39. Хлопин В. Г., Кауфман Л. Е., ЖПИХ, 2, 91 (1929).
40. Luysckx A., Bull. Soc. chim. Belg., 40, 269 (1931).
41. Gantz E. S., Barnhart W. S., DeVries T., Mellon M. G., Report A-2707, March 8, 1946.
42. Birnbaum N., Edmonds S. M., Anal. Chem., 12, 155 (1940).
43. Nakazono T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., 16, 687 (1927).

44. Furman N. H., Mason W. B., Pekola J. S., Report A-1061, Oct. 31, 1944; MacInnes D. A., Longsworth L. G., Report A-380, Nov. 24, 1942.
45. Britton H. T. S., Young A. E., J. Chem. Soc., 1932, 2467.
46. Kunin R., Report A-3254, May 8, 1945.
47. Van Name R. G., Smith R. P., Wood S. E., Report A-1067 (Special), Jan. 22, 1945.
48. Hammond C. W., Parlour A. K., Hoff M. R., Report CC-1432, April 21, 1944.
49. Harned H. S. et al., Yale University report for July, 1944.
50. Atanasiu I. A., Bull. soc. chim. romana stiinte, 30, 77 (1928).
51. Jones A. G., Smales A. A., Report CD-2279, July 26, 1945.
52. Koch C. W., Wilmarth W. K., Report CK-2059 (A-3003), Aug. 1, 1944.
53. Low G. W., Jr., Pryde E., J. Am. Chem. Soc., 61, 2237 (1939).
54. Heyrovsky J., Polarographie, Verlag Julius Springer, Berlin, 1941; lithoprinted by Edwards Bros., Inc., Ann. Arbor, Mich., 1944.
55. Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж., Полярография, Госхимиздат, 1948.
56. Mueller O. H., The Polarographic Method of Analysis, published by Journal of Chemical Education, Easton, Pa., 1941.
57. Hohn H., Chemische Analysen mit dem Polarographen, Verlag Julius Springer, Berlin, 1937; lithoprinted by Edwards Bros., Inc., Ann. Arbor, Mich., 1944.
58. Sargent E. H. & Co., Bibliography of Polarographic Literature, Chicago, 1946.
59. Sargent E. H. & Co., Polarographic Analysis, Chicago, 1941.
60. Leeds and Northrup Co., Bibliography of the Polarized Dropping Mercury Electrode, Philadelphia.
61. Ilkovic D., Coll. Czech. chem. Comm., 8, 13 (1936).
62. Kolthoff I. M., Orlemann E. F., J. Am. Chem. Soc., 63, 2085 (1941).
63. Watters J. I., Report CK-2527, Dec. 1, 1944.
64. Watters J. I., Ph. D. thesis, Analytical Applications of the Dropping Mercury Electrode, University of Minnesota, 1943.
65. Watters J. I., Report CC-2771, April 15, 1945.
66. Herasymenko P., Chem. listy, 19, 172 (1925).
67. Herasymenko P., Trans. Faraday Soc., 24, 272 (1928).
68. Strubl R., Coll. Czech. Chem. Comm., 10, 466 (1938).
69. Kolthoff I. M., Cohn G., Anal. Chem., 14, 412 (1942).
70. Tishkoff G. H., Dounce A. L., Report M-1644, Feb., 1945.
71. Tishkoff G. H., Report M-1613, Dec., 1944.
72. Tishkoff G. H., Report M-1565, Oct. 20, 1944.
73. Kwiatowski K., Owens J., Casto C. C., Report CD-565 (CC-AN), Jan. 16, 1945.
74. Sheel S. W., Watters J. I., Report CC-2771, April 15, 1945.
75. Smith S. B., Report Chem S-336, Aug. 30, 1943.

76. Ballenger H. F., Report RL-4.6-285, Aug. 26, 1944.
77. Cook L. G., Vroom A. H., Report MC-99, Dec. 1, 1944.
78. Kilner S. B., Report RL-4.6.9, Nov. 30, 1942.
79. Bricker C. E., Furman N. H., Report CC-73, May 12, 1942.
80. Bricker C. E., Furman N. H., Report CC-1076, April 24, 1943.
81. Furman N. H., Nyitrai J. A., McDuffie B., Report A-1076, March 31, 1945.
82. Furman N. H., Haight G. P., Jr., McDuffie B., Report A-1054, Aug. 31, 1944.
83. Haight G. P., Jr., Report A-1060, Oct. 31, 1944.
84. Haight G. P., Jr., Report A-1064, Jan. 1, 1945.
85. Morrison G. H., Haight G. P., Jr., Report A-2900, June 1, 1945.
86. Tammann G., Hinnueber J., *Z. anorg. Chem.*, **160**, 249 (1927).
87. Irvin N. M., Russell A. S., *J. Chem. Soc.*, **1932**, 891.
88. Furman N. H., Haight G. P., Jr., Collected Paper No. 48 (1946).
89. Carruthers C., *Anal. Chem.*, **15**, 70 (1943).
90. Tokuoka M., *Coll. Czech. chem. Comm.*, **4**, 444 (1932); *Mem. Faculty Sci. Agr., Taihoku Imp. Univ.*, **9**, No. 6, 197 (1936).
91. Tokuoka M., Ruzicka J., *Coll. Czech. chem. Comm.*, **6**, 339 (1934).
92. Kolthoff I. M., Harris W. E., Matsuyama G., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1782 (1944).
93. Crompton C. E., Tichenor R. L., Young H. A., Report CD-GS-35, April 10, 1945.
94. Watters J. I., Report MUC-DHT-172, p. 54.
95. Britton H. T. S., *Conductometric Analysis*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1934.
96. Jander G., Pfundt O., *Die visuelle Leitfähigkeitstitionen*, 2d ed., F. Enke, Stuttgart, 1934.
97. Watters J. I., Sheel S. W., Report CK-877, Aug. 7, 1943.
98. Kraus C. A., Report A-360, Oct. 26, 1942.
99. Mundy R. J., Report A-2903, July 1, 1945.
100. Mundy R. J., Furman N. H., Report A-1052 (Special), Aug. 8, 1944.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ

К. Касго

Электролитические методы отделения катионов были широко использованы в работах, связанных с «Проектом». Значительное число работ было посвящено разработке электролиза на ртутном катоде в кислой среде. Хотя некоторые из этих работ опубликованы ранее, тем не менее их нельзя было обойти в этой статье.

1. ЭЛЕКТРОЛИЗ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

В общем случае металлы, стоящие в ряду напряжений ниже марганца, могут быть количественно осаждены на ртутном катоде. При этом уран количественно остается в электролите [1—3]. Такой способ отделения некоторых металлов в виде амальгам описан Гиббсом [4,5] и Коллоком и Смитом [6, 7]. Сообщалось о применении электролиза на ртутном катоде при определении алюминия [8], бора [9], урана [10], ванадия [11]; довольно много данных относительно влияния различных условий проведения электролиза имеется в работе Павлиша и Салливана [12].

Электролиз на ртутном катоде использовали для отделения от урана осаждающихся на катоде примесей. Метод нашел применение также для концентрирования этих примесей при полярографическом определении их в остатке после отгонки ртути.

1. Использование ртутного катода для очистки растворов урана

Первые исследователи проводили электролиз в обычных стаканах (которые погружали в охлаждающую

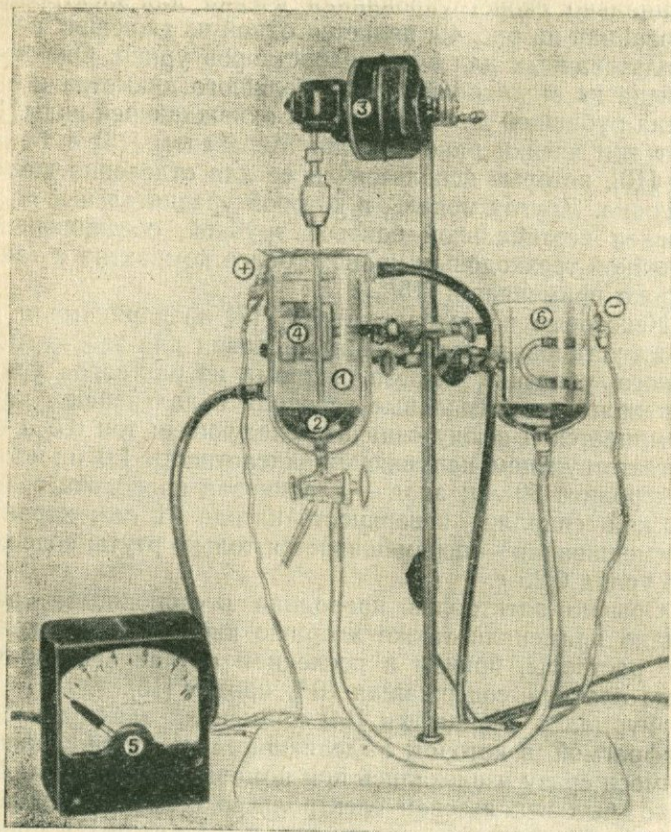
ванну), используя в качестве катода слой ртути и применяя платиновый анод. Позднее был добавлен кран, который позволил сливать из ячейки ртуть и электролит. Специально сконструированная ячейка для электролиза, показанная на рис. 49, является одной из типичных ячеек, использованных для очистки растворов урана. Она изготовлена из стеклянной трубки большого диаметра и снабжена рубашкой для циркуляции охлаждающей воды [15]. Этот тип ячейки ранее описан Мелавеном [13] и Беннетом [10], которые использовали ее для отделения железа от урана. Другая модель, в которой уравнивающий сосуд заменен вертикальной боковой трубкой, соединяющейся с ячейкой трехходовым краном, более компактна и также широко применяется [15].

Некоторые исследователи [16, 17] предпринимали попытки установить оптимальные условия для электролитического удаления железа и хрома из растворов урана. Выражение «оптимальные условия» в дальнейшем часто упоминается и всюду означает следующее: ток 0,5 а при соответствующем напряжении; кислотность 1,0 н.; объем электролита 50 мл; анод — платиновая проволока в виде плоской спирали; поверхность катода 21 см²; характер перемешивания — перемешивается только ртуть; содержание урана 0,25 г.

Обычно электролиз проводили в сернокислой среде, однако применяли также хлорную кислоту и солянокислые растворы, причем в последнем случае анодом служила платина, содержащая 10% иридия [15].

Фурман и Макдаффи [14] применяли электролизер с диафрагмой, в котором выделявшиеся на ртутном катоде примеси сразу извлекались при помощи электролиза. Для этого был использован электролизер с двумя ячейками, подобный электролизеру, описанному Смитом [7], причем дном обеих ячеек служила та же самая ртуть. В первой ячейке, где ртуть была катодом, находился кислый исходный раствор, во второй ячейке, где ртуть была анодом, — разбавленный раствор кислоты. Кислота (предпочтительнее хлорная), используемая во второй ячейке, не должна образовывать нерастворимых солей с ионом ртути (I), если в растворе отсутствует окислительно-восстановительный буфер, препятствующий окислению анодной ртути.

Фурман и Макдаффи предложили использовать в качестве такого буфера систему железо (II)/(III) или



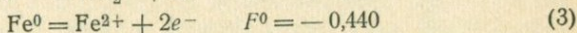
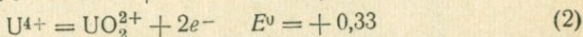
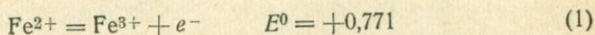
Р и с. 49. Электролитическая ячейка с ртутным катодом.

1 — стеклянный сосуд; 2 — ртутный катод; 3 — мешалка; 4 — платиновый анод; 5 — амперметр; 6 — уравнительный сосуд.

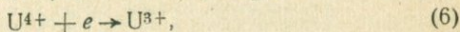
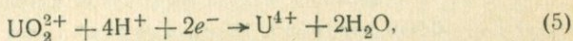
олово (II)/(IV). В процессе электролиза примеси перейдут в ртутный катод первой ячейки, содержащей исходный раствор, откуда при перемешивании ртути попадут во вторую ячейку и будут удалены из ртутного анода. Те ме-

таллы, которые окисляются легче, чем ртуть, будут вымываться из загрязненной ртути, затрудняя тем самым ее окисление.

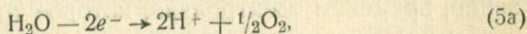
1) Электролиз из сернокислых сред. При электролитическом восстановлении в сернокислых растворах смеси сульфатов уранила и железа (III) окраска раствора сначала меняется от желтой до зеленой, по мере того как ионы урана (VI) и железа (III) восстанавливаются до четырех- и двухвалентного состояния соответственно. Затем происходит выделение железа (II), сопровождающееся частичным восстановлением урана (IV) в красную трехвалентную форму. Окислительно-восстановительные потенциалы для этих реакций приведены в работе Латимера [18]. В соответствии с принятой в данной книге европейской системой знаков они выражаются следующим образом:



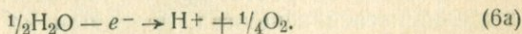
Катодное восстановление урана в сернокислом растворе идет согласно уравнениям



причем параллельно с катодной реакцией (5) на аноде протекает важная реакция



а одновременно с катодной реакцией (6) — анодная реакция



Найдено, что для полного восстановления 1 моля иона урана (VI) до четырехвалентного состояния требуется 4 моля водородных ионов, тогда как за счет окисления воды на аноде одновременно выделяется лишь 2 моля ионов водорода. Очевидно, если первоначально количе-

ство присутствующих ионов водорода будет менее требуемого избытка в 2 моля на 1 моль иона урана (VI), то выпадет осадок гидратированной окиси урана (IV).

а) Скорость выделения как функция концентрации кислоты. В следующих разделах

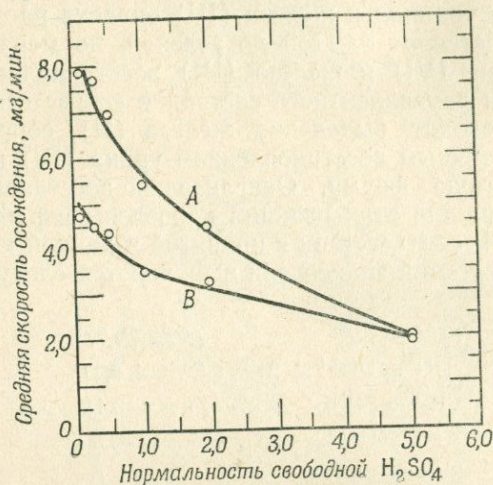


Рис. 50. Влияние кислотности на скорость осаждения железа на ртутном катоде.

Объем электролита 150 мл, сила тока 2а, анод — платиновая сетка, площадь катода 21 см²; перемешивается катод и электролит; Fe 1 г, U 0,25 г; A — Fe(III) → Fe(II); B — Fe(II) → Fe.

данной статьи скорость выделения выражается или косвенно, временем электролиза, которое требуется для того, чтобы получить отрицательную качественную реакцию на содержание данного элемента в электролите, или прямо, как средняя скорость выделения, т. е. числом граммов выделившегося вещества, деленным на время, необходимое для полного выделения.

Данные Павлиша и Салливана [12] о том, что с ростом концентрации свободной серной кислоты увеличивается время, необходимое для электроосаждения железа, подтверждены другими авторами [16, 17]. Аналогичное явление наблюдалось в присутствии урана для хрома,

марганца, молибдена и никеля, но не подтвердилось для меди и цинка.

Найдено [16, 17], что время, необходимое для полного восстановления железа (III) до железа (II) и железа (II) до железа (0), возрастает почти в два раза с увеличением кислотности от 1 до 5 н. На рис. 50, иллюстрирующем этот эффект, видно, что скорость восстановления железа (III) до железа (II) заметно падает с увеличением кислотности. Это явление, возможно, вызвано образующейся на аноде надсерной кислотой [19], окисляющей железо (II) до железа (III).

Изучено [7] влияние кислотности на электролитическое выделение хрома. Для образцов, содержавших уран, оно было значительнее, чем в случае выделения железа [16, 17]. При проведении электролиза проб, содержавших ионы хрома (III) и урана, при тех же условиях, что и для разбавленных растворов железа, время выделения хрома возрастало приблизительно в 4 раза при повышении кислотности с 0,2 до 2 н. При еще более высоких кислотностях в электролите после электролиза был обнаружен хром (VI), тогда как первоначально электролит содержал лишь хром (III).

Было также изучено влияние кислотности на скорость электроосаждения меди, цинка и никеля [16, 17], причем оказалось, что при всех кислотностях — от 0,1 до 6 н. — медь выделяется с практически одинаковой скоростью. Цинк выделяется с примерно такой же скоростью при кислотностях не свыше 3 н., но при кислотности 4 н. (наивысшей из исследованных) скорость выделения падала в заметной степени. Время выделения никеля возрастает в 4 раза при повышении кислотности от 0,1 до 3 н.

Электролитическое удаление марганца изучалось [16, 17] в условиях, принятых за оптимальные для выделения его на ртутном катоде. Было найдено, что для электролитического выделения 99,0—99,6% марганца требуется 1 час; при дальнейшем проведении электролиза в течение 2, 3 и даже 4 час. полнота выделения не увеличивалась.

С повышением кислотности удаление марганца становится менее полным: при электролизе в 6 н. кислоте за 1 час выделилось лишь 82,9%, за 2 часа — 91,6%.

Поскольку при восстановлении от иона молибдата до металла молибден проходит через несколько валентных состояний, можно ожидать, что он будет вести себя подобно железу и хрому в том смысле, что скорость его выделения будет падать при высокой кислотности и, следовательно, при большом содержании ионов персульфата. Найдено, что лишь 13% молибдена остается в электролите после электролиза в течение 1 часа в 0,3 н. H_2SO_4 , но с повышением кислотности это количество непрерывно увеличивается и при 3 н. кислотности достигает 48%.

б) Скорость выделения как функция силы тока. Известно, что при прочих равных условиях скорость электролитического выделения растет с увеличением силы тока. Исследование [16, 17] этой зависимости на 1н. по серной кислоте растворах, содержащих в 50 мл 1 г железа и 0,25 г урана, показало, что время выделения уменьшается приблизительно в 5 раз при увеличении силы тока с 2 до 10 а. Другой серией опытов [16, 17] в растворах с меньшим содержанием железа и урана (1 и 0,25 г в 150 мл соответственно) также показано, что с увеличением плотности тока растет скорость выделения. Для хрома и молибдена получена аналогичная зависимость.

Следует отметить, что, хотя повышение плотности тока приводит к заметному росту скорости выделения катионов, практически имеются ограничения, определяющие максимум плотности тока для данных условий проведения электролиза. При работе с описанными приборами (см. рис. 49) и образцами электролитов ток около 10 а вызывает интенсивное выделение водорода и кислорода и чрезмерное нагревание электропроводки. Такое выделение газа приводит к разбрызгиванию пробы, а также создает опасность взрыва газовой смеси. Кроме того, многие обычно используемые источники постоянного тока не могут дать в описанных условиях ток более 10 а.

в) Скорость выделения как функция содержания примесей в катодной ртути. Было предпринято исследование [16, 17] влияния содержания примесей в катоде на скорость выделения их из раствора, поскольку удобно использовать катодную

ртуть повторно до тех пор, пока содержание примесей в ней не начнет сказываться на скорости выделения, и поскольку сложность очистки ртути определяется требуемой степенью чистоты. Было найдено, что при последовательном электролизе растворов, содержавших железо, с тем же самым катодом, при одинаковых и приблизительно оптимальных условиях время выделения прогрессивно возрастало и когда содержание железа в ртути достигало 0,5% (вес.), время электролиза растворов, содержавших 2,0 г железа или 0,5 г хрома, увеличивалось в 2 раза по сравнению со временем, необходимым при работе с чистой катодной ртутью.

г) Скорость выделения как функция типа и скорости перемешивания. Смит [7] и Классен [20] указывают, что интенсивность перемешивания является важным фактором для достижения быстрого и полного электроосаждения. В результате исследования [16, 17] влияния типа и скорости перемешивания на скорость осаждения было установлено увеличение скорости выделения в трех случаях: 1) когда увеличивалась скорость перемешивания, 2) когда перемешивалась только ртуть (мешалка без лопастей в слое электролита), 3) когда в качестве анода использовалась платиновая спираль, а не платиновая сетка.

д) Скорость выделения как функция температуры электролита. Высокие температуры электролитов ранее рекомендовались для повышения скоростей выделения и получения высококачественных пленок осажденного металла [7, 20]. Зависимость средней скорости выделения от температуры изучалась [16, 17] на образцах 1 н. по серной кислоте, содержавших в 150 мл 1 г железа и 0,25 г урана, в области температур от 5 до 69,4°. Средняя скорость выделения непрерывно возрастала с 0,0058 г/мин при 5° до 0,0079 г/мин при 40°; однако при более высоких температурах скорость выделения резко падала, достигая лишь 0,0055 г/мин при 69,4°. Согласно этим опытам, область оптимальных температур лежит в пределах от 25 до 60° при силе тока 4 а.

е) Скорость выделения как функция концентрации выделяемого катиона. Изучено

[16, 17] влияние ряда факторов на процесс электролиза, а именно: 1) степени разведения электролита при постоянном количестве катиона, 2) переменных концентраций катиона при постоянном объеме электролита и 3) уменьшения концентрации катиона в электролите в связи с его выделением на катоде.

Показано, что при прочих оптимальных и постоянных условиях электролиза для сред 1 н. по серной кислоте скорость выделения 1 г железа (в присутствии 0,25 г урана на 150 мл электролита) непрерывно возрастает с уменьшением объема до 50 мл. Дальнейшее уменьшение объема оказывает слабое действие*. Было также отмечено, что при электролизе растворов равного объема, но с возрастающими концентрациями железа и хрома, выход по току увеличивается. В применяемых условиях (оптимальных, за исключением того, что сила тока была только 3—4 а) скорость выделения возрастала с увеличением концентрации до тех пор, пока концентрация железа не достигала 20 г/л и концентрация хрома — 10 г/л. Средняя скорость выделения в первом случае увеличивалась больше чем в 4 раза при повышении концентрации железа с 2 до 20 г/л, а во втором случае — больше чем в 2 раза при повышении концентрации хрома с 2 до 10 г/л. Дальнейшее повышение концентрации как железа, так и хрома не приводило к заметному увеличению скорости выделения.

На рис. 51 показана кривая зависимости полноты выделения железа от времени при оптимальных условиях [16, 17]. Кривые выделения хрома и молибдена сходны с этой кривой, но они более пологи.

ж) Скорость выделения как функция и она уранила. Фурман, Хэйт и Мак-Даффи [21] нашли, что присутствие в электролите 10 г урана сильно замедляет электроосаждение железа и почти полностью предотвращает выделение хрома и молибдена. Эти данные для железа и хрома подтверждены другими авторами [16, 17]. Было также исследовано влияние меньших количеств урана на электроосаждение железа и хрома.

* По данным Смита, 0,2 г железа количественно осаждается менее чем за 7 мин. из 5 мл электролита, не содержащего урана.

Время электроосаждения железа из растворов с содержанием железа 1 г увеличивалось приблизительно в 2 раза при повышении концентрации урана в растворе объемом 50 мл с 0,24 до 1,9 г. При введении 0,25 г урана в раствор, содержащий 0,5 г хрома, время электроосаждения хрома при тех же самых условиях увеличивается

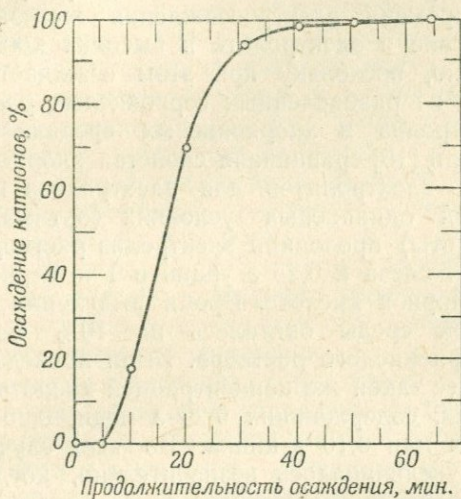


Рис. 51. Осаждение железа на ртутном катоде как функция времени.

Объем электролита 50 мл, кислотность 1,0 н., сила тока 5,0 а, анод — плоская платиновая спираль, площадь катода 21 см²; перемешивается только катод; Fe 0,962 г, U 0,25 г.

на 30%, а при введении 1,5 г урана оно увеличивается на 170% по отношению ко времени электролиза раствора, свободного от урана. Во всех этих опытах условия электролиза были оптимальными, за исключением концентрации урана. Это увеличение времени выделения в присутствии урана, несомненно, отчасти определяется временем, необходимым для восстановления урана (VI) до урана (IV), однако некоторые авторы [21] предполагают, что при электролизе на ртутном катоде уран действует как окислительно-восстановительный буфер. При

высоком содержании урана равновесный потенциал ртутного катода приближается к потенциалу пары уран (III)/(IV). Возникающий в результате потенциал, очевидно, недостаточно высок для выделения хрома и молибдена.

з) Скорость выделения как функция иона фосфата. Хотя, повидимому, фосфаты не увеличивают времени электроосаждения железа [16, 17], их присутствие в электролите в высоких концентрациях нежелательно, поскольку при этом осаждается фосфат урана (IV) из разбавленных сернокислых растворов.

2) Электролиз в хлорнокислых средах. Некоторые исследователи [16] сравнивали свойства хлорной и серной кислот как электролитов для электролиза на ртутном катоде. При одинаковых условиях (оптимальных для серной кислоты) проводили электролиз растворов, содержащих 1 г железа и 0,25 г урана в 1 н. серной кислоте и в 1 н. хлорной кислоте. Время выделения железа из хлорнокислой среды оказалось на 10% больше, чем в случае сернокислого раствора. Были проведены подобные опыты (с такой же концентрацией кислоты и урана) на растворах, содержавших 0,25 г меди, 0,25 г никеля, 0,10 г хрома или 0,10 г цинка. Во всех случаях время выделения увеличивалось незначительно, когда в качестве электролита применялась 1 н. хлорная кислота.

2. Использование ртутного катода при определении примесей в соединениях урана

Фурман и сотрудники [21, 23—26] разработали методику определения следов примесей в уране и его соединениях, хотя Лендель и Гофман [22] считают, что «так много элементов осаждается при электролизе на ртутном катоде, что этот метод найдет весьма ограниченное применение для определения этих элементов». Методика состоит в том, что примеси сначала электролитически собирают в катодной ртути, а затем по извлечении из нее определяют полярографически. Согласно разработанной методике [23, 24], электролиз концентрированного раствора сульфата уранила следует проводить при таком

количестве свободной серной кислоты, которое необходимо лишь для того, чтобы обеспечить восстановление урана (VI) до четырехвалентного состояния [см. уравнения (5) и (5а)]. Избыток кислоты нежелателен, так как он препятствует восстановлению урана (IV) до трехвалентного состояния [см. уравнения (6) и (6а)]; подобное восстановление влияет существенным образом на полноту выделения элементов, подобных железу [24]. Влияние выделяющегося на аноде кислорода на восстановление урана до трехвалентного состояния можно свести к минимуму, применяя в качестве анода прямую платиновую проволоку (толщиной не больше 1,8 мм), погруженную в электролит на глубину не более 1 см.

Проводили электролиз растворов, содержавших 7—10 г урана в 125 мл, при напряжении 10 в и силе тока около 0,8 а. Электролиз продолжали в течение 1—2 час., после того как раствор приобретал красную окраску, что указывало на восстановление заметных количеств урана (IV) до трехвалентного состояния.

По окончании электролиза ртуть извлекали из ячейки и переносили в небольшую кварцевую лодочку, которую затем помещали в горизонтальную трубчатую печь. Ртуть отгоняли в токе азота, оставшиеся в лодочке смеси растворяли и анализировали полярографическим методом.

Для того чтобы определить степень извлечения примесей из растворов урана посредством этого метода [21], электролизу подвергали растворы, содержавшие 10 г урана в виде сульфата и 0,02—2,0 мг каждой известной примеси, как индивидуально, так и в виде смеси. В результате полярографического и колориметрического анализов установлено, что кадмий, кобальт, медь, железо, никель, свинец и цинк количественно переходят в ртуть катода из растворов, содержащих большие количества урана, тогда как хром, марганец и молибден выделяются в незначительных количествах или вообще не выделяются при данных условиях. Кроме того, было установлено, что висмут, индий и таллий, вероятно, выделяются на ртутном катоде количественно, тогда как иридий и рутений, возможно, не выделяются. Неоднозначные результаты были получены для галлия, золота, палладия, рения,

селена и теллура. Электролиз на ртутном катоде из азотнокислого электролита [24] был использован для отделения висмута [7].

3. Способы уменьшения анодного окисления

1) **Частичное погружение платинового сетчатого анода.** Исследование оптимальной глубины погружения сетчатого платинового анода показало, что для пол-

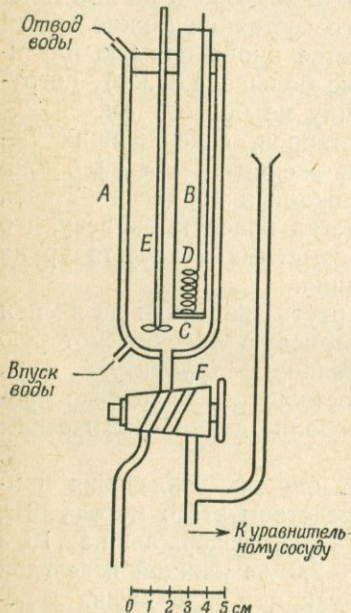


Рис. 52. Электролитическая ячейка с ртутным катодом и отделением для анода.

A — электролизер; B — анодное отделение; C — диск из стекла средней пористости; D — платиновая спираль толщиной 1,02 мм; E — мешалка; F — двухходовой 2-миллиметровый кран.

ностью погруженного анода средняя скорость восстановления железа (III) до железа (II) составляла 0,0055 г/мин и возрастала до 0,026 г/мин для анода, касающегося электролита только краем; скорость осаждения при восстановлении железа (II) до железа (0) соответственно увеличивалась с 0,0036 до 0,0045 г/мин [16].

2) **Платиновый спиральный анод и платиновые платинированные аноды.** Так называемый «плоский платиновый спиральный анод» [20], изготовляемый из платиновой проволоки толщиной 1,62 мм, имеет некоторое преимущество по сравнению с сетчатым анодом, слегка погруженным в электролит. Спиральный анод также предпочтительнее с точки зрения стоимости, простоты изготовления и легкости его очистки.

Вследствие того что применение черных платиновых электродов сводит к минимуму образование $H_2S_2O_8$ при электролизе в сернокислой среде [19], была изучена возможность уменьшения анодного окисления за счет

использования платинового платинированного анода. Серия опытов из 12 электролизов [16] с платинированными и неплатинированными анодами показала некоторое преимущество платинированных анодов, в частности спирального платинированного анода. Однако такая экономия во времени проведения электролиза при использовании платинированных электродов не оправдывает времени, стоимости и трудностей, связанных с их изготовлением и обращением с ними.

3) **Отдельная анодная ячейка.** На рис. 52 показан использованный для очистки и восстановления растворов урана [27] модифицированный электролизер с ртутным катодом, в котором анод размещен в отдельной ячейке. Следует упомянуть, что в таком электролизере происходит очень быстрое восстановление урана, поскольку анодный кислород не попадает в перемешиваемый электролит и перенос надсерной кислоты к поверхности катода, вероятно, очень мал. Однако эффективность подобной электролитической ячейки ограничивается двумя факторами: 1) относительно высокое сопротивление диска из пористого стекла ограничивает ток, который может быть пропущен через эту ячейку при использовании обычных источников, и 2) когда основная часть серной кислоты находится в анодной ячейке, медленное просачивание кислоты в испытуемый раствор увеличивает его объем, тем самым уменьшая скорость выделения примесей.

II. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ УРАНА НА ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТОДАХ

Платиновый катод широко используют при электроосаждении многих металлов [7, 20]. Обычно металл осаждается в элементарной форме. Однако в случае урана на катоде осаждается гидратированная окись переменного состава или фторид. Хотя этот осадок неудовлетворителен для точного электровесового определения урана, его используют для приготовления тонких пленок для изотопного анализа урана путем измерения интенсивности испускания α -частиц и продуктов деления, образующихся при облучении урана медленными нейтронами.

1. Осаждение урана на платине

Интенсивность α -излучения единицы веса различных изотопов урана существенно различна. Возможность использования этого факта для изотопного анализа урана была установлена давно [28, 29]. Метод основан на подсчете числа α -частиц, испускаемых в единицу времени известным количеством урана, при определенных условиях. Одним из главных условий достижения высокой точности метода является нанесение тонких, равномерных пленок на металлическую подложку, например на платиновый диск.

Халл [30] предложил три критерия для оценки пригодности пленки для подсчета α -частиц. Первый из них заключается в том, что поверхность пленки должна быть гладкой и блестящей. Гладкие и равномерные по толщине пленки обнаруживают яркие цвета интерференции, особенно при содержании в пленке менее 0,2 мг окиси урана на 1 см² поверхности. Такие покрытия обычно чрезвычайно прочно связаны с подложкой, например они не стираются мягкой бумагой, тогда как тусклые покрытия могут быть, по крайней мере частично, удалены при такой обработке. Вторым критерием предусматривает, чтобы покрытие казалось гладким и однородным при 100-кратном увеличении. Такое увеличение позволяет увидеть частицы с размерами порядка длины свободного пробега α -частицы, причем неправильности поверхности подложки должны быть меньше этой величины. Третье условие состоит в том, что если нужно получить точность измерений порядка $\pm 0,1\%$, то толщина слоя на разных участках не должна значительно варьировать. Однообразный внешний вид поверхности указывает на то, что покрытие удовлетворяет требованиям, предъявляемым к тонким пленкам. Для проверки однородности более толстых пленок (0,2—0,7 мг/см²) используется «диск-искатель». Этот диск имеет шесть отверстий равного диаметра, симметрично расположенных вокруг центрального отверстия, причем каждое из них снабжено крышкой с отогнутым бортиком. Этим диском закрывают пленку сверху, снимают одну из шести крышек и подсчитывают выходящие α -частицы. Различие в отсчете для

разных секций диска принимают за меру различий в толщине пленки. Для достижения точности измерений $\pm 0,1\%$, по определениям Халла [30], максимально допустимые колебания толщины (выраженные в виде стандартных отклонений) должны быть не выше 51% при толщине пленки 1 мг/см^2 и менее 11% для пленок толщиной 20 мг/см^2 .

Еще в 1879 г. Смит [31] изучил условия получения пленок урана на платине методом электролиза. В дальнейшем по данному вопросу было опубликовано еще несколько работ, в которых указывалось, что при электролизе водных солей уранила уран осаждается на катоде в виде гидратированной окиси. Однако относительно химического состава и физических свойств получаемого осадка существовали различные мнения.

Хил [32] утверждает, что свойства выделяющегося осадка зависят от условий электролиза. При проведении электролиза в почти нейтральной среде ($\text{pH} \sim 6$) на катоде быстро образуется пушистая желтая окись, имеющая состав гидратированной UO_3 ; большая часть этой окиси не удерживается на катоде и падает на дно сосуда. В более кислых растворах ($\text{pH} \sim 3$) может образоваться зеленый или черный осадок. Эти осадки с большим или меньшим содержанием низших окислов по своему составу приближаются к UO_2 или U_3O_8 .

Перле [33] в своем обширном исследовании электрохимии урана, повторяя работу Смита по электролизу уксуснокислых, азотнокислых и сернокислых растворов урана с платиновым дисковым катодом, нашел, что осадок урана после прокаливания при 700° содержал кислорода больше, чем это следует из формулы U_3O_8 . Он сделал вывод, что уран осаждается в виде окисла переменного состава, слабо связанного с поверхностью катода. Полученные им данные указывают на то, что калий и натрий, если они присутствуют в электролите, также соосаждаются с ураном в заметных количествах. Куменс [34] подтвердил данные Перле, обнаружив колебания состава получающегося окисла урана порядка нескольких процентов.

Однако ни один из этих осадков, даже если бы их удалось нанести на плоскую поверхность, не применим

для подсчета α -частиц, поскольку они толсты, грубы и неравномерны. Первые удовлетворительные пленки, по-видимому, удалось получить Френсису и Чен-да-Чану [35], которые использовали в качестве электролита водно-спиртовой раствор ацетата аммония. Пленки были тонки, однородны, обнаруживали эффект интерференции и имели металлический блеск; хорошее сцепление наблюдалось, если на 1 см^2 поверхности платинового диска приходилось менее $0,2 \text{ мг}$ U_3O_8 , более толстые пленки отваливались. Эти исследователи осаждали только часть присутствующего в электролите урана и полагали, что прокаливание при 700° превращает весь уран в U_3O_8 .

Коген и Халл [36] изучали условия, необходимые для получения гладких, однородных пленок окиси урана электроосаждением на платине. В первых опытах эти исследователи прокаливали образующиеся пленки, и вес полученной таким образом U_3O_8 служил основой для расчетов по изотопному анализу. Однако было найдено, что подобная методика не обеспечивает желаемой точности $0,1\%$; поэтому допущение, что состав прокаленных осадков постоянен и описывается формулой U_3O_8 , было отвергнуто, а операция взвешивания, требующая известной затраты времени, была устранена за счет использования количественного осаждения окиси из электролита с известным содержанием урана.

В качестве электролитов применяли буферные смеси ацетата натрия или аммония с уксусной кислотой, растворы оксалата аммония и фторида натрия.

1) **Выделение урана из сред ацетат аммония — уксусная кислота.** Первые пленки окиси урана, приготовленные Когеном и Халлом [36], были получены в простом электролизере, который представлял собой стакан емкостью 150 мл , наполненный буферным раствором ацетата натрия (или аммония) и уксусной кислоты. При использовании ацетата натрия получались заниженные результаты счета вследствие загрязнения полученного осадка нелетучей окисью натрия. По этому способу получались очень однородные, блестящие пленки, обладающие чрезвычайно хорошим сцеплением с платиной и абсолютно гладкие даже при 100-кратном увеличении. Эти пленки

обнаруживают однообразное окрашивание за счет интерференции и дают одинаковые результаты подсчета α -частиц для различных участков поверхности. Однако количество урана, которое может выделиться в этих, повидимому, оптимальных условиях, должно быть менее 4 мг. В случае более толстых пленок появляются микроскопические полосы, переходящие в трещины, вдоль которых пленка начинает шелушиться.

Однако даже при самом тщательном нанесении значительная доля пленок имеет большие отклонения (до 1%) от среднего значения. Было изучено множество переменных, для того чтобы обнаружить причины подобных отклонений. Оказалось, что вес дисков после электролиза растворов, не содержащих урана, обнаруживает и положительные и отрицательные отклонения. Поэтому для определения веса нанесенного на диск урана приходилось после измерений α -активности растворять пленку и вновь взвешивать диск. Но даже с этими, а также и другими предосторожностями воспроизводимость веса пленки составляет примерно 0,25%. Неудача попыток получения более точных результатов при улучшенной технике указывает на то, что пленки имеют переменный состав и, следовательно, прямое взвешивание является неточным методом определения содержания в них урана.

Эти трудности обусловили применение Когеном и Халлом [36] других электролитов (хотя, быть может, следовало бы вообще исключить электролитический способ нанесения покрытий из числа точных методов) и, в частности, изучение возможности количественного электроосаждения урана в виде равномерных пленок из электролита, содержавшего оксалат аммония и известное точно взвешенное количество урана.

2) Выделение урана из электролита, содержащего оксалат аммония. При разработке метода количественного электроосаждения урана в присутствии оксалата аммония Коген и Халл [36] использовали электролизер (рис. 53, 8), сходный с тем, который применялся Френсисом и Чен-да-Чаном [35]. Этот же электролизер был использован при изучении влияния различных условий проведения электролиза.

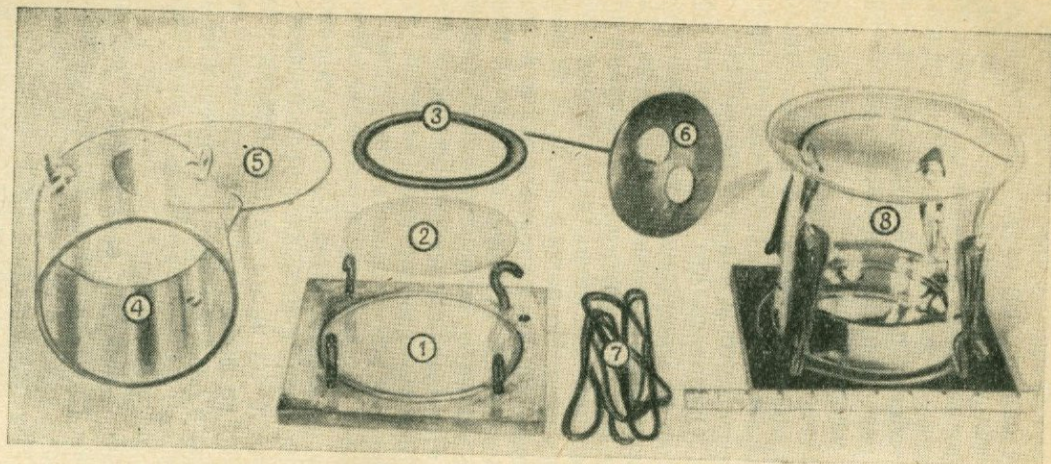


Рис. 53. Электролитическая ячейка для осаждения урана.

1 — поддон из нержавеющей стали; 2 — платиновый диск; 3 — прокладка из винилита или бесцветной резины; 4 — стеклянный цилиндр; 5 — разъемное часовое стекло; 6 — платиновый анод; 7 — кольца из жесткой резины; 8 — электролизер в собранном виде.

а) Влияние различных факторов на скорость электроосаждения. Обычно изменения условий электролиза влияют на скорость и полноту осаждения, а также на состав получаемого осадка. Было изучено влияние различных факторов на скорость электроосаждения урана из электролита, содержавшего оксалат аммония [36]. Количество урана, выделявшегося при выбранных условиях электролиза, определяли радиометрически по α -излучению полученного осадка урана, а затем подсчитывалась доля выделившегося урана по отношению к весу урана в исходном растворе. В тех случаях, когда степень осаждения урана приближалась к 100%, определяли содержание оставшегося в электролите урана. Результаты опытов представлены в табл. 17.

Выход урана в зависимости от длительности электролиза представлен данными 1-й серии опытов этой таблицы. Логарифмический график, построенный на основе указанных данных, обнаруживает линейную зависимость.

Результаты опытов 2-й серии, приведенные в таблице, характеризуют влияние плотности тока на выход осаждаемого урана. Легко видеть, что увеличение плотности тока вызывает рост скорости электроосаждения.

Влияние температуры на скорость электроосаждения показано в таблице результатами опытов 3-й серии. За температуру опыта принимали температуру водяной бани, в которую погружали электролизер. В начале электролиза температура электролита была несколько ниже этой температуры, однако вскоре она становилась приблизительно на 10° выше температуры бани.

Как видно из результатов опытов 4-й серии, скорость перемешивания оказывает некоторое влияние на скорость электроосаждения урана. Увеличение скорости перемешивания до того предела, при котором начинается центрифугирование электролита, приводит к росту скорости электроосаждения; при применении более высоких скоростей образуется неоднородное в радиальном направлении покрытие. Этот эффект можно до некоторой степени подавить, повышая концентрацию оксалата аммония, но при этом сильно снижается скорость электроосаждения. Промежуточная скорость вращения мешалки около 500 об/мин обеспечивает образование пленки, более тон-

Таблица 17
ВЛИЯНИЕ РЯДА ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ

Серия	Количество урановой соли	Количество оксалата аммония, миллимоли	Скорость вращения анода-мешалки, об/мин	Температура, °С	Сила тока, а	Время, мин.	Выделение урана, %
1	6 мг сульфата	2,0	500	80	3,0	3,0	56
						5,0	82
						7,0	93
						10,0	98,4
						15,0	99,9
2	6 мг сульфата	2,0	530	80	0,50	5,0	18,0
					1,00	42,0	
					2,25	69,2	
					3,00	81,5	
					4,00	88,2	
3	6 мг сульфата	2,0	530	25	3,0	10,0	17,2
				40			45,8
				50			58,4
				60			88,0
				70			96,6
				80			98,4
				95			99,3
4	4 мг нитрата	1,0	250	60	3,0	10,0	60,3
			480				71,5
			970				86,7
5	6 мг сульфата	1,0	500	80	3,0	5,0	81
		2,0					82
		3,0					67
		4,0					63
Стандартная методика	6 мг нитрата	2,0	500	80	3,0	50	99,98

кой в центре, однако с очень хорошей воспроизводимостью при условии лишь слабого контроля скорости вращения.

Влияние переменных количеств оксалата аммония в электролите на скорость осаждения представлено в таблице данными 5-й серии. Следует отметить, что увеличение концентрации вызывает уменьшение скорости электроосаждения; образующиеся при больших количествах оксалата аммония пленки обнаруживают более удовлетворительные свойства в отношении однородности, металлического блеска и сцепления. Пленки, полученные при работе с электролитами, содержащими 2 миллимоля оксалата аммония, оказались достаточно удовлетворительными для использования их при точном счете частиц.

Состав электролита довольно слабо влияет на скорость электролиза; так, она падает каждый раз приблизительно на 10% с заменой солей аммония от ацетата к оксалату и от оксалата к карбонату. Из указанных трех солей оксалат аммония дает значительно лучший тип покрытия, который обладает удовлетворительной сцепляемостью и значительной твердостью. Осадки из электролитов, содержащих нитрат или сульфат аммония, получаются порошкообразными, неровными, коричневого цвета и непрочно держатся на катоде. Эти пленки не обнаруживают обычной интерференционной окраски, свойственной пленкам, полученным при использовании электролитов, содержащих ранее упомянутые органические анионы. Интересно отметить, однако, что из растворов нитрата или сульфата уранила можно получить удовлетворительные пленки в присутствии ацетата аммония при молярном отношении аниона к ацетату не более 1 : 100. Если применяется оксалат аммония, в электролите могут быть значительно бóльшие (приблизительно 1 : 1) концентрации нитрата или сульфата.

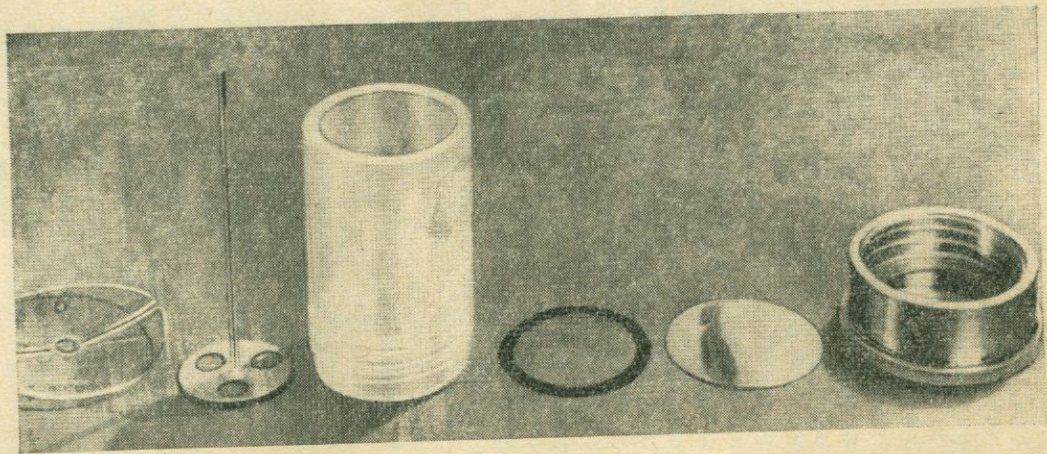
Скорость осаждения, как и максимальная толщина слоя, которая может быть получена на платиновом диске, зависит от характера подготовки поверхности диска. Скорость осаждения, а также верхний предел количества U_3O_8 , приходящегося на 1 см^2 поверхности катода, возрастают в следующем порядке в зависимости от подготовки поверхности: травленная, холоднокатанная и полированная, причем первая резко отличается от двух

последних. На скорость осаждения влияет природа металла, из которого изготовлен диск. Для катода из блестящей фольги скорость осаждения каждый раз падает примерно на 10% при переходе от металла к металлу в ряду серебро, платина, медь и олово.

б) Влияние различных факторов на состав электроосажденной пленки. На рис. 54 показан электролизер несколько усовершенствованной конструкции [37], в котором вместо ранее применявшихся хрупких стеклянных стаканов использован полистироловый цилиндр, соединяющийся резьбовым соединением с поддоном из нержавеющей стали. Благодаря простоте конструкции его можно легко собрать и разобрать без каких-либо резиновых стяжек или болтов. Высота этого цилиндра 10 см, наружный диаметр 6,65 см, внутренний — 5,38 см. Пластмасса несколько белеет в случае длительного применения при температуре 80°, но не обнаруживает признаков захвата урана.

Методика [36]. Отдельные части электролизера, как и собранный электролизер (см. рис. 53), очищают (последний непосредственно перед электролизом), быстро ополаскивая хромовой кислотой. В подготовленный таким образом электролизер вводят пипеткой 2 миллимоля 0,4 М оксалата аммония и затем известное количество урана в виде водного раствора соли уранила. В растворе может содержаться соль уранила с любым анионом, который в процессе электролиза не действует на платину (например, ион нитрата, ацетата, сульфата или фторида), но не должно быть много свободной кислоты. Допускается присутствие кислоты в эквимолярной концентрации по соли уранила, но не больше. В случае заметных количеств свободной кислоты в растворе соли уранила следует добавить гидроокись аммония в раствор оксалата аммония в количестве, достаточном для нейтрализации кислоты. Однако лучше всего, если в исходном растворе уранила содержится как можно меньше свободной кислоты.

Доводят общий объем электролита до 30 мл и помещают электролизер в водяную баню примерно при 80°. Погружают платиновый анод на несколько миллиметров ниже поверхности электролита, покрывают цилиндр



Р и с. 54. Электролитическая ячейка для осаждения урана с полистироловым цилиндром и поддоном из нержавеющей стали.

разъемным часовым стеклом и приводят во вращение анод со скоростью 500 об/мин. Через электролизер с площадью поперечного сечения 23 см^2 пропускают ток 3 а при начальном напряжении $8\text{—}10 \text{ в}$. Электролиз продолжается от 20 до 50 мин., причем примерно в середине процесса смывают несколькими миллилитрами воды часовое стекло и стенки ячейки. По окончании электролиза содержимое электролизера переносят немедленно в стакан для последующего определения оставшегося урана. Иногда, перед тем как выключить ток, в ячейку добавляют 60 мл метилового спирта. Спирт используется сначала в качестве промывной жидкости, а в дальнейшем способствует высыханию ячейки после опорожнения. Цилиндр снимают и платиновый диск прокаливают в течение 5 мин. при 700° , после чего он готов для подсчета α -частиц.

Описанные методы количественного электроосаждения имеют перед ранее применявшимися методами следующие преимущества: 1) большую точность, достигающую $0,1\%$ вместо $0,3\%$, как это имеет место при взвешивании пленок; 2) отсутствие довольно утомительной операции взвешивания отдельных дисков как с осадком, так и без него; 3) для анализа требуются значительно меньшие образцы, причем весь образец может быть регенерирован; 4) резкое сокращение занимаемого времени у работника, поскольку во время проведения электролиза с его стороны требуется скорее периодический контроль, чем постоянное наблюдение.

3) **Осаждение урана из электролита, содержащего NaF.** Осаждение урана из растворов, содержавших фторид натрия, производилось [38—40] в электролизере (рис. 55), несколько отличавшемся от ранее описанного [36]. Основные различия в их конструкции заключаются в том, что вместо применявшегося анода-мешалки в виде диска здесь использована плоская спираль из платиновой проволоки, а для соединения ячейки служат болты. Для создания контакта применяется платиновая «сковородка», подложенная под платиновый катод. Особенность метода состоит в том, что уран восстанавливается до четырехвалентного состояния в среде фторида натрия и вследствие этого осаждается на катоде в виде тетрафторида урана. Полученный осадок прокаливают до U_3O_8 . Удельную

активность определяют на основе результатов взвешивания полученной закиси-окиси урана.

При использовании платиновых катодов в виде дисков диаметром 38 мм из электролита объемом 10—15 мл и

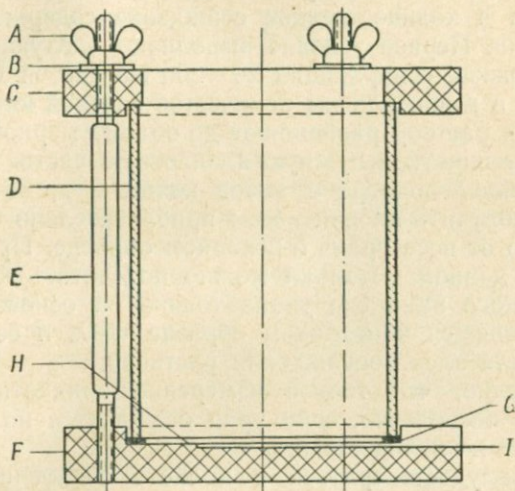


Рис. 55. Электролитическая ячейка, использованная для осаждения урана из электролитов, содержащих NaF.

A — латунный барашек; B — латунная шайба; C — верхнее кольцо из органического стекла; D — трубка из стекла диаметром 76 мм; E — латунный стяжной болт; F — подставка из органического стекла; G — неопреновая прокладка; H — платиновый диск; I — платиновый проводник.

0,05—0,1 н. по фториду натрия осаждается приблизительно 0,5 мг урана. В начале электролиза вводят 2 мл 1%-ного раствора фторида натрия и затем, по истечении 1 часа, еще 1 мл. Электролиз проводят при комнатной температуре при силе тока 50 ма. Мешалка в виде спиральной платиновой проволоки является лучшим средством перемешивания, несмотря на то, что при этом на катоде появляются узоры в виде концентрических колец. Мешалка вращается с умеренной скоростью на высоте 5—6 мм над платиновым дисковым катодом.

Используя более точную методику, основанную на количественном осаждении известного количества урана из раствора определенного объема, можно избежать затраты времени на взвешивание дисков [40]. Эта методика включает точный отбор аликвотной части испытуемого раствора и количественное осаждение содержащегося в ней урана. Первое условие выполняют следующим образом: образец, содержащий 20—200 мг чистой U_3O_8 , растворяют в минимальном количестве азотной кислоты, полученный раствор разбавляют до объема мерной колбы и отбирают пипеткой нужную аликвотную часть. При соответствующем подборе объемов колбы и пипетки всегда можно получить пленки весом приблизительно 0,5 мг независимо от веса урана в исходном образце. При использовании данной методики можно подсчитать количество осажденного на диске урана только на основании веса содержащейся в исходном образце U_3O_8 и ее доли во взятom для электроосаждения растворе.

Очевидно, что точное измерение аликвотной части раствора бесполезно, если уран осаждается на платиновом диске не количественно.

Чтобы удостовериться в полноте осаждения, перед окончанием электролиза последовательно отбирают пробы, которые испытывают на содержание урана люминесцентным методом. Если в результате подобных испытаний при работе с раствором, содержащим приблизительно 0,5 мг в 15 мл, обнаруживается не более 0,25 мкг урана на 1 мл раствора, то осаждение считается достаточно удовлетворительным для достижения желаемой точности определения. После этого электролиз можно прекратить, прокалить платиновый диск и произвести счет α -частиц.

4) Осаждение урана на меди. Для электроосаждения урана из буферных растворов ацетат аммония — уксусная кислота был использован медный катод и вращающийся платиновый анод [41]. Влияние температуры на осаждение урана было изучено на электролитах 0,5 М по ацетату аммония и 0,01 М по нитрату уранила, взятых в количестве 100 мл. Электролиз проводили в течение 50 мин. при плотности тока 0,15 а/дм². Количество осажденного урана подсчитывали по разности α -активностей раствора до и после электролиза. Оказалось, что

повышение температуры с 38—47° до 86—90° вызывает соответствующее прогрессивное увеличение выхода с 35 до 99%.

Было также исследовано влияние кислотности среды на осаждение урана [41]. Опыты проводили на 0,01 М растворах нитрата уранила (100 мл) с разной концентрацией ионов водорода. Электролиз проводился в течение 50 мин. при плотности тока 0,15 a/dm^2 , температуру поддерживали в пределах 79—87°. Найдено, что с понижением рН до значений меньше 5 получаемые осадки более прочно сцепляются с катодом; однако при рН, равном 5, осадки осыпались в виде хлопьев в процессе электролиза.

5) Осаждение урана на никеле. Никелевый катод и вращающийся платиновый дисковый анод использовали при электроосаждении урана из растворов оксалата аммония [42]. Целью работы было получение больших и более толстых пленок окиси урана, которые позволили бы ускорить обычные операции радиометрического метода изотопного анализа. Удалось осадить пленки размером 44,5 cm^2 на изготовленном из холоднокатанного никеля диске диаметром 84 мм и толщиной 0,13 мм. Электролизер был подобен электролизеру, изображенному на рис. 53, но несколько большего размера, способный вместить больший катод. Цилиндр электролизера был изготовлен из обычной стеклянной трубки диаметром 80 мм и высотой 63,5 мм. Платиновая мешалка-анод представляла собой диск диаметром 70 мм и толщиной 0,5 мм с прикрепленным к нему платиновым стержнем. Поддон электролизера был изготовлен из латуни, для того чтобы обеспечить благоприятные условия для подвода и отвода тепла. Собранный электролизер нагревался при помощи водяной бани.

Методика [42]. Никелевые диски обезжиривают ацетоном и затем не менее 1 часа треххлористым этиленом в аппарате Сокслета. Электролизер тщательно промывают и вводят 8 миллимолей оксалата аммония. Прибавляют 2—40 мг урана, доводят объем до 75 мл и ведут электролиз в течение 50 мин. при температуре 80°, силе тока 6 а и скорости перемешивания 500 об/мин. Спустя 25 мин. после начала электролиза анод и стенки цилиндра обмывают 10 мл воды. Когда осаждение урана заканчивается,

диск вынимают и прокаливают 5 мин. при 425° , после чего он готов для подсчета α -частиц.

Сообщалось, что приготовленные таким образом пленки обладают таким же хорошим сцеплением с подложкой и такой же однородностью, как пленки, полученные на катоде размером 23 см^2 ; при указанных выше условиях осаждается 99,99% урана. При 15-минутном электролизе растворов, содержащих по $10 \text{ мг } \text{U}_3\text{O}_8$, полнота осаждения составляет более 99%.

Для анализа гексафторида урана использовали [43] видоизмененную методику Дженни [42]. Гексафторид конденсировался в платиновой холодной ловушке, где его затем гидролизовали. Образовавшийся раствор фторида уранила упаривали досуха и прокаливали до U_3O_8 . Образец U_3O_8 (50—500 мг) растворяли в азотной кислоте и отбирали для электроосаждения аликвотную часть, содержащую 2—10 мг U_3O_8 . Уран осаждали на никелевом диске размером 60 см^2 из раствора, содержащего оксалат аммония.

2. Электроосаждение тория на твердом металлическом катоде

На платиновом катоде были также получены электроосаждением пленки ThO_2 . При электролизе растворов, содержащих нитрат тория и относительно небольшие количества $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, на платиновом катоде получались пленки предположительного состава $\text{ThFe}(\text{CN})_6$, которые прокаливали до окислов железа и тория [44]. Окись железа выщелачивали, а тонкий налет ThO_2 оставался на диске.

Методика [44]. Применявшийся электролизер изображен на рис. 55 [38]. В электролитическую ячейку вводят 4 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,1 г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 200 мл воды) и 16 мл раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (5 г $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды) и ведут электролиз при напряжении 3,5 в и силе тока 50 ма в течение примерно 30 мин. при постоянном перемешивании. Платиновую пластинку вынимают, хорошо промывают водой и прокаливают в пламени бунзеновской горелки. Затем пластинку помещают в чашку с 12 н. HCl и нагревают на водяной бане в течение 30 мин. для удаления окислов железа. Эту опера-

цию повторяют со свежей порцией 12 н. HCl, причем нагревание продолжают 15 мин. При подобной обработке почти все железо должно перейти в раствор; возможно, что некоторое количество ThO₂ также выщелачивается. Если нужно получить более толстые пленки, пластинку вновь устанавливают в ячейку и повторяют весь процесс. В случае необходимости получить очень тонкие пленки продолжительность электролиза следует варьировать от 0 до 30 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Irvin N. M., Russell A. S., J. Chem. Soc., 1932, 891.
2. Kilner S. B., Report Chem. S-16, 1943.
3. Kamen M. D., Report Chem. S-217, Oct., 1943.
4. Gibbs W., Chem. News, 42, 291 (1880).
5. Gibbs W., Am. Chem. J., 13, 571 (1891).
6. Kollock L. G., Smith E. F., J. Am. Chem. Soc., 27, 1255, 1527 (1905).
7. Smith E. F., Electro-Analysis, 6th ed., The Blakiston Company, Philadelphia, 1918.
8. Brophy D. H., Ind. Eng. Chem., 16, 963 (1924).
9. Kar H. A., Materials & Methods, 9, 175 (1938).
10. Bennett W. R., J. Am. Chem. Soc., 56, 277 (1934).
11. Lundeil G. E. F., Hoffman J. I., Bright H. A., Ind. Eng. Chem., 15, 1064 (1923).
12. Pavlish A. E., Sullivan J. D., Materials & Methods, 11, 56 (1940).
13. Melaven A. D., Anal. Chem., 2, 180 (1930).
14. Furman N. H., McDuffie B., preliminary report, March, 1945.
15. Dunn R. W., Grove J. H., Kinderman E. M., Report RL-4.8.37, Sept., 1944.
16. Sinclair E. E., Casto C. C., Report C-4.360.6, March, 1946.
17. Grimes W. R., Casto C. C., Collected Paper 79, March, 1947; also in National Nuclear Energy Series, Division VIII, vol. 2.
18. Латимер В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Издатинлит. М., 1954.
19. Ephraim F., Inorganic Chemistry, Nordeman Publishing Co., Inc., New York, 1943, p. 590.
20. Classen A., Quantitative Analyse durch Elektrolyse, Verlag Julius Springer, Berlin, 1927.
21. Furman N. H., Haight G. P., McDuffie B., Report A-1054, Aug., 1944, Sec. 2E.
22. Lundell G. E. F., Hoffman J. I., Outlines of Methods of Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1938.
23. Bricker C. E., Furman N. H., Report CC-73, May, 1942.

24. Bricker C. E., Furman N. H., Report CC-1706, April, 1943, p. 77.
25. Bricker C. E., McDuffie B., Haight G. P., Spasyk G. W., Report A-1033, May, 1944.
26. Nyitrai J. A., McDuffie B., Report A-1076, April, 1945.
27. Gantz E. S., Barnhart W. S., De Vries T., Mellon M. G., Report A-2707, March, 1946.
28. Nier A. O., Booth E. T., Dunning J. R., Grosse A. V., Phys. Rev., **57**, 546, 748 (1940).
29. Dunning J. R., Booth E. T., Grosse A. V., Report A-62, July, 1940.
30. Hull D. E., Report A-1235, Jan., 1944, Part I.
31. Smith E. F., Am. Chem. J., **1**, 329 (1879).
32. Heal H. G., Report MC-95, Oct., 1944.
33. Pierle C. A., J. Phys. Chem. **23**, 517 (1919).
34. Coomans R., Ing. Chim., **10**, 213 (1926).
35. Francis M., Tcheng-da-Tchang, C. r., **200**, 1024 (1935).
36. Cohen B., Hull D. E., Report A-1235, Aug., 1944, Part II.
37. Cameron A. E., Morris R. H., Report B-6.460.16, May, 1946.
38. Kahn M., Special Report 24, April, 1943.
39. Lilly R. C., Assay Report 30, Sept., 1944.
40. Lilly R. C., Report RL-4.8.48, Oct., 1945.
41. Cook O. A., Report CN-3123, Aug., 1945.
42. Jenny H. J., Report M-2294, June, 1945.
43. Birdsall C. M., Klacsmann J. A., Report A-3628, Feb., 1946.
44. Kahn M., Report LADC-175, June 4, 1944.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Азотная кислота
 действие на карбиды 15
 — — металлический торий 214, 215
 — — — уран 11
 — — окислы урана 13
 — — окись тория 212
 — — фториды урана 15
- Ализарин красный S
 колориметрическое определение урана (IV) 140, 161, 162
- Алюминий
 гидроксид как носитель 44
 — — — для тория 238
 хлорид, комплекс с ионом фтора 14
- Амальгамы
 висмутовые 87
 кадмиевые жидкие 87
 свинцовые жидкие 86
 урановые жидкие 304
 — твердые 304
 цинковые жидкие 79, 80
 — — приготовление 80
 — — применение для восстановления растворов уранила 75, 80, 81
 — твердые см. редутор Джонса
 — — приготовление 78
 — — применение для восстановления раствора уранила 75, 78, 79
- Анод
 платиновый платинированный 339

- Анод
 — сетчатый 338
 — спиральный 338
- Анодное окисление
 способы уменьшения 338, 339
- 1-(*o*-Арсенофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоновая кислота см. Торий, определение с 1-(*o*-арсенофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоновой кислоты
- l-Аскорбиновая кислота
 колориметрическое определение урана 139, 141, 147—149
- Ацетилацетонат натрия
 осаждение тория 238

В

- Ванадий
 мешающее действие при определении урана щелочно-перекисным методом 112, 121
- Волна каталитическая нитрата 315—319
- Волны
 урана 302—313
 урана (III) 313
 урана (IV) 312, 313
 урана (V) 307, 312
 уранила
 — в кислых средах 302—306
 — — щелочных средах 306, 307

Г

- Гексаметилен
 осаждение тория 219, 220, 221
- Гексаметилентетрамин
 осаждение урана 65

- Гидроксиламин
 образование комплекса с ураном 47
 применение для окисления урана 91
- Гидроксиламин солянокислый
 как индифферентный электролит 301, 302, 308, 310, 314, 315

Д

- Диффузионный ток 289, 290
 влияние концентрации серной кислоты 305
 — — соляной кислоты 305
- Диэтилдитиокарбамат натрия
 колориметрическое определение урана 143, 151—154

Ж

- Железо (III)
 гидроокись как носитель 43, 44
 мешающее действие при определении урана кислотно-перекисным методом 129, 130

И

- Изатин- β -оксим
 осаждение урана 40, 41

К

- Какотелин
 колориметрическое определение микроколичеств урана 142, 149, 150
- Кальций гидроокись
 как носитель 44
- Карнотит 7
- Кислота
 определение в присутствии урана 286, 287
- Кондуктометрические методы анализа 320—322
- Козэффициент вероятности флюоресценции 163
- Крезотат натрия
 колориметрическое определение урана 146—151

- Купферрон
 определение урана 182—192
 осаждение тория 232, 233

Л

- Лантан хлорид
 как индифферентный электролит 316

М

- Марганец
 мешающее действие при определении урана щелочно-перекисным методом 121, 122
- Метод известных добавок 165
- Микрометоды определения урана 103—105
- Молибдат аммония см. Торий, определение молибдатным методом
- Молибден
 мешающее действие при определении урана кислотно-перекисным методом 130
 — — — — с ионом роданида 138
 — — — — щелочно-перекисным методом 122, 123
- Моначит 210

Н

- Нитрат уранила
 экстрагирование эфиром 24
- м-Нитробензойная кислота
 колориметрическое определение тория 235
 осаждение тория 234—236
 — урана (IV) 42
- α -Нитрозо- β -нафтол
 осаждение урана (IV) 41
- Носители 43, 44

О

- о-Оксихинолин
 диазотирование 154, 158, 159
 колориметрическое определение урана 145, 154—159
 осаждение тория 232

- о-Оксихинолин
осаждение урана 38, 39, 69, 70
отделение урана 102
применение для определения
тория 241

П

- Пара H^+/H_2 285
— уран (IV)/(III) 282, 285
— уран (V)/(IV) 301
— уран (VI)/(V) 301
— уранил/уран 281
- Парарсоновая кислота
колориметрическое определе-
ние тория 233
осаждение микрограммовых
количеств тория 233, 234
- Первичный стандарт 73—75
- Перекись водорода
как колориметрический реак-
тив на уран 111—136
осаждение урана 66, 67
- Перекись натрия
определение урана аммиачно-
эфирно-перекисным методом
195
— — известково-перекисным
методом 195
- Перекиси щелочных металлов
действие на металлический
уран 13
— — окислы урана 14
— — фториды урана 14
образование комплекса с ура-
ном 45, 46
при определении урана щелоч-
но-перекисным методом
113—124
- Пикролоновая кислота
осаждение тория 236
- Пиридин
буферный раствор как индиф-
ферентный электролит 309
комплексное соединение с то-
рием 239, 240
осаждение урана 26, 27, 65, 66
устранение мешающего дейст-
вия меди 139, 147
- Плавни 172
- Подавитель максимумов
гумминарабик 314
желатин 300, 314, 315
метилловый красный 315, 317
метилцеллюлоза 315
тимол 314
- Полярограмма
хлорида уранила 306
урана (IV) 303
урана (VI) 303
- Полярографические методы ана-
лиза 288—320
приборы 291—300
- Полярографические ячейки 296,
297, 298, 299, 300
- Полярографический метод опре-
деления урана 300—319
волны урана 302—313
индифферентные электролиты
и мешающие примеси 313—
315
каталитическая волна нитрата
315—319
- Потенциал полуволны 289
- Потенциалы формальные 275,
278, 279
- Потенциометрические методы
анализа 274—288
- Потенциометрические приборы
279, 280
- Потенциометрическое титрование
урана, помехи 283, 284
- Проводимость 320

Р

- Редуктор серебряный 81—85
приготовление 83, 84
применение для восстановле-
ния урана 84—85
- Редукторы Джонса 75—79
- Ртутный катод 57—60, 326—338
- Ртуть хлорид
как носитель 230
- Рудные эталоны 73, 75
- Рутений
мешающее действие при опре-
делении урана с ионом ро-
данида 138

С

- Салицилаты
 колориметрическое определение урана (VI) 159—161
- Салициловая кислота
 образование комплекса с ураном 45, 47
 осаждение торием 237
 — урана (IV) 42
- Свинец
 мешающее действие при определении урана с ионом роданида 138
- Себациновая кислота
 осаждение урана (IV) 42
- Серная кислота
 действие на металлический торий 214
 — — — уран 12
 — — окислы урана 14
 — — фториды 15
 как электролит для электролитического восстановления 329—336
- Серноцеревиная кислота 91
- Смолка 7
- Соляная кислота
 действие на металлический торий 214
 — — — уран 12
 — — окислы урана 13, 14
 как индифферентный электролит 301, 318
- Стандарты для флюоресцентного анализа 172—174
- Степень гашения 163

Т

- Танниновая кислота
 осаждение тория 237
 — урана 37, 38, 69
- Тартрат натрия кислый
 как индифферентный электролит 315
- Торианит 210
- Торий
 ацетилацетонат 242
 — отделение путем фракционированной возгонки в вакууме 238, 239

Торий

- бромиды 213
 гидриды 212
 гидроокись 212, 213
 двойные соли 213
 иодат 213
 комплекс карбонатный 239
 — малонатный 240
 — оксалатный 239
 — с антипирином 239
 — — ацетоном 239
 — — β -нафтиламином 239
 — — пиридином 239
 — — пирокатехином 240
 — — салицилальдегидом 239
 — — сульфосалициловой кислотой 240
 комплексобразование 213, 214, 239, 240
 окись 211, 214
 — растворение в азотной кислоте 215
 — — сплавлением с бисульфатом калия 216, 220
 оксалат 213
 определение в виде гидроокиси 242
 — — — окиси 241, 242
 — — — оксалата 242
 — — — оксихиолята 242, 243
 — — — оксалата 242
 — весовое 241—243, 254—269
 — измерением радиоактивности 254
 — иодатным методом 246
 — иодатно-оксалатным методом 262, 265
 — колориметрическое 248—254
 — молибдатным методом 243—246
 — нефелометрическим методом 253, 265, 269
 — объемное 243—248
 — оксалатным методом 246, 247
 — оксихиолятным методом 247, 248
 — с 1-(*o*-арсенофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоновой кислотой 250, 251
 — парарсоновой кислотой 248—250, 265, 269

Торий

- определение следов в рудах 265—269
- спектрохимическое 254
- с фосфорноватистой кислотой 252, 253
- фосфатно-гексамино-перекисным методом 254—256
- фторидно-гексамино-оксалатным методом 259—262
- щелочно-фторидно-перекисным методом 256—259
- осаждение азидом калия 218, 219
- анисовой кислотой 237
- аспарагиновой кислотой 237
- ацетилацетонатом натрия 238
- в виде арсенатов 237
- — — иодата 225, 226
- — — калия-тория 226, 227
- — — купферроната 232, 233
- — — молибдата 231, 232
- — — м-нитробензоата 235, 236, 251, 252
- — — оксалата 222—224
- — — о-оксихинолята 232
- — — перекиси 222
- — — ферроцианида 237
- — — фосфатов 227, 228
- — — фторида 228—231
- гексаметиленом 219, 220, 221
- гидроокисью аммония 217, 219
- на платине 354, 355
- парарсоновой кислотой, 233, 234
- пикролоновой кислотой 236
- пиридином 219
- салициловой кислотой 237
- себаценовой кислотой 237
- слизиной кислотой 237
- с носителями 238
- таниновой кислотой 237
- тиосульфатом натрия 219, 220
- фениларсоновой кислотой 233, 234
- феноксиуксусной кислотой 237

Торий

- ферроном 236, 237
- фумаровой кислотой 238
- перекись 221
- растворы в азотной кислоте 214, 215
- — серной кислоте 214
- — соляной кислоте 214
- — фосфорной кислоте 215
- — хлорной кислоте 215
- сульфат перекиси 241
- фосфаты 213
- фторид 213
- хлориды 213
- отделение возгонкой 239
- элементарный, отделение 254
- Торит 210

У

Уран

- валентность 8, 10, 11, 280
- восстановление алюминием 87
- висмутом 87
- в редукторе Джонса 79, 80
- — серебряном редукторе 84, 85
- гидросульфитом натрия 87, 88
- жидкими цинковыми амальгамами 80, 81
- кадмием 86, 87
- магнием 87
- медью 87
- раствором хрома (II) 85, 86
- ртутью 87
- свинцом 86
- сульфатом титана 88
- хлоридом олова (II) 88
- — титана 88
- электролитическое 86
- гексафторид возгонка 54—57
- гидрид 8
- измерение пропускаемости в фосфорнокислом растворе 108, 109
- карбиды 9
- растворы в азотной кислоте 15
- комплексы 15—21, 44—47
- в спектрофотометрических и колориметрических методах анализа 105—162

Уран

- нитриды 9
- окисление гидроксиламином 91
- до урана (IV) кислородом воздуха 88—90
- окислительно-восстановительные потенциалы 280—282
- окислы 9
- растворы 13, 14
- — в азотной кислоте 14, 15
- — — серной кислоте 14
- — — соляной кислоте 13, 14
- — — хлорной кислоте 14
- оксифторид, измерение проницаемости растворов в метиловом спирте 110—111
- определение в ванадате натрия известково-перекисным методом 192, 193
- весовое 63—70
- — в рудах методом с применением купферрона — сульфата церия 184—187
- — — сульфидно-карбонатно-перекисным методом 178—180
- — — сульфидно-карбонатно-фосфатно-перманганатным методом 180—182
- — — сульфидно-купферроно-бихроматным методом 182—184
- кислотно-перекисным методом 125—131
- колориметрическое 105—162
- — в монацитовых песках аммиачно-эфирно-перекисным методом 193—195
- — — рудах двойным купферроно-щелочно-перекисным методом 189—192
- методом дисков 177, 178
- — перлов 175—177
- объемное 70—105
- — в концентратах купферроно-бихроматным методом 187—189
- с *l*-аскорбиновой кислотой 139, 141, 147—149
- диэтилдитиокарбаматом натрия 143, 151—154

Уран

- определение с ионом роданида 137—139
- — какотелином 142, 149, 150
- — крезотатом натрия 146—151
- — *o*-оксихинолином 145, 154—159
- — хромотроповой кислотой 142, 150, 151
- спектрофотометрическое 105—162
- флюорометрическим методом 162—178
- щелочно-перекисным методом 113—125
- осаждение ализаринсульфонатом натрия и алюминия 42
- в виде ванадата 35
- гексаметилентетраминном 27, 65
- гидроокисью аммония 25, 26, 64, 65
- 3,5-дибромсалицилальдоксимом 42
- дисалицилальэтилендиминном 42
- дифенилтиокарбазидом 42
- замещенными арсеновыми кислотами 42
- изатин- β -оксимом 40, 41
- изонитрозо-N-фенил-3-метилпиразолоном 42
- карбонатом бария 35
- мышьяковой кислотой и ее солями 32, 33
- на меди 352, 353
- — никеле 353, 354
- — платине 340—352
- — — из сред ацетат аммония — уксусная кислота 342, 343
- — — — электролита, содержащего оксалат аммония 343—350
- — — — — фторид натрия 350—352
- окисью ртути 35
- 1-оксиадриалином 42
- *o*-оксихинолином 38, 39, 69, 70

Уран

- основным карбонатом цинка 35
- осаждение перекисью водорода 27—29, 66, 67
- пиридином 26, 27, 65, 66
- сероводородом и гексаметилентетраминном 29, 30
- сульфидом и полисульфидом аммония 29
- танниновой кислотой 37, 38, 69
- тиозинамином 42
- ферроцианидом калия 33, 34
- фосфатом аммония 31, 32, 67, 68
- хинальдиновой кислотой 39
- цианидами 35
- щелочами 34
- отделение в виде комплекса с карбонатом аммония 45, 46
- — — — сульфидом аммония 46
- — — — треацетата 35
- электролитическое 59, 60
- этилендиамином 42
- очистка электролизом на ртутном катоде 327—336
- перекись зависимость пропускательности от длины волны 126
- — спектра поглощения от рН 125, 126
- устойчивость в кислой среде 127, 128
- потенциометрическое титрование 282—286
- — в смесях 284
- растворы 11—13
- в азотной кислоте 11
- — водных растворах солей тяжелых металлов 13
- — серной кислоте 12
- — соляной кислоте 12
- — фосфорной кислоте 12, 13
- сплавы растворы 13
- фториды 9
- растворы в азотной кислоте 15
- — — — воде 14

Уран

- — — серной кислоте 15
- — — фосфорной кислоте 15
- фториды, растворы в хлорной кислоте 14
- хлориды 9
- Уран (IV)
- комплексы неорганические 20
- органические 20, 21
- купферронат 21
- экстрагирование 52—54
- определение с ализарином красным S 161, 162
- осаждение иодатом калия 31
- купферроном 36, 37
- *m*-нитробензойной кислотой 42
- α -нитрозо- β -нафтолом 41
- салициловой кислотой 42
- себациновой кислотой 42
- фениларсиновой кислотой 41, 42
- фосфорноватой кислотой и ее солями 32
- фтористоводородной кислотой 30
- щавелевой кислотой 35, 36, 68
- титрование бихроматом калия 93—95, 98, 99
- перманганатом калия 93
- растворами железа (III) 96—98
- сульфатом церия (IV) 91—93
- Уранат как первичный стандарт 74, 75
- Уран (VI)
- измерение пропускательности растворов в диэтилцеллосольве 109, 110
- комплексы неорганические 16, 17
- органические 17—20
- — с ароматическими кислотами 18, 19
- — — жирными кислотами 18
- — — многоосновными фенолами 19
- — — циклические 20

- Уран (VI)
определение с салицилатами 159—161
— — ферроцианидом 131—137
- Уранил
диэтилдитиокарбамат, зависимость пропускаемости от длины волны 151, 152
ион, замедляющее действие на электроосаждение металлов 334—336
— титрование броматно-бромидным раствором 102, 103
— — едким натром 101, 102
— — раствором хрома (II) 99, 100
— — фосфатом 100, 101
нитрат 10
— измерение пропускаемости водных растворов 109
— экстрагирование 47—52

Ф

- Фениларсоновая кислота
осаждение тория 233, 234
— урана (IV) 41, 42
- Феррон
осаждение тория 236, 237
- Ферроцианид
как колориметрический реактив на уран (VI) 131—137
- Фосфорная кислота
действие на металлический торий 215
— — — уран 12, 13
— — тетрафторид урана 15
- Фторид натрия
в качестве плавня 172

Х

- Хинальдиновая кислота
осаждение урана 39
- Хлорид ртути
как носитель для тория 238
- Хлорная кислота
действие на металлический торий 215
— — окислы урана 14
— — фторид урана 14, 15

- Хлорная кислота
как электролит для электролитического восстановления 336
- Хром
мешающее действие при определении урана щелочно-перекисным методом 120, 121
- Хром (II)
применение для восстановления урана 85, 86
— — титрования раствора уранила 99, 100
- Хромотроповая кислота
колориметрическое определение урана 142, 150, 151

Ц

- Цитрат аммония
как индифферентный электролит 315

Щ

- Щавелевая кислота
осаждение урана (IV) 68

Э

- Экстрагирование
купферроната урана (IV) 52—54
нитрата уранила 47—52
- Электрод насыщенный каломельный, изготовление 279, 280
- Электрод ртутный капельный 294, 295
- Электроды индикаторные 276—278
из благородных металлов 276, 277
— вольфрамовой проволоки 277
ртутные 277
стеклянные 278
- Электролиз на ртутном катоде 326—339
применение для очистки растворов урана 327—336
применение при определении примесей в соединениях урана 336—338

Электролитические ячейки 327—
329, 344, 349
Электролитическое восстановление
урана 86
Электролитическое выделение
скорость 330—336
Электролитическое осаждение
тория 354, 355
урана 339—354
— на меди 352, 353
— — никеле 353, 354
— — платине 340—352

Электролитическое осаждение
урана на платине из сред
ацетат аммония — уксусная
кислота 342, 343
— — — — электролита, со-
державшего оксалат аммония
343—350
— — — — — фторид нат-
рия 350—352
Электролитическо-полярографи-
ческий метод определения ура-
на 319, 320

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции	5
<i>К. Родден, Дж. Уорф. Уран</i>	7
I. Химия урана и его соединений	7
II. Методы отделения	21
III. Методы определения	60
IV. Избранные методы	178
Литература	195
<i>К. Родден, Дж. Уорф. Торий</i>	210
I. Химия тория и его соединений	210
II. Методы растворения	214
III. Методы отделения	216
IV. Методы определения	240
V. Избранные методики	254
Литература	269

ПРИЛОЖЕНИЕ

<i>Н. Фурман, Дж. Уоттёрс. Электрометрические методы анализа</i>	273
I. Потенциометрические методы	274
II. Поляррографические методы	288
III. Кондуктометрические методы	320
Литература	322
<i>К. Касто. Электролитические методы отделения</i>	326
I. Электролиз на ртутном катоде	326
II. Электроосаждение урана на твердых металлических катодах	339
Литература	355

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
УРАНА И ТОРИЯ

Редактор *З. Ф. БЕЛЯЕВА*

Технический редактор *М. А. Белёва*

Переплет художника *Б. Н. Гладкова*

Сдано в производство 2/I 1956 г.

Подписано к печати 24/IV 1956 г.

Т02788. Бумага $84 \times 108^{1/2} = 5,8$ бум. л.
18,9 печ. л.

Уч.-изд. л. 19,4 Изд. № 3/2681

Цена 15 р. 60 к. Зак. 894

Издательство иностранной литературы
Москва, Ново-Алексеевская, 52

Министерство культуры СССР.

Главное управление
полиграфической промышленности.
4-я типография им. Евг. Соколовой.

55.60

11480