

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ОЛОВО

Sn

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

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

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОЛОВА

В. Б. Спиваковский

1586

546.8



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1975



Серия: «Аналитическая химия элементов»

Главный редактор
академик *А. П. Виноградов*

Редакционная коллегия:

*И. П. Алимарин, А. И. Бусев, А. П. Виноградов, А. Н. Ермаков,
Ю. А. Золотов, А. В. Карякин, П. Н. Палей, С. Б. Саввин,
И. В. Тананав, М. П. Вольнец* (ученый секретарь)

Редактор тома «Аналитическая химия олова»
доктор химических наук *С. Б. Саввин*

Адрес редколлегии:

117334. Москва, Воробьевское шоссе, 47а
Ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского Академии наук СССР

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР осуществляет издание серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около 50 томов. Потребность в подобном рода издании назрела давно. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий, и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов.

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

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

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

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

Отдельные тома серии аналитической химии элементов будут выходить самостоятельно по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, галлию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию и гафнию, кобальту, бериллию, редкоземельным элементам и иттрию, никелю, технецию, прометию, астатину и францию, ниобию и танталу, протактинию, галлию, фтору, селену и теллуру, алюминию, нептунию, трансплутониевым элементам, платиновым металлам, радию, кремнию, германию, магнию, золоту, рению, кадмию, кальцию, ртути, литию, марганцу, фосфору, серебру, рубидию и цезию, цинку. Готовятся к печати монографии по аналитической химии серы, вольфрама, мышьяка, азота.

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

Давнее использование олова в технике способствовало подробному изучению его химико-аналитических свойств. Однако требования к чувствительности, точности, экспрессности и некоторым другим характеристикам аналитических методик непрерывно возрастают, особенно в связи с использованием олова в материалах современной техники (сверхпроводники, полупроводники, материалы атомной энергетики и т. п.).

В последние годы, характеризующиеся широким использованием новых способов разделения элементов, применением разнообразных органических реагентов, внедрением в практику анализа современных физико-химических и физических методов, существенно изменились возможности определения олова в различных объектах.

В прошлом определение олова проводилось в основном гравиметрическим (с использованием в качестве весовой формы двуокиси олова), электрогравиметрическим (весовая форма — элементное олово) и титриметрическим (наиболее часто — иодометрическим) методами. Эти методы, претерпев со временем ряд изменений, применяются достаточно успешно и в настоящее время, хотя роль их в аналитической химии олова неуклонно снижается.

Свойства олова таковы, что почти все современные методы анализа могут быть использованы при определении этого элемента. Образование труднорастворимых соединений с неорганическими и органическими реагентами и возможность восстановления олова из растворов до металла на катоде определяют возможности гравиметрических методов определения этого металла. Способность количественно восстанавливаться в определенных условиях до двухвалентного, а затем количественно окисляться рядом окислителей до четырехвалентного состояния, а также образование оловом прочных комплексонатов и многих других достаточно прочных комплексов являются основой титриметрических методов определения олова. Возможность восстановления олова до двухвалентного или элементного состояния и, наоборот, окисления до высших валентностей широко использована при полярографическом определении этого элемента. Образование соединений с неорганическими и органическими реактивами, поглощающих и рассеивающих свет в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, а также достаточно яркая люминесценция некоторых соединений олова обеспечивают возможность применения фотометрических методов.

Фотометрия пламени, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный, спектральный, а также высокоэффективные рентгеноспектральный, ядерные (в том числе и ЯГР при комнатной температуре) и масс-спектральный методы используют при определении олова.

Если к этому добавить, что олово количественно осаждается и соосаждается с некоторыми соединениями, количественно экстрагируется рядом экстрагентов, отделяется от различных элементов хроматографическими методами, а также образует летучие соединения, обеспечивающие возможность использования дистилляционных методов отделения, концентрирования и газохроматографического метода определения, становится ясно, что арсенал методов определения олова в настоящее время чрезвычайно велик.

Из сказанного также ясно, что выбор оптимального метода анализа применительно к конкретному объекту и требованиям, предъявляемым к чувствительности, точности, экспрессности анализа, является сложной задачей. Поэтому часто бывает затруднительно отдать предпочтение тому или иному методу анализа, той или иной аналитической операции отделения или концентрирования в отрыве от конкретных условий анализа.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую признательность члену-корреспонденту АН УССР В. А. Назаренко и доктору химических наук Д. П. Щербову за рецензирование монографии, ценные замечания и советы.

Автор будет благодарен всем читателям, которые выскажут свои пожелания относительно улучшения монографии.

В. Б. Сиваковский

Глава I

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ
И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ОЛОВА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

Олово было известно человеку уже в глубокой древности. Распространенность олова в земной коре $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ масс. %. Использовать его начали примерно тогда же, когда начали применять медь (6—6,5 тысяч лет назад — бронзовый век).

Известно более 20 минералов, содержащих олово [64, 502]; чрезвычайно редко встречается самородное олово (часто вместе с золотом) [556]. По своему химическому составу минералы олова разделяют на окислы (касситерит), сульфиды (кольбекин), сульфостаннаты (станнин), силикаты (арандизит), бораты (норденшильдит) и танталаты (хьеллит) [570]. Состав основных минералов олова приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Основные минералы олова

Минерал	Формула	Содержание, %	Уд. вес	Твердость
Касситерит	SnO_2	78,62 Sn	6,8—7,0	6—7
Станнин	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	27,5 Sn; 29,5 Cu	4,3—4,5	3,5
Тиллит	$\text{SnS} \cdot \text{PbS}$	—	6,36	1—2
Цилиндрит	$\text{Pb}_6\text{Sn}_6\text{Sb}_2\text{S}_{21}$	26,5 Sn; 34,8 Pb; 13,6 Sb	5,5	2,5

Промышленное значение имеют касситерит (оловянный камень) и в меньшей степени станнин (оловянный колчедан).

Содержание олова в касситерите колеблется от 70 до 78%. В качестве примесей касситерит часто содержит Fe, Nb, Ta, Mn и другие элементы, окрашивающие его в желтый или буро-черный (до черного) цвет. Структура кристаллов тетрагональная. Окрашенные в черный цвет разновидности касситерита богаты железом и обладают магнитными свойствами.

Станнин встречается в оловянных рудах значительно реже, чем касситерит. В качестве примесей он часто содержит Sb, Cd, Pb и Ag. Станнин — минерал серо-стального цвета с зеленоватым оттенком. Обычно встречается в виде неправильных зерен и зернистых масс. Структура кристаллов тетрагональная.

Т а б л и ц а 2

Состав товарного олова по ГОСТ 860—60 (норма химического состава, %)

Определяемая примесь	04	03	02	01	01 п.ч.	ОВЧ-000
As	0,05	0,05	0,015	0,01	0,01	1.10 ⁻⁴
Fe	0,05	0,05	0,02	0,009	0,009	1.10 ⁻⁴
Cu	0,10	0,10	0,03	0,01	0,01	1.10 ⁻⁵
Pb	3,0	1,0	0,25	0,04	0,025	1.10 ⁻⁵
Bi	0,10	0,06	0,05	0,015	0,01	5.10 ⁻⁶
Sb	0,30	0,30	0,05	0,015	0,015	5.10 ⁻⁵
S	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01	—
Zn	—	—	—	—	—	3.10 ⁻⁵
Al	—	—	—	—	—	3.10 ⁻⁴
Ga	—	—	—	—	—	5.10 ⁻⁵
Ag	—	—	—	—	—	5.10 ⁻⁶
Au	—	—	—	—	—	1.10 ⁻⁶
Co	—	—	—	—	—	1.10 ⁻⁵
Ni	—	—	—	—	—	1.10 ⁻⁵
Сумма определяемых примесей	3,65	1,60	0,435	0,10	0,085	1.10 ⁻³
Sn, не менее	96,35	98,40	99,565	99,90	99,915	99,999

Промышленные концентрации олова выше его кларка в коренных месторождениях в 100—300 раз, а в россыпных — только в 5—10 раз; руды обычно содержат не более 1% Sn, а россыпи — иногда только 0,01—0,02% Sn. Классификация оловянных руд сложна, так как руды из месторождений различной формации отличаются по своему минералогическому составу [462, 502]. Руды обогащают гравитацией, магнитной сепарацией, флотацией и флотогравитацией, а россыпи — преимущественно гравитацией и при этом получают 40—70%-ные концентраты.

Производство олова из концентратов основано на восстановлении двуокиси олова углем в отражательных или электрических печах. Для удаления примесей серы и мышьяка концентраты предварительно обжигают при 600—700°C; примеси Fe, Bi, Sb выщелачивают конц. HCl. Очищенные концентраты плавят с углем и флюсами.

Для плавки оловянных концентратов используют также электрические печи [1315].

Большое значение имеет вторичное олово, потребление его составляет более 30% общего потребления олова [207]. Лом и отходы перерабатывают по различным схемам в зависимости от состава и вида сырья.

Черновое олово, получаемое в результате плавки концентратов в отражательных или электрических печах, содержит ряд примесей, концентрация которых колеблется в широких пределах: Sn 96—99%; Fe 3,0%; Pb 2,0%; Sb 0,3%; Bi 0,1%; As 0,4%; S 0,1%; Cu 0,5% [673].

Требования к чистоте товарного олова довольно высокие (табл. 2), поэтому черновое олово нуждается в дополнительной очистке. Очистку от примесей проводят методами огневого или электролитического рафинирования, а в некоторых случаях оказывается целесообразным последовательное применение обоих методов [383].

В настоящее время более одной трети полученного олова используют для изготовления белой жести, потребляемой почти полностью консервной промышленностью. Олово входит в состав многих важных сплавов: бронз (сплавы с медью), припоев (сплавы со свинцом), сплавов для подшипников (баббиты — содержат кроме олова, свинец, сурьму и медь), типографских сплавов (сплавы олова со свинцом и сурьмой). Олово применяют и в атомной энергетике. Сплавы циркония с оловом, обладающие малым поперечным сечением захвата нейтронов, повышенной коррозионной стойкостью и прочностью, используют как конструкционный материал для атомных реакторов. Производство сплавов потребляет более половины производимого олова.

Олово применяют также для лужения; двуокись олова служит главной составляющей при изготовлении жаростойких эмалей и свинцово-оловянных глазурей. Соли олова (станнаты) используют при крашении тканей.

Оловоорганические соединения получили практическое применение в качестве стабилизаторов виниловых смол (наиболее оправдали себя дибутиллауратолово и мономерный дибутилмалеатолово), стабилизаторов электроизоляционных синтетических масел, антиокислительных присадок к смазочным и растительным маслам для текстильной промышленности, инсектицидов, лекарственных веществ [699].

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛОВА

Олово — химический элемент подгруппы германия IV группы 5 периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Природное олово состоит из десяти изотопов с массовыми числами: 112 (0,95%), 114 (0,65%), 115 (0,34%), 116 (14,24%), 117 (7,57%), 118 (24,01%), 119 (8,58%), 120 (32,97%), 122 (4,71%), 124 (5,98%). Последний изотоп слаборадиоактивен (период полураспада

Таблица 3

Наиболее важные радиоактивные изотопы олова [348]

Массовое число	Период полураспада, дни	Тип распада	Энергия излучения, кэв
113	118	Распад с захватом электрона	24 (γ)
121	28,2 час	β^-	383 (β^-)
123m	125	β^-	380, 1420 (β^-); 1080 (γ)
125m	9,7	β^-	2350 (β^-); 26, 330, 468, 815, 910, 1068, 1970 и 2200 (γ)

Примечание. Всего известно 15 радиоактивных изотопов олова и несколько изотопов с массовыми числами между 108 и 132.

1,5 · 10¹⁷ лет) [307, 503]. Искусственно получен ряд радиоактивных изотопов олова (табл. 3).

Некоторые основные физические константы олова приведены ниже [276]:

Кристаллическая структура	α (кубическая) и β (тетрагональная)
Плотность, г/см ³	α 5,85; β 7,298
Параметры решетки при 20°C, нм	α 0,646 (a); β 0,58197 (a); 0,31749 (c)
Температура плавления, °C	231,9
Температура кипения, °C	2200
Удельная теплоемкость при 20°C, кал/г·град	β 0,541
Удельное электросопротивление, мком·см	2500—20 000
Модуль упругости, кг/мм ²	4150—4780
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	α 6,2; β 5,2
Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, барн	0,65

Олово — мягкий металл, обладает высокой пластичностью, ковкостью и легкоплавкостью. Оно может быть прокатано до толщины слоя 0,005 мм.

Известны две аллотропные формы олова: β —обычное белое олово, устойчивое выше 13,2°C, и α —серое олово, устойчивое ниже 13,2°C. Выше 161°C олово становится хрупким и может быть легко измельчено в порошок (лучше всего при температуре ~200°C).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛОВА

Превращение белого олова в серое — явление, которое называют оловянной чумой. Обычно медленно идущее превращение ускоряется при соприкосновении с уже превращенным металлом,

при этом резко изменяются свойства олова, оно превращается в порошок.

Чем чище олово и чем большей деформации оно подверглось перед хранением, тем быстрее при низких температурах происходит превращение белого олова в серое. Высокая скорость превращения наблюдается в присутствии примесей Te , Mn , Co , Zn , Al , Ga и As , в меньшей мере Fe и Au ; сильно уменьшают скорость превращения Pb , Cd , Sb и Ag , в меньшей мере Ni и Cu ; добавка 0,5% Bi полностью предотвращает оловянную чуму [698].

Серое олово обладает полупроводниковыми свойствами.

Прочная тонкая поверхностная пленка окислов делает олово устойчивым по отношению к воздуху и воде. Медленное окисление олова на воздухе с образованием SnO и SnO_2 наблюдается лишь выше 150°C [383]. Бидистиллят совершенно не растворяет олово [123]. При высокой температуре олово легко и полностью сгорает, образуя двуокись олова.

С хлором и бромом олово взаимодействует при обычной температуре, с иодом — при слабом нагревании. Реакция с фтором протекает при обычной температуре чрезвычайно медленно, при 100°C идет очень бурно — с появлением пламени. При нагревании олово энергично реагирует с серой, селеном и теллуrom, взаимодействует с фосфором, а с азотом, углеродом, кремнием и водородом непосредственно не взаимодействует, однако косвенным путем можно получить гидриды, нитриды и имиды олова [352, 469].

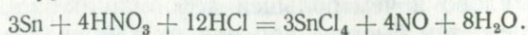
Близость нормального потенциала олова и водорода, а также высокое перенапряжение водорода на олове объясняют малую скорость взаимодействия этого металла с разбавленными кислотами (особенно в отсутствие кислорода). В присутствии кислорода скорость растворения существенно возрастает [123]. Устойчиво олово также в атмосфере газообразного сероводорода, насыщенного влагой, и в его насыщенном водном растворе [622, 623].

Концентрированная соляная кислота легко (особенно при нагревании) растворяет олово с образованием SnCl_2 и водорода. Интересно отметить, что реакция β -олова с 37%-ной HCl при -17°C идет с образованием SnCl_2 и водорода. В этих условиях α -олово образует SnCl_4 [920].

Скорость бесстружкового растворения олова в 5,54*N* HCl при 17°C лимитируется скоростью анодно-катодного процесса, в то время как скорость растворения таких металлов, как магний и цинк, значительно больше и лимитируется скоростью диффузии растворителя к поверхности металла [333].

Сильно разбавленная холодная азотная кислота медленно растворяет олово и образует $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. При этом не происходит выделения водорода, а идет восстановление азотной кислоты. Концентрированная азотная кислота энергично взаимодействует с оловом и образует нерастворимую β -оловянную кислоту. С концентрированной серной кислотой олово взаимодействует гораздо медленнее.

Олово очень хорошо растворяется в царской водке. Реакция протекает по уравнению



Растворы (1 %-ные) уксусной и молочной кислот взаимодействуют с оловом примерно с такой же скоростью, как серная кислота, и приблизительно в 3 раза медленнее, чем соляная кислота [1002].

0,1N раствор лимонной кислоты при 25°C растворяет олово почти с такой же скоростью, как соляная кислота при тех же условиях. Олово реагирует со стеариновой и олеиновой кислотами при высоких температурах. Наиболее агрессивной из изученных органических кислот по отношению к олову оказалась щавелевая [758].

Щелочи медленно растворяют олово даже на холоду и при низких концентрациях. Скорость растворения значительно повышается в присутствии воздуха [123]. При этом в растворе образуются гидроксоаннат-ионы $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Растворимость олова в щелочах используют для снятия его со старых консервных банок, после чего металл выделяют из раствора электролитически. Для перевода олова в раствор применяют метод анодного растворения олова в концентрированном растворе NaOH. При этом, однако, возможно пассивирование олова, если плотность тока превышает определенную величину.

Негидролизующиеся соли соляной, серной и других кислот не разрушают окисную пленку на олове; в случае коррозионного процесса либо происходит утолщение окисной пленки и поверхность олова тускнеет, либо появляются черные пятна и коррозия носит точечный характер [746]. Соли, подвергающиеся гидролизу и имеющие в растворах кислую реакцию (FeCl_3 , AlCl_3), в присутствии окислителей вызывают коррозию олова [1171].

Неорганические соединения олова

Состояние олова в его соединениях бывает отрицательно четырехвалентным или электронейтральным и формально четырехвалентным; положительно четырехвалентным и положительно двухвалентным.

Предполагают, что отрицательно четырехвалентное олово присутствует в водородном соединении олова SnH_4 . Однако может быть это и чисто ковалентное соединение. Алкильные соединения олова также, по всей вероятности, построены ковалентно [469]. Есть указание на возможность образования промежуточного соединения трехвалентного олова при окислении Sn(II) [983]. Разложение Sn_2Cl_6 проходит с образованием SnCl_4 и SnCl_2 уже выше -65°C . Однако $\text{Sn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$, представляющий собой белый кристаллический порошок, устойчив до 300°C [405].

Станнометан SnH_4 при нормальных условиях — бесцветный газ (температура кипения -52°C), постепенно разлагается при хра-

нения на элементы. При 150°C распад происходит быстро. Вода, разбавленные растворы кислот и щелочей разлагают SnH_4 сравнительно медленно. По ядовитости SnH_4 приближается к мышьяковистому водороду [405]. Образование SnH_4 при восстановлении олова цинком в солянокислом растворе было предложено использовать для открытия олова по синему окрашиванию пламени парами SnH_4 [1175]. Однако позднее в работе [533] было показано, что добавление цинка необязательно, так как те же результаты получаются при введении в пламя паров SnCl_4 , отгоняющегося совместно с HCl .

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Sn}/\text{Sn(II)}$ равен $-0,136$ в, $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ — $+0,15$ в [315]. В щелочной среде потенциал системы $\text{Sn}/\text{HSnO}_2^-$ равен приблизительно $-0,3$ в [286, 383]. При действии концентрированных щелочей олово растворяется с выделением водорода.

Соединения олова(II) — сильные восстановители, наблюдается тенденция к переходу $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn(IV)}$. В то же время Sn(IV) может быть восстановлено до Sn(II) различными восстановителями: металлическим железом [872], сплавом железа с никелем [891], никелем [888], алюминием [781], свинцом [335], сурьмой [1145], цинком [887], сплавом цинка со свинцом [979], а также гипофосфитом [570].

Ионы Sn(II) со 100%-ной эффективностью генерируются на свинцовом катоде из раствора, содержащего Sn(IV) , H_2SO_4 или HCl . При этом оптимальная плотность тока $0,1$ — $12,0$ ма/см^2 [280]. При применении сильных восстановителей (Al , Zn) четырехвалентное олово может быть восстановлено до двухвалентного состояния металлическим оловом только в том случае, когда Sn(IV) входит в состав комплексного катиона [108]. Более подробно об условиях окисления Sn(II) до Sn(IV) и восстановления Sn(IV) до Sn(II) см. в разделе «Титриметрические методы анализа».

Оксиды олова [383]

Оксид олова SnO черного цвета в природе не встречается. Известен красный окисел олова(II) [863], устойчивый на воздухе до 270°C. Температура превращения этого оксида в стабильный черный зависит от возраста образца. Превращение может происходить также при обработке концентрированной щелочью или при контакте со стабильной формой.

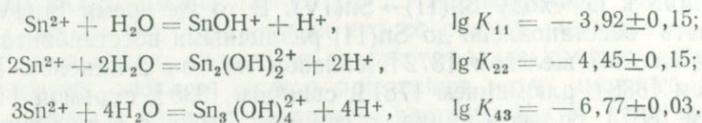
Двуокись олова SnO_2 в природе представлена минералом касситеритом, кристаллы которого обычно окрашены примесями в желтый или буро-черный цвет. Двуокись олова, полученная химическим путем, и особенно касситерит, исключительно стойки к действию водных растворов кислот, щелочей, солей и восстановителей.

Двуокись олова можно получить при прокаливании метаоловянной кислоты, образующейся при растворении олова в азотной

кислоте. В промышленности SnO_2 получают окислением металлического олова при высоких температурах и используют при производстве эмалей, глазури, керамических изделий и некоторых сортов стекла. Двоокись олова легко восстанавливается при красном калении до металла с помощью углерода и водорода. Тонкие пленки SnO_2 используют в качестве неподвижной фазы при жидкостной хроматографии в тонких пленках [820].

Гидроокиси, основные и гидроксоли олова

Для соединений олова как двух-, так и, особенно, четырехвалентного состояний, характерна большая склонность к гидролизу [819, 1088, 1097, 1446, 1447]. Для первой константы гидролиза Sn(II) в серноокислых растворах получено значение 24,5 [938]. В процессе гидролиза могут иметь место следующие равновесия [1445]:



При разбавлении растворов SnCl_2 водой образуется муть вследствие осаждения труднорастворимой основной соли, которой приписывают состав $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ [551, 972, 1235]. При титровании раствора хлорида олова(II) щелочью образуется осадок основных хлоридов олова(II), состав которого в процессе титрования изменяется от $\text{Sn}(\text{OH})_{0,67}\text{Cl}_{1,33}$ до $\text{Sn}(\text{OH})_{1,86}\text{Cl}_{0,14}$ [79]. Однако выделить из водных хлоридных растворов удалось только основную хлорид состава $3\text{SnO}\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$] [1378].

Из нитратных растворов олова можно получить основную соль состава $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ [$\text{Sn}(\text{OH})_{1,33}(\text{NO}_3)_{0,67}$] [861]. Эта основная соль устойчива продолжительное время, но постепенно желтеет и разлагается со слабым взрывом, образуя двоокись олова. Взрывается это соединение также при ударе или нагревании до 125°C .

При прибавлении растворов гидроокисей или карбонатов натрия или калия (предварительно освобожденных от кислорода) к раствору SnSO_4 , свободному от кислорода, осаждают основную сульфат олова(II) при pH 2,4—2,9. При pH 4,1—5,2 в осадке обнаружена смесь основного сульфата олова(II) и $\text{Sn}_5\text{O}_3(\text{OH})_4$, а при pH 6,3—12—соединение $\text{Sn}_5\text{O}_3(\text{OH})_4$, содержащее примеси SO_4^{2-} и Sn(IV) . При осаждении из хлоридных растворов содержание Sn(IV) в осадке выше, чем в случае сульфатных растворов.

Гидроокись олова(II). Установить химическим методом точный состав кристаллической гидроокиси олова(II) не представляется возможным [859]. Неустойчивая кристаллическая гидроокись олова(II) стабилизируется при наличии в ее кристаллической решетке высокодисперсной кремневой кислоты [1479].

Белый студенистый осадок гидроокиси олова(II), образующийся при прибавлении щелочи к растворам солей олова(II), легко растворяется при добавлении избытка щелочи. При этом образуется станнит щелочного металла, являющийся сильным восстановителем [283]. Из разбавленного раствора щелочи, содержащего станнит, выделяется при стоянии (быстрее при нагревании) черный осадок закиси олова. В концентрированном растворе щелочи происходит реакция диспропорционирования: $2[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-} = [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + \text{Sn} + 6\text{OH}^-$. Олово выделяется в виде черного осадка.

Гидрат двуокиси олова(IV). Осаждение олова в виде $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ широко используют в аналитической практике. Свойства этого соединения существенно зависят от условий его образования [1302]. При гидролизе соединений олова(IV) (при низких температурах) осаждается гидратированная SnO_2 (α -окись), легко растворяющаяся в кислотах, щелочах и аммиаке (в отсутствие аммонийных солей). В то же время гидрат двуокиси олова, осажденный при высокой температуре или образовавшийся при растворении олова в азотной кислоте (β -окись), весьма инертен. При хранении на воздухе или при нагревании α -оловянная кислота стареет, превращаясь в β -оловянную кислоту. Соли олова(IV), в которых прочность связи Sn(IV) и аниона невелика, легко разлагаются водой на холоду с образованием $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и кислоты. Так ведут себя, в частности, нитрат и сульфат олова(IV). Более устойчивы галоидные соединения олова, однако и они подвергаются гидролизу. При этом вследствие образования комплексной кислоты $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ осаждается лишь часть содержащегося в растворе олова [68].

При осаждении гидрат двуокиси олова сорбирует из раствора многие содержащиеся в нем вещества. Так, например, установлено, что с гидратом двуокиси олова из аммиачного раствора соосаждается медь, при этом образуется соединение, состав которого соответствует формуле $\text{Cu}_3\text{SnO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3 \div 4$). Повышение pH раствора и концентрации аммонийных солей в нем уменьшают соосаждение меди, но полностью разделить олово и медь при этом не удается.

При введении в раствор, содержащий медь, заранее выделенного осадка гидрата двуокиси олова наблюдается резко выраженная сорбция меди, мало отличающаяся от соосаждения в момент образования осадка [340].

Гидрат двуокиси олова в кислых средах обладает анионообменными свойствами, при этом гидроксил-ионы замещаются на эквивалентное количество анионов раствора. С повышением pH раствора проявляются катионообменные свойства $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [157].

Основные соли олова(IV), осажденные из гомогенного раствора и в 20 раз более компактные, чем $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, также соосаждают значительные количества примесей [942]. Интересно отметить, что

гидроокись двухвалентного олова соосаждает из водных растворов ионы J^- и Br^- в ббльших количествах, чем $SnO_2 \cdot nH_2O$ [381].

Золи оловянной кислоты адсорбируют из концентрированных растворов перекиси водорода (84—87 масс.%) ионы $Al(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{2+}$, $CuOH^+$ и CrO^+ . Этот эффект используют для предохранения перекиси водорода от каталитического разложения.

Как и в случае $Sn(II)$, при гидролитическом осаждении из кислых растворов $Sn(IV)$ образует не только гидрат двуокиси, но и основные соли [939, 940, 942]. Для $Sn(OH)_2Cl_2$ установлено произведение активностей $10^{-56.3}$ [256].

Величина произведения растворимости (активности) гидроокисей олова для $Sn(OH)_2$ $1,4 \cdot 10^{-28}$ — $5 \cdot 10^{-26}$ [127, 268, 505, 547], $Sn(OH)_4$ $(1-5) \cdot 10^{-56}$ [127, 255, 268, 505]. Произведение растворимости $Sn(OH)_2$ при реакции диссоциации, протекающей по уравнению $Sn(OH)_2 \rightleftharpoons HSnO_2^- + H^+$, равно 10^{-15} [268], а для H_2SnO_3 , диссоциирующей по уравнению $H_2SnO_3 \rightleftharpoons SnO_3^{2-} + 2H^+$, произведение растворимости равно $8,0 \cdot 10^{-33}$ [268].

Растворимость $Sn(OH)_2$ равна $2,06 \cdot 10^{-3}$ г/л [504, 933]. Приводимые иногда данные о растворимости $Sn(OH)_2$, рассчитанные (из значений произведения растворимости этого соединения) в предположении о его полной диссоциации в растворе [505], следует признать ошибочными [7].

Осаждение $Sn(II)$ из хлоридных растворов происходит в интервале рН 1,14—4,5 [79, 864]. Основной сульфат олова(II) осаждается при рН 2,4—2,9; при повышении рН осадок изменяет свой состав, приближаясь к составу гидрата закиси олова. Имеются данные, что из 1М раствора соли олова(II) осаждение гидроокиси олова(II) начинается при рН 0,9, из 0,01М — при рН 2,1 и заканчивается при рН 4,7 (10^{-5} г-ион $Sn/л$) [127]. $Sn(IV)$ осаждается при более низких значениях рН: из 1М раствора осаждение основной соли олова(IV) начинается при рН 0, из 0,01М — при рН 0,5 и полное осаждение — при рН 1 [127]. Из солянокислого раствора основной хлорид олова(IV) осаждается количественно при рН 1,32 (0,05М HCl) независимо от исходной концентрации $Sn(IV)$ [256]. От всех этих данных существенно отличается значение величины рН осаждения гидроокиси олова(IV), полученное в [255], равное 3,20. Приведенные выше значения рН осаждения являются, конечно, лишь ориентировочными, так как эта характеристика процесса осаждения не может рассматриваться без учета состава раствора. Она зависит от концентрации олова и прочих солей, природы и концентрации аниона и времени стояния раствора, приводящего к осаждению более устойчивых форм осадков [1097, 1302].

Большая склонность к гидролизу ионов $Sn(II)$ и $Sn(IV)$ затрудняет определение свободной кислоты в растворах солей олова. Концентрацию кислоты в растворах определяют титрованием щелочью в присутствии тропеолина ОО [569] или метилового крас-

ного после введения в раствор оксалата натрия [522], глицерина или ферроцианида [373], а также по разности между общей кислотностью и содержанием Sn(II) и Sn(IV) [457].

Гидроксосоли олова. В отличие от малоустойчивых и не имеющих практического значения станнитов, станнаты в щелочных растворах вполне устойчивы и могут быть выделены в виде твердых солей. Их получают при сплавлении двуокиси олова со щелочами или растворении свежеприготовленного гидрата двуокиси олова в растворах щелочей. Растворимость станната калия выше, чем станнат натрия и лития. При нагревании до 200°C станнаты металлов обезвоживаются и теряют способность растворяться в воде. Это обстоятельство свидетельствует о том, что вода в данных соединениях входит во внутреннюю сферу комплекса [383]. Установлено также [1433], что станнаты Be, Mg, Zn, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ca, Sr, Ba, Al, Th, Zr и U после прокаливания при 900°C не теряют способности растворяться в кислотах в отличие от соответствующих антимоцитов. Ион станната $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ в щелочном растворе образует комплексы с полиоксисоединениями [1116].

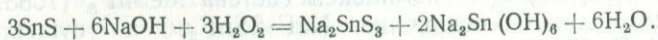
Сульфиды, тиосоли [68, 383]

Олово с серой образует сульфиды состава SnS , Sn_2S_3 и SnS_2 . Соединение Sn_2S_3 — синевато-черное кристаллическое вещество, разлагается при температуре выше 640°C на SnS и S, представляет собой, по-видимому, тиостаннат олова(II).

В классической схеме качественного химического анализа олово относят к катионам пятой группы вследствие его способности осаждаться сероводородом из кислых растворов при $\text{pH} \leq 0,5$.

Сульфид олова SnS — вещество бурого цвета, осаждается сероводородом из растворов солей олова(II), подкисленных HCl. Произведение растворимости этого соединения равно $8 \cdot 10^{-29}$ [79]. Сульфид олова(II) растворяется в горячей концентрированной HCl, не растворяется в сульфиде аммония, но легко растворяется в полисульфиде аммония с образованием тиостаннат-ионов $[\text{SnS}_3]^{2-}$, в которых олово окислено до четырехвалентного состояния.

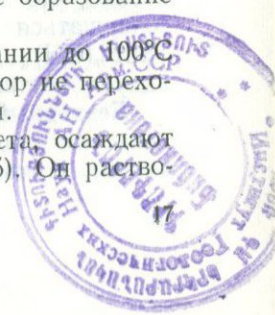
Сульфид олова растворяется также в щелочах в присутствии окислителей. Обычно принято считать, что при этом образуются тиостаннат и станнат олова:



Однако при подобных реакциях возможно также образование гидроксотиосолей [31, 330, 469].

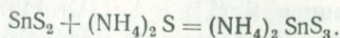
Концентрированная азотная кислота при нагревании до 100°C окисляет сульфид олова(II). При этом олово в раствор не переходит, а остается в осадке в виде β-оловянной кислоты.

Сульфид олова SnS_2 — вещество ярко-желтого цвета, осаждают сероводородом из солянокислых растворов ($\text{pH} \approx 0,5$). Он раство-



9851

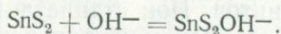
ряется в 6N HCl, а также в сульфидах аммония и натрия с образованием соответствующих тиосолей



Константа равновесия этой реакции $K = [\text{SnS}_3^{2-}]/[\text{S}^{2-}] = = 1,1 \cdot 10^5$ [31, 330]. Тиосоли олова(IV) при подкислении раствора разрушаются с образованием осадка сульфида олова(IV).

Образование тиосоли олова(IV) (при действии избытка раствора сульфида аммония на раствор соли олова) и последующее разрушение тиосоли кислотой может быть использовано для осаждения SnS_2 без применения газообразного сероводорода [1429—1432].

Сульфид олова (IV) растворяется в щелочных растворах как содержащих сульфид-ионы, так и не содержащих их. В отсутствие ионов S^{2-} заметное растворение SnS_2 наблюдается лишь при $\text{pH} \geq 9$. Происходящую при этом реакцию можно представить уравнением [31, 330]:



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{SnS}_2\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = 1,6.$$

Сульфид олова SnS_2 может быть получен в виде зернистого осадка [1105]. Из раствора, содержащего фтористоводородную кислоту, четырехвалентное олово сероводородом не осаждается. Это свойство используют для отделения олова от ряда других металлов, сульфиды которых осаждаются из кислых растворов, содержащих фтористоводородную кислоту [111, 1167].

Из растворов тиосолей щелочных металлов олово может быть выделено с помощью амальгамы натрия [1025].

Галогениды [405, 469]

Фторид олова SnF_2 представляет собой белые моноклинные призм, образующие прозрачный водный раствор. Отсутствие видимого гидролиза Sn(II) в растворе его фторида объясняется прочностью связи Sn—F в этом соединении ($\beta_1 \approx 10^4$ при $\mu = 2,0$; $\beta_1 \approx 7 \cdot 10^4$ при $\mu = 0$) [812]. С фторидами щелочных металлов и аммония фторид олова(II) образует комплексы состава MeSnF_3 [1088, 1193]. Получено также соединение $\text{NaF} \cdot 2\text{SnF}_2$, а существование $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не подтвердилось [1088]. В работе [151] показано, что в зависимости от pH и состава раствора в нем могут содержаться комплексы, состав которых выражается формулой $[\text{SnF}_n(\text{OH})_{4-n}]$. С диметилсульфоксидом фторид олова(II) дает аддукт состава 1 : 1 [1193].

Безводный хлорид олова SnCl_2 может быть получен при взаимодействии металлического олова и газообразного хлора (избыток олова). Наиболее удобно проводить синтез при температуре,

превышающей температуру кипения хлорида олова(II) (606°C) или температуру плавления олова ($235\text{--}300^{\circ}\text{C}$) [152].

Безводный хлорид олова(II) легко растворяется в воде, этиловом спирте, диэтиловом эфире, ацетоне и этилацетате. Из водного раствора кристаллизуется в виде $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который может быть обезвожен при нагревании в токе хлористого водорода.

Хлорид олова(II) широко используется как восстановитель. Он восстанавливает Au, Ag и Hg до металлов, осаждая их из растворов их солей. При недостатке хлорида олова(II) ртуть восстанавливается до одновалентного состояния. Кроме того, в присутствии его происходит восстановление Fe(III) до Fe(II); арсенатов, хроматов и перманганатов металлов до арсенитов солей, Cr(III) и Mn(II) соответственно; нитросоединений — до аминов; солей диазония — до солей гидразина; азотистой кислоты — до N_2O или NH_2OH [959].

Хлорид олова(II) в солянокислых растворах в присутствии Pd(II) восстанавливает HAsO_2 до свободного мышьяка. Эту реакцию используют при каталитическом методе определения палладия [571].

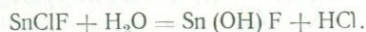
Для определения микрограммовых количеств фосфора предложен кинетический метод, основанный на каталитическом действии фосфата на восстановление оловом(II) молибдата до «сини» [290].

При хранении водного раствора хлорида олова(II) происходит медленное окисление Sn(II) кислородом воздуха до Sn(IV). Для предотвращения окисления в раствор вводят металлическое олово. Стабилизация растворов SnCl_2 наблюдается при использовании в качестве растворителя диэтилен- и триэтиленгликоля. Эти растворы удобно применять для идентификации некоторых ионов [707].

При добавлении к водному раствору SnCl_2 хлоридов щелочных металлов могут быть получены кристаллические хлорстаннаты(II) состава $\text{Me}[\text{SnCl}_3]$ и $\text{Me}_2[\text{SnCl}_4]$.

Для общих констант образования комплексов Sn(II) с ионами хлора в растворе при ионной силе 2,03, кислотности 2,0M и 25°C получены значения $\beta_1 = 11,4 \pm 0,26$; $\beta_2 = 52,3 \pm 1,8$; $\beta_3 = 31,4 \pm \pm 2,3$ [1297], при $\mu = 3,00$ и кислотности в пределах 0,05—0,5M установлено, что $\beta_1 = 15,12 \pm 0,25$; $\beta_2 = 54,9 \pm 2,1$; $\beta_3 = 47,3 \pm 4,2$ [1446].

Меньшая прочность связи Sn(II)—Cl по сравнению с Sn(II)—F проявляется в том, чего прозрачный концентрированный раствор хлорида олова(II) при разбавлении водой мутнеет вследствие образования основной соли, чего не наблюдается в случае фторида олова(II). Гидролиз смешанной соли SnClF также происходит по связи Sn—Cl [1088]:



На основании изучения структуры K_2SnCl_4 показано, что кристаллохимическая формула этого соединения может быть представ-

лена в виде $KCl \cdot KSnCl_3 \cdot H_2O$ [950]. При исследовании растворения $(CH_3)_4NSnCl_3$ в кислых растворах установлено образование $SnCl_2$, $SnCl_3^-$ и $SnCl_4^{2-}$ [961].

При нагревании хлорида олова в токе хлористого водорода получают комплексную кислоту состава $HSnCl_3 \cdot 3H_2O$, представляющую собой жидкость с т. пл. $-27^\circ C$.

Безводные галогениды олова(II) получают при электролизе растворов Cu_2Br_2 или Cu_2J_2 в ацетонитриле (атмосфера азота) с оловянным анодом, затем растворитель испаряют в вакууме [1350].

Фториды, бромиды и иодиды олова(II) сходны по химическим свойствам с хлоридом олова(II) и образуют комплексы, соответствующие комплексам хлорида олова(II). В водном растворе тиоцианаты олова обладают химическими свойствами, близкими к свойствам галогенидов олова(II). Так, для комплексов $Sn(II)-CNS^-$ величины β_1 , β_2 и β_3 соответственно равны 14,9; 58,8 и 52,6 [119]. В метаноле $\beta_3 = 4,76 \cdot 10^4$. Ионы $Sn(CNS)_3^-$ обнаружены также в ацетоне, в котором, кроме того, установлено существование $[Sn_2(CNS)_5]^-$.

Фторид олова(IV). Безводный SnF_4 энергично соединяется с водой. Водный раствор SnF_4 готовят растворением свежесоажденной гидроокиси олова(IV) в водном растворе фтористоводородной кислоты. При упаривании этого раствора получается не безводный фторид олова(IV), а резинообразная масса, содержащая воду.

При растворении свежесоажденного геля SnO_2 в HF и прибавлении к нему фторида калия осаждается $K_2[SnF_6] \cdot H_2O$. Аналогично могут быть получены и другие гексафторстаннаты(IV) щелочных металлов. Эти соединения получают также при нагревании растворов $Me[SnF_3]$ в течение 1 дня при $90^\circ C$ на воздухе ($Me = K, Rb, Cs$) [1088, 1193]. Эти соли — слабые электролиты [1351]. Получены также $(NH_4)_4SnF_8$, K_3HSnF_8 , $K_2[SnF_5OH] \cdot H_2O$ [469, 1088].

Хлорид олова $SnCl_4$ — бесцветная жидкость, дымящая на воздухе (т. пл. $36^\circ C$, т. кип. $114^\circ C$). Хлорид олова $SnCl_4$ смешивается с CS_2 во всех отношениях; растворяет P, S, J_2 , AsJ_3 и SnJ_4 . Растворение $SnCl_4$ в воде сопровождается сильным разогреванием. Из водного раствора кристаллизуются разного состава гидраты олова(IV) (в зависимости от условий кристаллизации).

Хлорид олова $SnCl_4$ образует продукты присоединения с PH_3 , PCl_5 , $POCl_3$, SCl_4 , $NOCl$, аммиаком, органическими сульфидами, некоторыми ароматическими соединениями, эфирами.

Соединения, образованные хлоридом олова(IV) с этилацетатом, метанолом и уксусной кислотой, диссоциируют в соответствующих растворителях таким образом, что олово входит в состав образовавшегося аниона [560].

Бромид олова $SnBr_4$ — белая кристаллическая масса (т. пл. $33^\circ C$, т. кип. $203^\circ C$). Из водного раствора кристаллизуется в виде

$\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Известны кислота $\text{H}_2[\text{SnBr}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ее соль $\text{Me}_2[\text{SnBr}_6]$, а также SnOBr_2 [840].

Иодид олова SnI_4 легко гидролизуется в водном растворе, вследствие чего не образует прозрачного раствора. Иодид олова(IV) хорошо растворяется в CH_2I_2 , CS_2 , этиловом спирте, диэтиловом эфире, бензоле и других органических растворителях.

**Сульфаты, нитраты, перхлораты, ацетаты
и оксалаты олова**

Сульфат олова SnSO_4 — белый кристаллический порошок, разлагающийся при температуре выше 360°C с выделением SO_2 . В 100 мл воды растворяется 33 г SnSO_4 . В разбавленных растворах сульфата олова(II) присутствуют только ионы Sn^{2+} и недиссоциированные молекулы SnSO_4 , а при высоких концентрациях этой соли — комплексные ионы $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ [856].

Сульфат олова $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ образуется при растворении олова в горячей конц. H_2SO_4 . Из раствора эта соль кристаллизуется с двумя молекулами воды, образуя кристаллы в виде бесцветных игл. Константа равновесия реакции $\text{SnSO}_4^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ равна $1,9 \cdot 10^2$. Четырехвалентное олово образует также сульфатные комплексы с соотношением $\text{Sn(IV)} : \text{SO}_4^{2-} = 1 : 3$ [383, 1245].

Нитрат олова $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ образуется при растворении олова в разбавленной HNO_3 на холоду. Нитрат олова(II) в виде $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ представляет собой при обычных условиях подвижную жидкость, хорошо растворимую в воде (т. пл. -20°C) [383]. Нитрат олова(IV) в водном растворе полностью гидролизуется и образует β -оловянную кислоту. Нитрат олова(IV) получается в результате взаимодействия хлорида олова(IV) с пятиокисью азота, т. пл. 91°C , возгоняется в вакууме. Нитрат олова(IV) растворяется в четыреххлористом углероде без разложения. Известен комплексный нитрат $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{NO}_3)_6$ [680].

Перхлорат олова $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ может быть получен электролизом раствора AgClO_4 в ацетонитриле с анодом из олова. Растворитель отгоняют в вакууме [1350].

Ацетат олова $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ получают обработкой окиси олова SnO ледяной уксусной кислотой и очищают возгонкой под вакуумом; рекомендован в качестве наиболее чистого, устойчивого и хорошо растворимого соединения олова(II), пригодного для изготовления первичного аналитического стандарта (например, в периметрии) [862].

Известен тетраацетат олова $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (т. пл. 253°C), а также $\text{Sn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$, разлагающийся при температуре выше 300°C .

Щавелевая кислота осаждает из нейтрального или слабокислого раствора двухвалентного олова белый осадок SnC_2O_4 , растворимый при избытке осадителя.

Четырехвалентное олово также образует оксалатные комплексы в водном растворе [551, 852], что часто используют для его маскировки. При исследовании УФ-спектров поглощения водных растворов SnCl_4 , содержащих HCl и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, обнаружены комплексы состава $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ [852].

Фосфаты и некоторые другие соли

Фосфаты олова нерастворимы в воде, осаждаются фосфорной кислотой и фосфатами щелочных металлов из слабокислых растворов солей олова(II). Известны соединения $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnHPO_4 и $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [383]. Фосфаты олова(II) растворяются в кислотах и щелочах.

С пиррофосфорной кислотой $\text{Sn}(\text{II})$ образует осадок состава $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и комплекс, находящийся в растворе в виде $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$, константа нестойкости которого имеет величину порядка 10^{-14} .

Полифосфаты олова(II), полученные осаждением двухвалентного олова полифосфатом натрия, обладают ионообменными и восстановительными свойствами. Недостатком этих соединений как ионообменников является относительно малая химическая стойкость [72].

Фосфат олова(IV) выпадает в осадок не только в слабоазотно-кислой среде, но и при кислотности раствора $\sim 1,2N$. Осадок растворяется при нагревании в $6N \text{HCl}$. Фосфат олова(IV) обладает катионообменными свойствами [1013]. Он может быть получен растворением олова в 40%-ной HNO_3 в присутствии ионов PO_4^{3-} . Обменная емкость полученного препарата возрастает при увеличении концентрации ионов PO_4^{3-} в реакционной смеси и достигает величины $1,1 \text{ мг-экв/г}$, почти не зависящей от валентности и радиуса поглощаемых ионов. Ионообменными свойствами обладают также молибдат [1294], арсенат [1293, 1473], антимонат [1291] и селенит олова(IV) [1292], а также ферроцианид олова(II) [1295].

Двух- и четырехвалентное олово образуют также множество комплексных соединений с различными кислород-, азот-, серу- и селенсодержащими органическими реагентами: 5-хлор-7-иод-8-оксихинолином $[\text{Sn}(\text{II})]$ образует желтый осадок при $\text{pH } 2-5$, 2-аминонафталин-(1-азо-1)-бензол-2-карбоновой кислотой (краснобурый осадок при $\text{pH } 5,4-9,3$) [104]; дибензфуран-2-сульфокислотой (это соединение используют для качественного микрокристаллоскопического определения олова и ряда других катионов) [871]; этилендиаминтетрауксусной кислотой [1108, 1109, 1395] и другими органическими реагентами [80, 197, 430, 433, 532, 589, 651, 951, 1001, 1024, 1093, 1359].

Двухвалентное олово образует тройные комплексы в системе: органическое основание (хинолин, пирамидон, антипирин, диантипирилметан), SCN^- -ион, экстрагируемые хлороформом [37].

Четырехкомпонентные комплексы Sn(IV) с триоксифлуоронами, антипирином и анионами минеральных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , ClO_4^-) состава 1:1:2:1 экстрагируются хлороформом и некоторыми другими органическими растворителями [613].

Комплексообразование олова с оксикислотами часто используют для маскирования олова при определении других элементов в его присутствии [148, 410, 425, 1422]. Из раствора с концентрацией 0,01 *г-ион* Sn(IV)/л в присутствии 0,2М яблочной кислоты не осаждаются основные соли или гидроокись олова в широком диапазоне pH. Начало осаждения 8-оксихинолината олова 0,02М раствором 8-оксихинолина из этого раствора сдвигается с pH 1,5 (в отсутствие яблочной кислоты) до 10,1 [461].

Лимонная и винная кислоты образуют хорошо растворимые комплексы с двухвалентным оловом состава 1:1 и 1:2 [1396]. Для комплексов с лимонной кислотой при $\mu=0,1$ значения логарифмов констант устойчивости равны $\lg \beta_1 = 7,37$ и $\lg \beta_2 = 12,8$. В случае винной кислоты $\lg \beta_1 = 5,2$ и $\lg \beta_2 = 9,91$. В присутствии Fe(III) или Cu(II) отмечено образование комплексов Sn:Fe(Cu): лимонная кислота состава 1:1:1. С лимонной кислотой Sn(II) при $\text{pH} < 7$ образует комплекс $[\text{SnC}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$, а при $\text{pH} \geq 7 \div 11$ происходит разрушение комплекса и осаждаются $[\text{Sn}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^{2-}$. В щелочной среде комплексообразование между Sn(II) и лимонной кислотой отсутствует [547].

Применение различных органических реагентов в качественном и количественном анализе олова см. ниже в соответствующих разделах.

Органические соединения [122, 199]

Олово легко образует ковалентные связи с углеродом. При этом оно, как правило, находится в четырехвалентном состоянии и сохраняет способность присоединять различные неорганические адденды.

Органические соединения формально двухвалентного олова обычно склонны к полимеризации и содержат связи Sn—C или Sn—Sn.

Глава II

КАЧЕСТВЕННОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ОЛОВА

В классическом систематическом ходе качественного анализа олово относят к IV аналитической группе катионов совместно с Hg(II), Cu(II), Bi(III), Cd, Pd(II), Tl(III), As(III) и As(V), Sb(III) и Sb(V), Ge, Au(III), Re(IV), Ir(IV), Pt(IV), V(V), W(VI) и Mo(VI) [287]. Сульфиды этих катионов (после отделения от Ag, Pb, Hg(I), Cu(I), Au(I), Tl(I) и Pt(II) осаждением последних в виде трудно-растворимых хлоридов хлористоводородной кислотой) выделяют в осадок из кислого раствора ($\text{pH} \leq 0,5$) групповым реактивом — H_2S . При этом в растворе остаются катионы I, II и III аналитических групп. Последующей обработкой полисульфидом аммония осадка, содержащего сульфиды катионов IV группы, их делят на две подгруппы: первая — Hg(II), Cu(II), Bi(III), Cd, Pd(II) и Tl(III) (сульфиды нерастворимы в полисульфиде аммония) и вторая, в которую, кроме Sn(II) и Sn(IV), входят As(III) и As(V), Sb(III) и Sb(V), Ge, Au(III), Re(IV), Ir(IV), Pt(IV), V(V), W(VI) и Mo(VI) [сульфиды которых растворимы в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$].

Сульфиды Ag, Pb, Hg(I), Cu(I), Au(I) и Tl(I) нерастворимы в полисульфиде аммония. Отделение олова (совместно с другими катионами второй подгруппы IV группы) возможно после осаждения сероводородом (в среде HCl) сульфидов упомянутых катионов и катионов IV аналитической группы, с последующим растворением катионов второй подгруппы в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. В этом случае подгруппу мышьяка (к которой принадлежит олово) выделяют в самостоятельную аналитическую группу [287].

Иногда двухвалентное олово относят к подгруппе меди IV аналитической группы вследствие нерастворимости сульфида олова(II) в сульфиде натрия.

Элементы As, Sb и Sn(IV), сульфиды которых растворяются в сульфиде натрия с образованием тиосолей, выделяют в отдельную V аналитическую группу [68].

Из раствора тиосолей олово и другие элементы подгруппы мышьяка осаждают в виде сульфидов подкислением соляной кислотой. Мышьяк отделяют при кипячении осадка сульфидов с конц. HCl (As_2S_5 при этом не растворяется). Для разделения олова и сурьмы в полученный раствор вводят железные стружки, осаждающие

сурьму и восстанавливающие Sn(IV) до Sn(II). После отделения осадка двухвалентное олово определяют в фильтрате по реакции с HgCl_2 . В присутствии олова образуется белый шелковистый осадок Hg_2Cl_2 , темнеющий при наличии избытка Sn(II) вследствие образования металлической ртути.

Для разделения катионов IV и V аналитических групп предложен метод, основанный на растворимости сульфидов Pb, Cd, Bi, Sb(III), Sn(II) и Sn(IV) и нерастворимости сульфидов Hg(II), As и Cu(II) в HCl (1 : 2). При этом не применяют подисульфид аммония. Осадок сульфидов кипятят в HCl (1 : 2) и отфильтровывают сульфиды Hg(II), As и Cu(II). Фильтрат обрабатывают раствором H_2SO_4 , отделяют PbSO_4 и обнаруживают олово после восстановления алюминием по реакции с HgCl_2 [714].

Предложен также ряд «бессероводородных» схем качественного анализа, при котором, хотя и не применяют газообразный сероводород, все же для обнаружения олова используют образование сульфидов и тиосолей [427, 1161, 1429, 1431, 1432].

Иная группа «бессероводородных» методов обнаружения олова основана на разделении катионов на главные группы без использования осаждения сульфидов [264, 427, 516, 1281].

Эффективными для отделения олова при его обнаружении в сложных смесях являются экстракционные [788, 970] и хроматографические [144, 309, 970] методы.

При экстракционно-хроматографическом обнаружении Sn(IV) дифенилкарбазидом в присутствии 39 катионов в 0,5 мл раствора проводят следующие операции.

В анализируемый раствор вводят конц. HCl до концентрации 7M, отделяют осадок, содержащий Ag, Hg(I), Pb, W(VI) и Tl(I); экстрагируют смесь изобутилметилкетона с амилпептатом (2 : 1) (олово не экстрагируется). Вводят в водный слой 5—6 капель 7M NH_4SCN . Экстрагируют диэтиловым эфиром (олово переходит в экстракт) и разделяют Pd(II), Pt(IV), Co, Zn и Sn(IV), содержащиеся в экстракте, методом круговой тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 (R_f для Sn(IV) — 0,67; Co — 0,85; Pt — 0,90; Zn — 0,93; Pd — 0,95). Развитие хроматограммы завершается за 2 мин. Кольцо олова обнаруживают с помощью дифенилкарбазида (фиолетовое окрашивание). Чувствительность метода 0,3 мкг Sn [970].

Для обнаружения $2 \cdot 10^{-8}$ — $2 \cdot 10^{-10}$ г Sn(II) предложен люминесцентный (кристаллофосфорный) метод с *иодистым калием* [516, 517], который с растворами солей олова дает яркую желтую люминесценцию, возникающую после высушивания продуктов реакции, нанесенных на фильтровальную бумагу или неглазурованную фарфоровую пластинку, и облучения УФ-светом [516, 517].

Каплю испытуемого раствора (объем 0,001 мл) наносят на фильтровальную бумагу с помощью капилляра, затем в центр влажного пятна помещают капилляр с раствором КJ. Последнему дают стечь таким образом, чтобы он покрыл всю прежнюю каплю. Каплю на бумаге подсушивают и облучают УФ-светом. При

появлении слабых следов люминесценции бумагу еще подсушивают, после чего свечение усиливается (слишком сильное нагревание вредно). В присутствии значительных количеств олова в центре пятна появляется интенсивная желтая люминесценция, обрамленная кольцом иода, окрашенного в красный цвет. Если же олова мало, то наблюдается, хотя и отчетливая, но размытая по красному полю люминесценция. Если наносить сначала KJ, а затем испытуемый раствор, то получается светящееся кольцо, как правило, с темным центром.

Реакции мешают Hg(I) и Tl(I), а также частично Ag и Cu(I), образующие аналогичные кристаллофосфоры. Кроме того, Hg(II), Sb(III), Bi(III), As(III), Ag, Pb, Fe(III) и Cu(II) гасят люминесценцию; Zn, Co, Ni, Ge, Zr, Ga, In, Ti, Cd, Mn, W, Mo и Fe(II) не мешают открытию олова. Предельные отношения Sn(II) (0,002 мкг) к мешающим элементам, при обнаружении олова в 0,001 мл, следующие: 1 : 100 000 [Me = Sb(III), Bi]; 1 : 30 000 (Me = Ag); 1 : 10 000 [Me = As(III), Pb]; 1 : 1000 [Me = Fe(III), Cu(II)].

В присутствии ионов Hg(I) и Hg(II) наносят маленькую каплю раствора KJ, затем каплю испытуемого раствора и снова каплю KJ до полного растворения иодидов ртути. Образующееся комплексное соединение $K_2[HgJ_4]$ не мешает открытию олова.

Обнаружение олова с *диметилглиоксимом* проводят в присутствии 1000-кратных количеств NH_4^+ , K, Na; 500-кратных Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Mn(II), Cr(III), Ni, Pb, Cu(II), Cd, Fe(III); 50-кратных Hg(I) и Hg(II), Bi, Sb(III) и Sb(V) и 20-кратных количеств Nb, As(V), Mo(VI), W(VI), In и Ge по образованию тройного комплекса Sn—Fe(II) — диметилглиоксим [366].

1—3 мл исследуемого раствора подкисляют HCl до кислой реакции, прибавляют ~0,2—0,3 г железных опилок и нагревают до появления пузырьков H_2 ; приливают 1 мл раствора диметилглиоксимата натрия (10 г диметилглиоксима растворяют в 100 мл 2N NaOH и разбавляют водой до 1 л), 0,5—1 мл 20%-ного раствора NaOH, 3 мл *n*-бутанола, вводят по каплям HCl (1 : 1) до pH 1 и взбалтывают. При наличии в растворе олова спиртовый слой окрашивается в красный цвет. Если в анализируемом растворе концентрация кобальта превышает концентрацию Fe (II), исследуемый раствор кипятят с железными опилками 0,5—1 мин., затем прибавляют несколько кристалликов $FeCl_2$ или $FeSO_4$, чтобы концентрация железа в растворе превысила концентрацию кобальта, и далее проводят реакцию, как описано выше. Открываемый минимум 2 мкг Sn, предельное разбавление $1:5 \cdot 10^5$.

Хорошие результаты при обнаружении олова в одной капле раствора могут быть получены по методу кольцевой воздушной бани Вейсса [1483]¹, представляющей собой цилиндрический золоченый медный блок² высотой 35 мм и диаметром 22 мм, снабженный электронагревательной спиралью. Над этой баней разме-

¹ Этот метод используют также для количественных определений [1192].

² Предложен также стеклянный вариант кольцевой бани [797].

щают кружок из фильтровальной бумаги. $1,5 \cdot 10^{-3}$ мл анализируемого раствора наносят на центр кружка и упаривают досуха. Полученное центральное пятно обрабатывают различными реагентами и вымывают из него растворимые вещества, помещая в центр пятна пипетку с соответствующим растворителем. При этом растворимые вещества мигрируют с растворителем от центра к периферии бумажного диска, где образуют кольцевые зоны вследствие испарения растворителя под воздействием тепла бани.

При обнаружении олова в капле раствора, содержащего Pb, Bi, Cd, Sb, Fe, Co, Ni, Cr, Zn, Al и Ti (общее содержание растворенных веществ 35 мкг), центральное пятно обрабатывают газообразными реагентами (H_2S , Br_2 , NH_3) и вымывают растворимые вещества раствором полисульфида аммония [1484]. При этом идентификация всех указанных выше ионов может быть проведена за ~ 1 час. Обнаружение олова методом кольцевой бани описано также в работах [610, 683, 1041]. При анализе смеси, содержащей Cu, Ag, Bi, Hg, Cd, Zn, Ni, Co, Al, Fe, Pb, Sn, Sb, As, Cr, Mn, Ba, Sr, Ca и Mg, в качестве групповых реагентов нашли применение *8-оксихинолин* и *диэтилдитиокарбаминат натрия* [792]. При этом применяют ряд бумажных дисков, перенося растворимые вещества из центрального пятна одного диска на другой, располагаемый под первым.

Перед применением метода кольцевой бани при анализе сложных смесей рекомендовано проводить экстракционное разделение ионов на группы [1164]. Затем было предложено разделение ионов сложной смеси комбинацией жидкостной экстракции и метода кольцевой бани [924]. Это позволило разделить 20 катионов на 8 кольцевых зон, каждая из которых содержит не более 4 катионов. Реагент *антрахинон-1-азо-4-диметиланилин* применяют для обнаружения олова в присутствии Hg, Cu, Fe, Ag, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Al, Cr, Zn, Ni, Co, Mn, Ca, Ba, Sr и Mg. Это определение может быть выполнено, как описано ниже.

Раствор смеси металлов наносят в виде пятна в центр диска из фильтровальной бумаги и высушивают над кольцевой баней при $105^\circ C$. После высушивания диск помещают на второй диск из фильтровальной бумаги, обрабатывают 1 каплей $1N HNO_3$ и промывают 10 раз 20%-ным раствором ацетилаcetона в $CHCl_3$. При этом Sn(IV), совместно с Hg(II), Cu(II) и Fe(III), перемещается в кольцевую зону на втором диске. Для обнаружения олова в кольцевой зоне на втором диске последний разрезают на четыре сектора, один из которых обрабатывают этанольным раствором антрахинон-1-азо-4-диметиланилина, образующего в присутствии 2—10 мкг Sn сине-фиолетовую окраску. Три остальных сектора используют для обнаружения Hg, Cu и Fe. Анализ мешают PO_4^{3-} , F^- и $C_2O_4^{2-}$.

Микроскоп Брумберга позволяет открывать 0,08 мкг Sn(II) в виде $Sn(OH)_2$ и Sn(IV) — в форме SnS_2 [374]. Первой реакции мешает железо, которое предварительно отделяют избытком щелочи.

Т а б л и ц а 4
Качественные реакции олова

Реактив	Наблюдаемый эффект	Открываемый минимум, мкг	Предельное разбавление	Литература
Двухвалентное олово				
H ₂ S (в присутствии 2N HCl)	Осадок бурого цвета	10	1:8·10 ⁵	[68, 253]
K ₂ C ₂ O ₄ + +(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ или H ₂ C ₂ O ₄ , HgCl ₂	Белый осадок	0,1 (M)	1:1·10 ⁴ (M)	[516]
Фосфорномолибденовая кислота	Белый осадок, чернеющий в присутствии избытка Sn(II) Раствор синего цвета	0,6 0,03— 0,001 (M)	1:8·10 ⁴ 1:1,67·10 ⁶	[253, 975, 1048] [516, 772]
NaOH, NH ₄ OH	Ярко-красный осадок в УФ-свете	0,08 (M)	1:6,25·10 ⁵ (M)	[516]
Кверцетин	Желто-зеленое пятно при дневном и зеленое в УФ-свете; после опрыскивания NH ₄ OH желто-оранжевое и оранжевое соответственно	2,5	(B)	[1481]
Хлорид трифенилтетразолия	Раствор красного цвета	—	1:1,7·10 ³	[9]
Мышьяковолибденовая кислота	Раствор от синего до светло-голубого цвета	0,4	1:1,25·10 ⁵	[446]
Галлоцианин	Раствор зеленого цвета	—	1:2·10 ⁵ ; 1:1·10 ⁷ (B)	[1329]
Нитрозо-Р-соль NH ₄ -соль 6-нитро-2-нафтиламин-8-сульфокислоты	Обесцвечивание раствора Голубая флуоресценция в УФ-свете	— 1	1:2·10 ⁵ 1:2·10 ⁴	[1101] [665, 666]
Продукт окисления о-аминофенола	Зеленый или почти бесцветный раствор Зелено-синее окрашивание эфирного или этилацетатного экстракта	10 1 (Э)	1:1·10 ⁵ 1:1·10 ⁶ (Э)	[1327]
Дифенилкарбазон	Бледно-синее кольцо, красно-коричневое на внешнем крае Фиолетовый осадок	0,06 (B) 5—6 мг	1:5·10 ⁶ (B) 1:1·10 ³	[1476]
Четырехвалентное олово				
RbCl	Прозрачные блестящие октаэдрические кристаллы	0,1—0,2	1:5·10 ³	[516, 931, 1258]

Таблица 4 (окончание)

Реактив	Наблюдаемый эффект	Открываемый минимум, мг	Предельное разбавление	Литература
Метилловый фиолетовый + NH_4SCN	Раствор или осадок темно-фиолетового цвета	0,5	$1:2 \cdot 10^6$	[443]
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$	Бесцветные кристаллы октаэдрической формы	0,5 (М)	$1:2 \cdot 10^4$ (М)	[275]
N-Бензоилфенилгидроксиламин	Белый осадок	—	$1:3,3 \cdot 10^4$	[681]

Примечание. Б — реакция на бумаге; М — микрохимический вариант; Э — экстракция.

Реакции Sn(II) и Sn(IV) с различными реагентами, используемыми в качественном анализе, и их краткая характеристика приведены в табл. 4.

В сложных полиметаллических флюоритных рудах олово может быть обнаружено в полевых условиях методом растирания порошков [204, 413] с помощью диметилглиоксима и цинка, играющего роль восстановителя.

Дитиолат цинка (комплекс цинка с толуол-3,4-дитиолом) также используют для испытания оловянных руд в полевых условиях [807].

Несколько миллиграммов оловянной руды, измельченной до 30—80 меш (в ударной ступке), нагревают с 1 гранулой (~0,1 г) NaOH и 1 каплей воды в течение 30 сек., слегка охлаждают и добавляют 3—5 капель воды. Подкисляют 2N HCl, добавляют дитиолат цинка и нагревают. В присутствии в образце касситерита образуется красный осадок. Реакции мешает сурьма, которая образует желтый осадок, плавящийся при нагревании.

При испытании станнина, содержащего много сурьмы и мало олова, положительные результаты могут быть получены при обработке руды по методике:

1—5 мг измельченной оловянной руды помещают в пробирку и прибавляют 5 капель конц. HCl и нагревают, если отсутствуют признаки реакции, добавляют KClO_3 . Содержимое пробирки нагревают до прекращения выделения газа, встряхивают 10—15 сек., осторожно кипятят 5—10 сек., дают осадку осесть. В другую пробирку отбирают 3 капли жидкости, добавляют 5 капель воды, 3—5 капель дихлорэтана и цинковую пыль до нейтрализации кислоты (прекращение выделения водорода). Далее добавляют 3 капли конц. HCl, нагревают, хорошо встряхивают, прибавляют несколько капель воды и затем дитиолат цинка. Осадок красного цвета указывает на присутствие олова.

С касситеритом эта реакция менее отчетлива.

Для обнаружения олова в металлах и сплавах может быть использован бесстружковый метод [538, 1374].

Олово в латунях (кроме высокоалюминиевых и кремнистых) обнаруживают после обработки поверхности сплава *смесью (1 : 1) концентрированных азотной и соляной кислот* по образованию белого осадка β -оловянной кислоты. Ход анализа следующий.

Обрабатывают очищенный участок поверхности сплава каплей смеси (1 : 1) конц. HNO_3 и конц. HCl . В присутствии $\sim 0,3\%$ Sn через 5—10 мин. появляется серое пятно, иногда окруженное слабозаметным белым кольцом. Образование через 1—2 мин. белого осадка β -оловянной кислоты при обработке поверхности сплава каплей конц. HNO_3 указывает на то, что испытуемый объект — оловянистый сплав (оловянистая бронза, высокооловянистая латунь), содержащий более $1,5\%$ Sn [358].

Какотелин используют для обнаружения Sn(II) методом электропереноса при качественном анализе сплавов цветных металлов [550].

Полоску фильтровальной бумаги смачивают $0,01$ — $0,02$ N CH_3COOH , устанавливают электроды на расстоянии ~ 5 — 7 см, наносят на полоску у анода 1—2 капли исследуемого раствора, у катода — раствор какотелина и включают ток. Через 3,5 мин. на середине полоски бумаги между электродами образуется окрашенная в фиолетовый цвет полоса. Открываемый минимум (при 135 в и $0,8$ — 1 а) $0,3$ мкг Sn.

При определении примеси олова в алюминии ход анализа следующий.

Тщательно очищенный участок поверхности анализируемого металла покрывают бумагой Ватман № 50, пропитанной 5—10%-ным раствором CH_3COOH . Поверх бумаги под небольшим давлением помещают пластинку из нержавеющей стали или металлического алюминия. Анализируемый металл подключают к гальваническому элементу (6 в) — используют в качестве анода, а стальную или алюминиевую пластинку — в качестве катода. Через 30—60 сек. на бумаге обнаруживают олово с помощью какотелина [984].

Микроаналитическое обнаружение олова возможно по его отрицательному каталитическому действию на некоторые окислительно-восстановительные реакции органических соединений [733].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Гравиметрические методы

Гравиметрические методы определения олова, широко распространенные в прошлом, в настоящее время находят лишь ограниченное использование и отражают общую тенденцию вытеснения гравиметрических методов современными физико-химическими и физическими методами анализа. Все же в ряде случаев, будучи менее чувствительными и более трудоемкими, гравиметрические методы оказываются наиболее точными [1256].

Наиболее распространенный вариант использования гравиметрических методов анализа при определении олова — осаждение β -оловянной кислоты, гидроокиси, сульфида или некоторых органических соединений олова с последующим прокаливанием осадка и превращением его в SnO_2 . При определении олова в летучих оловоорганических соединениях пары их, смешанные с кислородом, сжигают и улавливают образующуюся SnO_2 [751].

В некоторых случаях при анализе в качестве весовой формы используют: $\text{SnS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1430], SnSe_2 [1434], $(\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{SnCl}_2$ [963] и $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON})_2\text{SnCl}_2$ [1331].

При электроосаждении олова весовой формой является металлическое олово.

Осаждение в виде β -оловянной кислоты. При растворении металлов и сплавов, содержащих олово, в азотной кислоте образуется β -оловянная кислота. Она практически нерастворима в азотной кислоте, но растворяется (пептизируется) в других кислотах, особенно в соляной [35]. Поэтому количественное осаждение β -оловянной кислоты возможно только в том случае, когда раствор не содержит другие кислоты, кроме HNO_3 . Легкость, с которой H_2SnO_3 образует коллоидные растворы, обуславливает применение при фильтровании плотных фильтров (синяя лента), мацерированной бумаги и раствора азотной кислоты или азотнокислого аммония при промывании осадка.

Для количественного выделения β -оловянной кислоты медленно упаривают азотнокислый раствор при 80—90°C до малого объема [288] или досуха на водяной бане [62].

Осадок β -оловянной кислоты обычно захватывает из раствора значительное количество примесей. Наиболее часто в осадке присутствуют примеси P, Sb, Fe, Cu. Поэтому при определении содержания олова в виде SnO_2 необходимо учитывать влияние этих примесей. Методика определения должна включать прокаливание образца, взвешивание SnO_2 с примесями, удаление олова в виде летучего галогенидного соединения (обычно нагревают с NH_4J) и повторное взвешивание. По разности в весе определяют содержание SnO_2 [768]. Так как при отгонке олова одновременно с ним удаляются сурьма и фосфор, их определяют специальными методами из отдельных навесок. Их содержание в навеске пересчитывают на Sb_2O_4 и P_2O_5 и вычитают из веса загрязненной SnO_2 [35, 267].

Если при отгонке галогенида олова возможно образование летучих галогенидных соединений других металлов, то кроме иодида аммония прибавляют немного серноокислого аммония. Так поступают, например, если в качестве примеси присутствует окись железа [35].

Известно, однако [625], что при содержании в образце латуни 1—2% Fe все (или почти все) олово не осаждается из азотнокислого раствора. При длительном нагревании или выпаривании почти досуха полученной сиропообразной жидкости полнота выделения олова не достигается, часть олова все же остается в растворе. Поэтому, если примерный состав латуни заранее не известен, лучше этим методом не пользоваться. Применение метода возможно при содержании железа в латуни не более 0,25%.

С появлением современных более производительных и точных методов определения олова описанный выше метод используют редко. Однако при отделении олова от других определяемых компонентов осаждение β -оловянной кислоты и гравиметрическое определение олова в виде SnO_2 бывает иногда целесообразно [35, 301, 438, 930, 1278, 1279, 1461].

Прямое осаждение гидроокиси олова аммиаком для последующего гравиметрического определения в виде SnO_2 применяется редко — только в тех случаях, когда олово определяют в чистом растворе его соли или после предварительного отделения олова от органических реагентов и от всех компонентов, которые выпадают в осадок вместе с оловом при осаждении аммиака [111].

Осаждение гидроокиси олова при добавлении NaOH ($\text{pH} \geq 1,5$) [926] может быть использовано для выделения олова из дистиллата после отгонки галогенидов олова(IV). Во избежание потерь олова при дальнейшем прокаливании осадка контролируют полноту удаления галогенид-ионов при промывании осадка.

При определении олова в медных сплавах используют в качестве маскирующего реагента *комплексон III* [715].

Навеску сплава (0,5—2 г) растворяют при нагревании в смеси 30 мл HCl (1 : 1) и 3—5 мл 40%-ной H₂O₂ и кипятят до ее разрушения, вводят в избытке комплексон III, 10 г NH₄NO₃, разбавляют до объема 100 мл и добавляют NH₄OH (1 : 1) до pH 8—9. Выпадает осадок гидрата двуокиси олова, который отфильтровывают через 18 час., промывают 1%-ным раствором NH₄NO₃ (нейтрализованным по метиловому красному), прокаливают и взвешивают. В фильтрате могут быть определены другие компоненты сплава. Фактор пересчета SnO₂ на олово равен 0,7862.

Мешают определению Be, U, Sb, Ti.

Для определения олова в металлическом олове предложен метод [1417], основанный на растворении образца в *ацетоновом растворе иода* в присутствии иодидов натрия или калия. Из образовавшегося раствора SnJ₄ олово осаждают гидролизом небольшим количеством воды. Осадок отфильтровывают и прокаливают до SnO₂. Примеси, обычно содержащиеся в олове, остаются в растворе.

Наиболее часто осаждение гидроокиси (или основных солей) олова при гравиметрическом методе определения является одной из операций отделения от ряда веществ, трудноотделимых при последующем осаждении сульфидов [62].

Осаждение в виде сульфида. При определении олова в объектах с высоким содержанием железа получил распространение метод выделения олова в виде сульфида с последующим прокаливанием последнего до SnO₂.

Для осаждения сульфида олова используют *сероводород* [15, 62, 111, 387, 570], *тиоацетамид* [765] и разрушение тиостанатов [62, 570, 1430].

Для получения плотного зернистого осадка сульфида олова(IV), легко переходящего в двуокись при светло-красном калении (~1000°C), рекомендуют [1105] проводить осаждение Sn(IV) *сероводородом* из сульфатного раствора (содержащего 5—15 мл H₂SO₄, 20—50 мл 20%-ного раствора хлорида аммония и немного бумажной массы в объеме 200—400 мл). Раствор насыщают сероводородом, дают осадку осесть, отфильтровывают и промывают осадок разбавленной (1 : 99) серной кислотой, содержащей сероводород.

Осаждение сульфида олова из раствора, полученного после ионообменного отделения олова, с помощью *тиоацетамида* [765] проводят следующим образом.

К раствору, содержащему 25—200 мг Sn и небольшое количество HF, прибавляют 5 мл конц. HCl, 3 г мочевины, 3 г борной кислоты и тиоацетамид (0,5 г на каждые 0,1—0,2 г Sn). Раствор разбавляют водой до 100 мл, нагревают 30 мин. при 60°C, осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором NH₄NO₃ и абс. этанолом. Прокаливают и взвешивают. Фактор пересчета SnO₂ на олово равен 0,7862.

Сульфид олова SnS₂ в качестве весовой формы осадка используют при разложении тиосолей олова.

Раствор, содержащий Sn(II) и HCl , сначала обрабатывают бромной водой, окисляя олово до Sn(IV) , затем нейтрализуют раствором аммиака до появления белого осадка гидроксида олова, которую растворяют в большом избытке $2N \text{Na}_2\text{S}$ (~15 мл на каждые 50 мг Sn). Образовавшуюся тиосульфидную соль олова разрушают избытком $2-3 N \text{CH}_3\text{COOH}$. Осадку дают отстояться 10 мин. и фильтруют через тарированный стеклянный тигель № 4. Промывают последовательно водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. (Желтый осадок при промывании переходит в бурый.) Затем продолжают отсасывание 15 мин., сушат в вакуум-эксикаторе 1 час и взвешивают. Состав осадка соответствует формуле $\text{SnSn}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Коэффициент пересчета на олово 0,5427 [1430].

Осаждение в виде селенида олова. В качестве весовой формы для определения олова предложено также использовать SnSe_2 [1434]. Отмечается, что образующийся осадок (в отличие от сульфида олова) хорошо фильтруется через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и может быть непосредственно взвешен после промывания его водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром и высушивания в вакуум-эксикаторе. Недостаток данного метода — возможность окисления H_2Se кислородом воздуха, вследствие чего возникает необходимость применения герметизированной аппаратуры.

Осаждение органическими реагентами

Для осаждения олова с последующим прокаливанием до SnO_2 при гравиметрическом определении используют различные органические соединения: *купферон*, *арсоновые кислоты*, *тионалид* [703].

Из $1,8-5N$ раствора серной или $0,6-2N$ соляной кислоты *купферон* (нитрозофенилгидроксиламин) осаждает, кроме Sn(IV) , также Fe(III) , Zr(IV) , Hf(IV) , Ti(IV) , Mo(VI) , W(VI) , V(V) , Pu(IV) , U(IV) , Ta(V) , Nb(V) , Ga(III) , Pd(III) , Sb(III) и Ce(IV) . Из слабых растворов осаждаются также In , Bi , Cu(II) и Th . В кислой среде не осаждаются *купфероном* и могут быть отделены от олова Al , Be , Mg , Zn , Co , Pb , As(III) , Sb(V) , Ni , Mn , U(VI) , P(V) и Cr(III) [153, 611].

При осаждении олова *купфероном* следует учитывать ряд обстоятельств. Осаждение проводят из кислых растворов на холоду при 2-7-кратном избытке реактива. *Купферон* в кислых растворах (особенно при нагревании) неустойчив и, разлагаясь частично, образует смолистые продукты, затрудняющие фильтрацию. Реагент добавляют до появления белого хлопьевидного осадка (от последней капли), исчезающего при перемешивании. Избыток реагента определяют по реакции с Fe(III) , образующим с избытком *купферона* коричневое окрашивание [611]. Раствор не должен содержать больших концентраций аммонийных солей (во избежание разбрызгивания во время высушивания и прокалывания осадка). В растворе должны отсутствовать галогенид-ионы, так как в присутствии их при прокалывании осадка двуокиси олова происходит частичное улетучивание олова; высушивают осадок очень медленно в течение 4-5 час. при $\sim 45^\circ\text{C}$. Тигель с осадком

помещают в холодный муфель и постепенно доводят температуру до 1000°C [1187].

Для флокуляции осадка купфероната олова, особенно когда проводят осаждение из сильно разбавленного раствора, прибавляют на каждые 100 мл раствора 1 мл 1%-ного раствора желатина и несколько капель 2%-ного раствора таннина [611].

Представляет интерес тот факт, что Sn(IV) может быть осаждено купфероном из раствора, содержащего фтор- и борат-ионы [912, 1072, 1267]. Этот метод позволяет отделять олово от Cu, Pb, As(III) и Sb(III), которые осаждают сероводородом в присутствии HF [1167].

Осаждение олова проводят купфероном из дистиллата, полученного при отгонке галогенидов Sn(IV) [111]. Перед осаждением дистиллат разбавляют так, чтобы объем введенных кислот в нем не превышал 5—10%.

Арсеновые кислоты с общей формулой $R-AsO(OH)_2$, образующие малорастворимые соединения с Sn(IV), также часто используют при гравиметрическом определении олова. В работе [1073] было предложено применять для осаждения *фениларсоновую кислоту*. Использование фениларсоновой кислоты и ее производных для количественного определения олова рассмотрено в [10, 292, 294, 527]. Было установлено [294], что замещение атома водорода на нитрогруппу в *m*- или *p*-положениях в ароматическом кольце фениларсоновой кислоты не приводит к повышению избирательности реагента по отношению к олову (все эти производные осаждают также Zr, Hf, Nb, Ta). Когда же замещение проводят в *o*-положение, полученное нитропроизводное фениларсоновой кислоты в среде соляной и винной кислот осаждает только олово.

При осаждении фениларсоната олова(IV) из 0,6N HCl происходит отделение олова от As(III), Sb(III), Cu, Pb, Zn, Fe(III), Ni, Al и Cd, остающихся в растворе. Совместно с оловом осаждаются Th и Zr [611, 1073].

8-Оксихинолин количественно осаждают Sn(IV) из 0,2N HCl [963] в виде желто-зеленого осадка состава $SnCl_2(C_9H_4NO)_2$. Концентрация соляной кислоты должна быть установлена точно, так как при больших или меньших концентрациях кислоты не достигается количественное осаждение 8-оксихинолината олова (см. также [727]). Для гравиметрического определения Sn(IV) поступают следующим образом.

К анализируемому раствору, содержащему олово в 0,2N HCl, добавляют равный объем 2%-го раствора 8-оксихинолина в 0,2N HCl. Смесь выдерживают 1,5—2 час. при 70—90°C и фильтруют через стеклянный пористый фильтр. Осадок промывают 3N HCl, высушивают при 110—120°C и взвешивают. 2—10 мг Sn определяют этим методом с ошибкой $\leq 1,5\%$.

Анализу мешают Mo, Bi, Sb, нитрат-, фосфат- и тартрат-ионы.

N-Бензоилфенилгидроксиламин количественно осаждают олово из растворов $SnCl_4$, содержащих 1—8% конц. HCl, и является

удобным реагентом для гравиметрического определения олова в обоих валентных состояниях. При этом образуется устойчивое соединение состава $(C_{13}H_{11}O_2N_2) SnCl_2$ (т. пл. $171^\circ C$), которое является весовой формой для олова. Фактор пересчета на олово равен 0,1927. Осадок можно также прокалить до SnO_2 [1331].

К 200 мл раствора $SnCl_4$ приливают 10 мл конц. HCl . Затем прибавляют по каплям при перемешивании на каждые 10 мг Sn 5 мл 1%-ного раствора реагента в этиловом спирте и избыток в объеме 8 мл. Смесь охлаждают в ледяной бане до $0^\circ C$ и выдерживают 3 часа, осадок отфильтровывают, промывают несколькими миллилитрами ледяной воды и высушивают при $110^\circ C$. Осадок взвешивают и пересчитывают на олово.

Определению олова этим методом не мешают Cu , Pb и Zn .

Электрогравиметрические методы

Электрогравиметрический метод при контролируемом токе

Одним из важнейших гравиметрических методов определения олова является метод электролитического осаждения металлического олова на сетчатом платиновом электроде [250, 635]. При электрогравиметрическом определении олова рекомендуют предварительно электролитически покрывать платиновые электроды (катоды) защитными покрытиями, так как олово легко образует сплавы с платиной. Изучена также возможность замены платиновых катодов никромовыми или никелированными платиновыми катодами [41].

Осаждение олова проводят из растворов различного состава. Блестящий, очень хорошо пристающий к поверхности омедненного платинового электрода осадок металлического олова может быть получен из раствора, содержащего щавелевокислый аммоний и щавелевую кислоту [62, 808, 980].

Раствор электролита готовят следующим образом.

В кислый раствор соли двух- или четырехвалентного олова добавляют аммиак до появления исчезающей слабой муты, прибавляют 3,6 г $(NH_4)_2C_2O_4$ и столько же $H_2C_2O_4$ (на каждые 0,1 г Sn), раствор нагревают до кипения. Объем раствора, содержащий 0,1 г Sn, должен равняться 100 мл. Если в исходном растворе олово содержится в виде тиосоли, сначала количественно осаждают SnS_2 при подкислении раствора CH_3COOH и удаляют H_2S при кипячении. К отфильтрованному сернистому олову приливают нагретый до кипения раствор электролита (100 мл на каждую 0,1 г Sn) и переводят олово в раствор.

Этот электролит не годится для электролиза с перемешиванием при большой силе тока, так как при этом происходит быстрое разложение щавелевой кислоты и выделяется β -оловянная кислота [578]. Разложение щавелевой кислоты имеет место и при относи-

тельно слабых токах, поэтому к раствору электролита время от времени прибавляют немного щавелевой или разбавленной серной кислоты (1 : 1). Образующийся в последнем случае сернистый аммоний благоприятствует выделению олова [980]. При осаждении олова из горячих растворов электроды промывают, не прерывая тока.

Электролиз 0,3 г Sn проводят без перемешивания электролита при обычной температуре в течение 8—10 час. (сила тока 0,2—0,6 а) или без перемешивания электролита при 60—65°C в течение 4—4,5 час. (сила тока 1,0—1,5 а).

Хорошие результаты могут быть получены при осаждении олова из растворов щавелевокислых солей, не содержащих солей аммония и хлорид-ионов. Если олово находится в виде тиосоли в растворах с неизвестным содержанием щелочи, то раствор для электролиза готовят следующим образом.

Подкисляют раствор CH_3COOH , удаляют при кипячении H_2S , вводят 10 г КОН (на каждые 0,1 г Sn). При этом выпавшее в осадок сернистое олово снова переходит в раствор, прибавляют H_2O_2 до полного обесцвечивания раствора, разлагают избыток H_2O_2 кипячением раствора, затем охлаждают и прибавляют при сильном перемешивании ~ 15 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Если раствор содержит соли аммония или хлориды, олово переводят в тиостаннат, осаждают уксусной кислотой в виде сернистого олова, отфильтровывают, промывают осадок и растворяют его в КОН. Затем приливают H_2O_2 и далее поступают, как указано выше. Влажный осадок фосфорнокислого олова таким же образом растворяют в КОН и затем прибавляют щавелевую кислоту. Олово осаждают из объема электролита ~ 150 мл без перемешивания при 60—70°C в течение 3—6 час., силе тока 1,5—2 а (для 0,2—0,5 г Sn) или с перемешиванием при комнатной температуре в течение 2—2,5 час., силе тока 2—2,5 а (для 0,5—0,9 г Sn).

На результаты анализа не влияет присутствие в растворе солей азотной, уксусной, фосфорной и винной кислот. Олово выделяют количественно в очень чистом виде, вследствие чего получают весьма точные результаты. Этот метод был применен для определения олова в электролитическом олове с содержанием чистого металла свыше 99% [1356].

Электролитическое осаждение олова может быть выполнено также из растворов, содержащих щавелевую и соляную кислоты [62, 905]; соляную кислоту и соли аммония [211]; сульфат аммония, оксалат натрия и солянокислый гидроксилламин [257] и солянокислый гидразин [1122].

При изучении условий электролитического осаждения олова установлено, что скорость осаждения увеличивается при высоких температурах, низких концентрациях кислоты, добавках восстановителей, большой поверхности катода и малых объемах электролита [890].

В настоящее время более широкое распространение приобретает электрогравиметрический метод при контролируемом потенциале, имеющий ряд существенных преимуществ по сравнению с описанным выше вариантом, называемым электролизом при контролируемом токе. При проведении электроосаждения по этому методу задается определенный потенциал катода по отношению к введённому в электролизер электроду сравнения (например, каломельному или хлорсеребряному) путем регулирования тока в цепи катода и вспомогательного (обычно платинового) электрода, являющегося анодом. Применяя потенциостат — прибор, поддерживающий постоянный катодный потенциал, независимый от колебаний силы тока и изменений анодного потенциала, можно при заданных условиях достичь наибольшей возможной скорости осаждения и к тому же избежать возникновения побочных реакций на катоде. При этом, поскольку выделение водорода исключено, металл осаждается гладким компактным слоем, что особенно ценно при электрогравиметрических определениях.

Разработана методика электрогравиметрического определения Cu , Bi , Pb и Sn с использованием метода электролиза при контролируемом потенциале [1125].

Осаждение олова проводят из солянокислой среды в присутствии солянокислого гидроксилamina, который предупреждает действие хлора на платиновый анод [611]. Концентрация HCl в растворе должна быть в пределах 0,9—1,2*N*. На каждые 100 *мл* раствора прибавляют 1 г солянокислого гидроксилamina. Начинают электролиз при 70°C, через 5 мин. температуру снижают до 20°C.

Для электроосаждения равномерных плотных осадков олова используют оксалатно-цитратные растворы при pH 2,5 [526]. Проводят электролиз при 20°C и потенциале катода $-0,85$ в или в присутствии цитрата калия при pH 12,5 и 65—70°C при потенциале катода $-1,88$ в. В обоих случаях электролит перемешивают.

Метод внутреннего электролиза

Для гравиметрического определения широко применяется метод внутреннего электролиза, при котором осаждение происходит не за счет подведения к электродам ячейки тока извне, а за счет э. д. с. самой ячейки — в результате замыкания цепи при непосредственном соединении катода и анода. В качестве анода, переходящего в раствор по мере осаждения олова на катоде, используют цинк или алюминий.

Известны три варианта метода внутреннего электролиза:

1) анодное и катодное пространства ячейки для электролиза разделены диафрагмой таким образом, что в катодном простран-

ве находится анализируемый раствор, а в анодном — какой-либо подходящий электролит [846];

2) электроды непосредственно погружены в анализируемый раствор [334];

3) электроды погружены в анализируемый раствор, однако анод покрыт тонкой коллодиевой пленкой [603, 604].

Метод внутреннего электролиза обладает рядом преимуществ по сравнению с методом электроосаждения током, приложенным извне. Отпадает необходимость в использовании источника постоянного тока. При соответствующем подборе анода и электролитной среды достигают четкого разделения металлов без использования сложных приборов. Отсутствуют помехи осаждению определяемого металла со стороны ионов, способных окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде из-за отсутствия окислительного процесса у анода. Возможно выделение очень малых количеств элементов.

При использовании бездиафрагменного метода внутреннего электролиза отпадает необходимость в перемешивании раствора. Однако такой вариант метода применим лишь к растворам с низким содержанием осаждаемого элемента. Метод внутреннего электролиза с анодом, покрытым тонкой коллодиевой пленкой, являющийся промежуточным между методом внутреннего электролиза с разделенными катодным и анодным приэлектродными пространствами и методом без диафрагмы, был применен для определения олова [603, 604].

Определение олова в типографском металле методом внутреннего электролиза с циркулирующим анолитом и алюминиевым анодом см. [1015]. Описание аппаратуры и метода определения олова приведено в [927].

Титриметрические методы

При титриметрическом определении олова с визуальным (индикаторным) обнаружением точки эквивалентности обычно используют изменение валентности олова или образование им малодиссоциированных соединений.

Окислительно-восстановительное титрование

Эта группа методов использует реакции окисления-восстановления и основывается, как правило, на предварительном восстановлении Sn(IV) до Sn(II), а затем — на оттитровывании последнего различными окислителями. В ряде случаев раствор окислителя прибавляют в избытке, затем определяют избыток окислителя титрованием соответствующим восстановителем.

Таким образом, первой важной операцией при титриметрическом определении олова, с использованием изменения его валентности, является восстановление всего содержащегося в растворе

олова до двухвалентного. Поскольку Sn(II) довольно легко окисляется кислородом воздуха, необходимо предусматривать защиту растворов от воздействия кислорода воздуха с момента окончания восстановления до конца титрования (при прямом титровании окислителями).

В качестве восстановителей Sn(IV) в аналитической практике нашли применение Al, Zn, Fe, Ni, Sb и Pb, смесь Pb + Zn, сплав Ni—Fe, а также фосфорноватистая кислота или ее натриевая (кальциевая) соль [54, 55, 63, 220, 265, 445, 570, 783, 786, 891, 978, 1390, 1396]. До двухвалентного состояния олово может быть также восстановлено амальгамами [265].

Сравнение различных металлов с точки зрения использования их в качестве восстановителей Sn(IV) показало, что наиболее подходящим для этой цели является никель, восстанавливающее действие которого практически прекращается при охлаждении раствора [888]. Поэтому удаление избытка этого металла не является обязательным. Аналогично ведет себя и свинец. Однако применение свинца имеет некоторое преимущество по сравнению с никелем, так как, переходя в раствор, он не окрашивает последний. При восстановлении Sn(IV) свинцом рекомендуют соблюдать следующие условия: концентрация соляной кислоты в растворе должна быть 2—4*N*; объем раствора 150 мл; площадь поверхности свинца 40—60 см². Восстановление 74—150 мг Sn при температуре кипения раствора должно продолжаться 15—20 мин. [270].

Весьма удобным восстановителем олова является гипофосфит натрия (кальция). При определенной кислотности раствора (10—12% HCl по объему) мышьяк и медь не восстанавливаются этим реагентом до металлов (значительное количество дисперсных осадков которых частично реагирует с иодом при последующем иодометрическом определении олова), а переходят в As(III) и Cu(I), не мешающие иодометрическому определению, если их концентрация не слишком высока [570]. В качестве катализатора при восстановлении олова гипофосфитом натрия используют каломель. Подобно никелю и свинцу, гипофосфит натрия восстанавливает олово при нагревании, а на холоду после разбавления раствора его избыток не окисляется иодом и, следовательно, не мешает иодометрическому титрованию. При этом достигается значительно более высокая скорость анализа, чем при использовании в качестве восстановителя свинца.

Предотвращение окисления олова кислородом воздуха в течение всего времени, от окончания восстановления до завершения титрования окислителем, достигается созданием и поддержанием защитной газовой атмосферы. Для этого над раствором пропускают ток CO₂ или колбы с раствором закрывают пробками, снабженными затворами различных конструкций, содержащими раствор NaHCO₃ [35, 611, 1022].

В качестве окислителей для титрования растворов Sn(II) наиболее часто используют растворы иода, иодата и бромата калия.

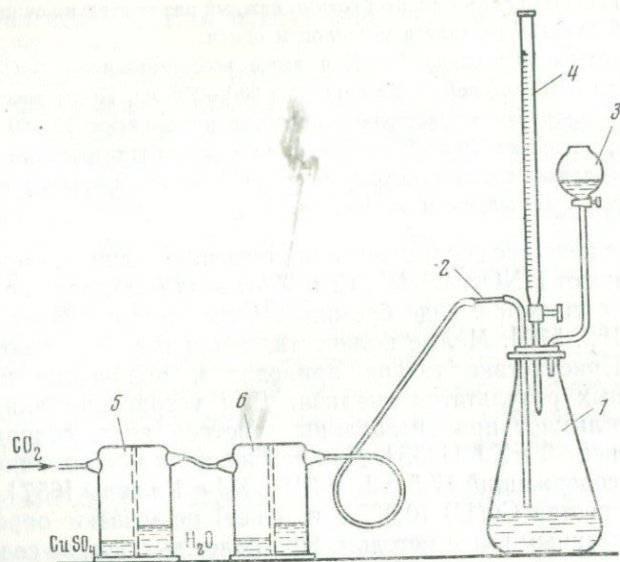


Рис. 1. Установка для восстановления олова

Иодометрический метод. Относительно невысокий окислительный потенциал системы $J_2 + 2e = 2J^-$ ($E_0 = 0,5355$ в) делает иодометрический метод определения олова более селективным, чем методы с применением более сильных окислителей [315]. Двухвалентное олово, являясь сильным восстановителем, количественно окисляется в кислом растворе иодом до четырехвалентного состояния. Иодометрический метод определения олова используют для анализа объектов с содержанием олова от тысячных долей до $\sim 100\%$. Помехи при определении олова со стороны других металлов в известной мере зависят от того, какой восстановитель был использован для перевода олова в двухвалентное состояние. Подробно о иодометрическом методе см. в [265].

При восстановлении олова свинцом анализ ведут следующим образом [570].

100—120 мл анализируемого раствора [20—50 мг Sn(IV)], содержащего 30% HCl (по объему), вводят в колбу 1 прибора для восстановления (см. рис. 1), опускают в колбу 5—6 свинцовых полосок (ширина 7—8 мм, длина 50 мм, толщина 2—3 мм), нагревают до слабого кипения и кипятят 40—45 мин. при открытом кране капельной воронки 3 и непрерывном токе CO_2 (отверстие в пробке для бюретки 4 закрыто стеклянной палочкой). Не прерывая подачи CO_2 , раствор охлаждают до комнатной температуры, вводят через капельную воронку несколько миллилитров 0,5%-ного раствора крахмала и раствор КЖ (0,5 г КЖ в 5—6 мл воды). Затем вынимают из пробки стеклянную палочку, вставляют в отверстие кончик бюретки и титруют раствором иода. Перед повторным приме-

нением свинцовых полосок их необходимо каждый раз тщательно очищать тонкой наждачной бумагой от налета металлов и окиси.

При содержании олова 1—2% и выше восстановление Sn(IV) свинцом можно вести в конической колбе емкостью 200—250 мл. После восстановления Fe(III) (обесцвечивание раствора) кипячение продолжают 15—20 мин. Присутствие в растворе до 150 мг Pb не влияет на результаты титрования олова. При серийных анализах вместо пропускания тока CO₂ можно закрывать колбы пробками с предохранительными клапанами.

Если в качестве восстановителя применяют свинец, определению олова мешают HNO₃, W, Mo, Cr и V (от этих металлов олово можно отделить отгонкой в виде бромида). Отделение олова от вольфрама см. [182, 570]. Малые количества мышьяка не мешают определению. Присутствие титана приводит к получению несколько завышенных результатов анализа. Для устранения влияния титана используют при титровании раствор иода, содержащий в 1 л не менее 90 г KJ [1455]. Для той же цели можно использовать раствор, содержащий 17,5 г J₂ и 318 г KJ в 1 л воды [657]. Небольшие количества Cu(II) (0,005 г и менее) не мешают определению олова описанным выше методом. При более высоком ее содержании проводят отделение олова соосаждением с Fe(OH)₃. Медь удерживают в растворе в виде аммиаката [512, 570]. Сурьма и медь могут быть также отделены от олова цементацией на металлическом железе.

Использование гипофосфита натрия (кальция) для восстановления олова позволяет проводить определение олова в присутствии до 20 мг Cu и 40 мг As [570].

100—120 мл анализируемого раствора, содержащего 10—12% HCl (по объему), помещают в коническую колбу емкостью 400 мл, прибавляют 20—30 мг каломели и 2—3 г гипофосфита натрия. Раствор слабо нагревают до обесцвечивания, затем до кипения. Колбу закрывают пробкой с затвором, в который наливают раствор NaHCO₃ и кипятят 8 мин. Охлаждают, снимают затвор, прибавляют ~1 г KJ, 3—5 мл раствора крахмала и титруют стандартным раствором иода до устойчивой слабо-фиолетовой окраски.

Для восстановления олова применяют также 30%-ный раствор H₃PO₂ [1494—1496].

При растворении некоторых сплавов в кислотах в атмосфере CO₂ и в отсутствие окислителей олово переходит в раствор в виде Sn(II) и может быть оттитровано иодом сразу же после растворения навески [1210].

Двухвалентное олово определяют методом обратного титрования после введения в анализируемый раствор избытка стандартного раствора иода [1143]. Титрование избытка иода при этом обычно ведут раствором тиосульфата натрия.

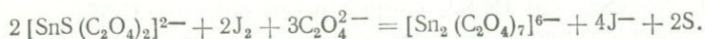
Вместо тиосульфата натрия для титрования избытка J₂ применяют раствор аскорбиновой кислоты, стабилизированный добав-

кой комплексона III, в присутствии индикатора вариаминового синего [883].

Предложен метод для определения металлического олова, при котором растворение металла проводят в 4*N* HCl в присутствии избытка стандартного раствора иода [690]. По окончании растворения металла избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала (индикатор).

Возможно косвенное определение Sn(II) с использованием соли Cu(II) (берут избыток) в присутствии NaBr. Олово восстанавливает медь до одновалентного состояния. Избыток Cu(II) оттитровывают раствором тиосульфата натрия при использовании в качестве индикатора крахмала в присутствии следов иодида калия [885].

Представляет интерес косвенный иодометрический метод определения олова, основанный на образовании четырехвалентным оловом тройного комплекса с оксалат- и сульфид-ионами состава $[\text{SnS}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Этот комплекс взаимодействует с иодом по реакции



Следовательно, эквивалентный вес олова в этой реакции равен половине его атомного веса. При наличии в анализируемом образце металлов, осаждаемых сероводородом, их отделяют либо в ходе анализа, либо предварительно [265, 1490, 1500].

При сравнении иодометрического и броматометрического методов определения олова было показано, что наиболее точным является косвенное иодометрическое определение [957].

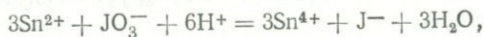
Иодатометрический метод [265, 292, 312, 590, 601, 891, 1305, 1513].

Если титрование иодатом калия проводят в сильнокислых растворах (3–9*M* HCl), реакция между SnCl₂ и KJO₃ может быть представлена уравнением



из которого следует, что в этой реакции эквивалентный вес иодата калия равен четверти его молекулярного веса. При этом следует учитывать, что крахмал не может быть использован в качестве индикатора при высоких концентрациях HCl.

Поскольку Sn(II) является сильным восстановителем, титрование иодатом калия можно проводить при пониженной кислотности по реакции



используя в качестве индикатора крахмал, поскольку после точки эквивалентности избыточный иодат калия реагирует с ионами иода, образуя J₂.

Для титрования Sn(II) предложены также иодно-цианидный [740] и иодатометрический микрообъемный методы [802]. Иодатометрический метод используют при определении олова в орга-

нических соединениях после их минерализации [1305] и при анализе руд [955].

Броматометрический метод [917, 1326, 1424, 1459, 1463]. Конечную точку титрования устанавливают по первому появлению свободного брома или с помощью индикаторов, в качестве которых используют крахмал (в присутствии ионов J^-) [507, 717, 893, 1230], капри-голубой [1459], родамин В [944], бензопурпурин 4В или бензопурпурин В [464], тиазины [1326], 4-окси-*N,N*-диметил-4-аминоазобензол [1165]; при титровании в $2N$ HCl используют оксазоны [1328].

Концентрацию кислоты при броматометрическом определении олова поддерживают в пределах $0,4-0,6N$ H_2SO_4 [1205]; $0,5-1,2N$ H_2SO_4 [944]; $1,4N$ H_2SO_4 [2]; $1,15N$ HCl [464] и $2N$ HCl [1328].

Броматометрический метод определения олова применяют при анализе сплавов олова и сурьмы [717, 1230], медных [765], $Sn-Sm$ [1256], $Ni-Sn-Cd$ [866], свинца и его сплавов [507].

Определение олова методом обратного титрования избытка бромата калия проводят иодометрическим методом [893].

Изучено броматометрическое определение олова после его осаждения в виде *p*-оксибензиларсоната или *p*-окси-*m*-нитрофениларсоната олова. Последний реагент имеет преимущества по сравнению с первым [448].

К анализируемому раствору (содержащему ~ 1 мг Sn в 1 мл и 1% -ному по HCl) прибавляют несколько капель H_2O_2 и нагревают в течение 10 мин. По охлаждению прибавляют трехкратный избыток 5% -ного водного раствора *p*-окси-*m*-нитрофениларсоната натрия и через 1 час осадок отфильтровывают, промывают на фильтре $5-6$ раз водой или $2-3$ раза $1N$ HCl . Промытый осадок вместе с фильтром переносят в широкогорлую колбу, добавляют 25 мл $2N$ HCl и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка (30 мин.). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют $2N$ HCl до метки. Для определения берут $20-25$ мл раствора, помещают в колбу с притертой пробкой емкостью $200-250$ мл, прибавляют HCl с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты в растворе была $1-2N$, затем прибавляют $0,5$ г KBr , избыток $0,1N$ раствора $KBrO_3$ и оставляют на 15 мин. при частом взбалтывании. При этом *p*-окси-*m*-нитрофениларсоновая кислота переходит в дибромпроизводное (эквивалент *p*-окси-*m*-нитрофениларсоната олова равен $1/8$ моля). По окончании реакции бромирования прибавляют $0,1N$ раствор As_2O_3 , избыток которого оттитровывают $0,1N$ раствором $KBrO_3$, применяя в качестве индикатора индигокармин.

При использовании данного метода отпадает необходимость в восстановлении олова до двухвалентного состояния и при осаждении из кислого раствора происходит отделение от многих элементов (Cu , Zn , Pb). Этот метод используют для определения олова в присутствии ряда часто сопутствующих ему металлов.

Кроме перечисленных выше, для титрования растворов $Sn(II)$

используют ряд других окислителей: раствор Fe(III), избыток которого может быть оттитрован солью V(II) [63, 1186], раствором аскорбиновой кислоты в присутствии KSCN (индикатор) [1420] или раствором CrSO₄ в присутствии индикатора нейтрального красного или феносафранина [1436]; раствор Co(III) в ледяной уксусной кислоте [1184]; сульфат марганца(III) [1378]; раствор надбензойной кислоты в хлороформе [1377]; KMnO₄ [884]; JCl₃ [1376]; K₃Fe(CN)₆ [1194]; Ce(SO₄)₂ [515, 1478] (иногда прибавляют сначала избыток раствора Fe(III) и образовавшееся Fe(II) титруют раствором Ce(SO₄)₂ [860]); арил- и диарилтиосемикарбазидинаты меди [284]; K₂Cr₂O₇ [1424]; ванадат натрия или аммония [1287, 1424]; NaNO₂ [1382]; H₂O₂ [1472]; хлорамин В [1249]; дихлорамин Т [1202]; N-бромсукцинамид [684, 705]; KJO₄ [96, 1379, 1380]; N-хлорбензамид [1383]; галлоцианин [1329]. Однако эти реагенты находят в настоящее время лишь ограниченное применение.

Комплексонометрический метод

Наиболее широко применяется в последние годы комплексонометрический метод определения олова [1067, 1223, 1511]. Как двух-, так и четырехвалентное олово образует комплексы с *комплексом III* состава 1 : 1 [328, 1395, 1397]. Кажущаяся константа образования комплексоната олова(II) равна 10^{22.11} [1395], а комплексоната олова(IV) — 10^{25.5} [328], из чего следует, что прочность комплекса Sn(IV) с этилендиаминтетрауксусной кислотой примерно такая же, как и прочность комплексонатов железа(III) и ванадия(III). Комплексонат олова(IV) гидролизуеться при pH ~6 [328].

Комплексонометрические методы определения олова могут быть подразделены на четыре группы:

1) методы прямого титрования растворов, содержащих Sn(II) или Sn(IV), комплексом III в присутствии соответствующих индикаторов;

2) методы обратного титрования избытка комплексона III (после связывания всего олова в комплекс) растворами солей ряда металлов;

3) методы вытеснительного комплексонометрического титрования, при которых к растворам солей олова прибавляют растворы комплексонатов металлов, менее прочных (в данных условиях), чем комплексонат олова. При этом Sn(IV) взаимодействует с комплексом III, вытесняя из комплекса эквивалентное количество ионов металла, которое и оттитровывают раствором комплексона III;

4) методы, использующие разрушение комплексоната олова реагентами, образующими (в данных условиях) соединения с оловом более прочные, чем этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Освобождающийся при этом комплексон III, эквивалент-

ный содержанию олова в анализируемом образце, оттитровывают раствором соли подходящего металла.

Прямое титрование Sn(II) комплексоном III проводят при pH 5,5—6 (пиридин-ацетатный буфер) в присутствии *метилтимолового синего*, используемого в качестве металлохромного индикатора [149].

При титровании Sn(IV) (pH 3) в раствор вводят NaCl для предотвращения гидролиза. Металлохромный индикатор *нафтилазоксин S* [7-(6-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота]. В конце титрования для более резкого перехода окраски индикатора прибавляют 1—2 капли 0,05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [908].

При прямом комплексонометрическом титровании Sn(IV) в качестве металлохромных индикаторов могут быть использованы также *ксиленоловый оранжевый* и *1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)*. В присутствии ксиленового оранжевого титрование проводят при pH 1,8, предварительно вводят в анализируемый и холостой растворы одинаковое количество 0,01N раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. При такой кислотности определению олова не мешает свинец. Он не образует комплекс с комплексоном III. Индий не мешает определению, если его содержание в анализируемом растворе не превышает 0,5 мг [636].

Если титрование проводят при pH 2 в присутствии ПАН, в раствор вводят винную кислоту и известное количество соли висмута или комплексоната меди. Определению не мешают Ni, Pb, Zn, Cd, Mn и Ag. Мешают определению Fe(III), Bi, In, Sb(III), Zr и другие элементы, реагирующие с ЭДТА в сильнокислой среде [637].

Описанные выше методы прямого комплексонометрического титрования Sn(IV) являются, в сущности, вариантом вытеснительного титрования, когда вытесняемый ион [Bi(III) или Cu(II)] прибавлен в недостатке по отношению к определяемому иону [Sn(IV)] [636, 637]. См. также [908].

Метод обратного титрования. Наиболее распространенным методом комплексонометрического определения олова является метод обратного титрования. При выполнении анализа этим методом раствор комплексона III вводят (в избытке) в кислый анализируемый раствор. Затем устанавливают более высокий pH, при котором оттитровывают избыток комплексона III раствором того или иного металла в присутствии подходящего металлохромного индикатора. При осторожном повышении pH связанное в комплекс Sn(IV) не гидролизует, что позволяет проводить обратное титрование при наиболее благоприятном значении pH (для используемых при этом методе металла и металлохромного индикатора).

При обратном комплексонометрическом титровании олова в качестве металлохромных индикаторов обычно применяют *ксиленоловый оранжевый* или *пирокатехиновый фиолетовый* [161, 163, 269, 1081]. Избыток комплексона III оттитровывают растворами солей Zn, Pb, Bi или Th. Первые два титранта используют,

если титрование проводят при рН 5—6 [389, 615]. Титрование солями висмута и тория осуществляют обычно при рН 2—4 [14, 92, 424, 576, 910, 999, 1066, 1440]. Так как комплексопат олова(IV) достаточно прочен и устойчив в кислых растворах, титрование при низких рН обеспечивает большую селективность.

При определении олова в оловоорганических соединениях, не содержащих элементов, мешающих комплексометрическому определению олова, обратное титрование избытка комплексона III проводят раствором соли цинка в присутствии индикатора пирокатехинового фиолетового при рН 5,8—6,0 и температуре 80—85°C [923].

Определению олова этим методом мешают Bi, As(III) и As(V), Sb(III), W(VI), Mo(VI), V(V), Fe(III), Ti, Al, Mn(II), Cr(III), Zr, PO_4^{3-} , F⁻, тартрат-, цитрат- и оксалат-ионы. Совместно с оловом титруются Pb, Cu, Cd, Zn, Ni и Co. Однако олово может быть определено в присутствии последних элементов, если параллельно вести анализ двух аликвотных частей анализируемого раствора по следующей методике [1026].

К первой аликвотной части раствора прибавляют избыток 0,05 M раствора комплексона III, 2 мл ледяной CH_3COOH и несколько капель 0,01%-ного водного раствора метанилового желтого или тимолового синего, нейтрализуют раствором NH_4OH (1 : 1) до изменения окраски индикатора, прибавляют 10 мл 3 M CH_3COONa , разбавляют до 100 мл, нагревают до 70—80°C, прибавляют 5 капель 0,1%-ного водного раствора пирокатехинового фиолетового и титруют 0,05 M раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ до появления синей окраски. К другой порции раствора прибавляют 5 мл 0,5 M раствора триэтанолamina, 2—3 мл аммиачного буферного раствора (рН 10) и титруют раствором комплексона III в присутствии эриохрома черного Т (индикатор). В этих условиях Sn(IV) образует прочный комплекс с триэтанолaminом и не титруется. По разности результатов двух титрований вычисляют содержание олова.

Этим методом можно проводить быстрое определение олова в некоторых сурьмяных сплавах, так как присутствие Sb(V) определению не мешает.

При обратном титровании избытка комплексона III раствором соли металла в присутствии ксиленолового оранжевого при рН 5—6 маскирование больших количеств меди может быть достигнуто введением в раствор тиомочевинны [584, 585]. Для маскирования меди тиомочевину применяют также, когда титрование проводят при рН 2 раствором соли тория. Железо маскируют аскорбиновой кислотой [1066].

В качестве металлохромных индикаторов при определении Sn(IV) методом обратного комплексометрического титрования используют *нафтилазоксин S* (титрант — раствор нитрата меди или цинка, рН 3) [908], *пиридилазонафтол* (титрант — раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, рН 3—5) [328], *сульфосалициловую кислоту* (титрант — раствор FeCl_3 , рН 2,5) [638]. По данным [1257] ошибку компле-

ксометрического определения олова можно снизить почти вдвое (по сравнению с титрованием в присутствии пирокатехинового фиолетового), если в качестве металлохромного индикатора при рН 3—5 использовать 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол, 1-(2-тиазолилазо)-4-метоксифенол и 2-(1,2,3-триазолил-2-азо)-4-метоксифенол или при рН 4—5 2-(1,2,3,4-тетразолил-2-азо)-4-метоксифенол при титровании раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Избыток комплексона можно оттитровать также при рН 1,5—2 раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии ионов иода, образующих в точке эквивалентности окрашенный комплекс с ионами $\text{Bi}(\text{III})$ [162].

Люминесцентный метод установления точки эквивалентности используют при титровании раствором CuSO_4 (рН 4,5) в присутствии флуорексона [1395] и раствором соли галлия (рН 2,3—2,8) в присутствии морина [497].

Для обнаружения конечной точки титрования предложена реакция между тироном и перборатом натрия, катализируемая ионами $\text{Co}(\text{II})$ [1487]. Раствор соли кобальта при этом служит титрантом. Связанный в комплексонат кобальт теряет способность катализировать эту реакцию. Ввиду нестехиометричности каталитической (индикаторной) реакции конечная точка титрования может быть найдена с гораздо большей точностью, чем в случае обычных титрований.

После связывания олова с прибавленным в избытке 0,02 M раствором комплексона (в качестве комплексона может быть использован комплексон III или *транс*-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота) и осторожной нейтрализации раствора прибавляют 0,4 г NaHCO_3 , 1 мл 0,5%-ного раствора тирона и 1 мл 1%-ного раствора пербората натрия, разбавляют водой до 50 мл и титруют избыток комплексона 0,02 M раствором CoCl_2 до появления отчетливого золотисто-желтого окрашивания.

Повышение селективности ксмометрического определения $\text{Sn}(\text{IV})$ достигают путем связывания олова в комплексонат в кислой среде и оттитровывая избыток комплексона раствором подходящего окислителя (например, $\text{Ce}(\text{IV})$ в 1,0—1,2N кислоте) [421].

При выполнении обратных ксмометрических титрований следует учитывать, что конечной точке титрования должен соответствовать момент начала изменения окраски металлохромного индикатора, в то время как при прямом ксмометрическом титровании точке эквивалентности соответствует момент прекращения изменения окраски. Если при обратном ксмометрическом индикаторном титровании принимать за точку эквивалентности момент прекращения изменения окраски металлохромного индикатора, то результаты анализа будут получаться несколько заниженными и это занижение будет тем большим, чем большее количество индикатора было прибавлено к анализируе-

мому раствору. Такова, вероятно, причина расхождений результатов анализов, обнаруженных в [248, 249].

Метод вытеснительной комплексонометрии с использованием комплексоната церия был применен для определения металлов, значение логарифмов констант устойчивости комплексонов которых превышает 19 [1517]. К таким металлам принадлежит и олово в двух- и четырехвалентном состояниях.

К раствору, содержащему 45 мг Sn(IV) и 6—30 мг-экв кислоты (предупреждающей гидролиз и ускоряющей реакцию), добавляют ~0,5 г NaCe·ЭДТА·8H₂O, перемешивают 2 мин., вводят ксиленоловый оранжевый, нейтрализуют пиридином до pH 5,1—6,1 (лучше 5,6±0,25) и титруют вытесненный Ce(III) 0,05 M раствором комплексона III. Ошибка определения не превышает 0,20 отн. %.

Метод вытеснительного комплексонометрического титрования предложен для определения олова в электролите ПОС-60, содержащем свинец, олово, борфтористоводородную и борную кислоты [455].

При определении олова в присутствии хрома мешающее влияние последнего устраняют маскированием его с помощью глицерина [1092].

В анализируемый солянокислый раствор (~0,5 M по HCl), содержащий ~10 мг Sn(IV) и ~15 мг Cr(III), добавляют 10—30 мл глицерина, 2 мл 0,1 M раствора комплексоната цинка, разбавляют до ~100 мл, вводят 50—100 мг ксиленолового оранжевого и твердый уротропин до возникновения красно-фиолетовой окраски (pH 5—6), после чего титруют раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в желто-зеленую. Ошибка определения олова ≤1%.

Методы, использующие разрушение комплексоната олова реагентами, образующими в данных условиях более прочные, чем ЭДТА, соединения с оловом, обладают наибольшей избирательностью по сравнению с другими комплексонометрическими методами. Они являются комбинацией методов обратного титрования и маскирования определяемого элемента. При этом анализируют не две аликвотные части раствора, маскируя в одной из них определяемый элемент (олово) и находя его количество по разности двух титрований, а оттитровывают в одном и том же растворе сначала избыток введенного комплексона (объем раствора, пошедший на это титрование, так же как и количество первоначально введенного в избытке комплексона III, не фиксируется), а затем, избирательно связав олово в более прочный комплекс, точно оттитровывают освободившийся при этом комплексон.

К 25 мл анализируемого раствора прибавляют 0,01 M комплексон III в избытке, нагревают до кипения, разбавляют водой до 50 мл, охлаждают, прибавляют CH₃COONH₄ до pH 5, вводят 1 каплю ферри-ферроцианидного раствора (20 мл 10%-ного раствора K₃Fe(CN)₆ и 5 мл 1%-ного раствора

$K_4Fe(CN)_6$ разбавляют до 100 мл водой) и 5 капель раствора 3,3'-диметилнафтидина (0,3 г реактива растворяют в 100 мл ледяной уксусной кислоты), титруют 0,01 М раствором $(CH_3COO)_2Zn$, прибавляют 5 г твердого NH_4F , нагревают до кипения, охлаждают, и освободившийся комплексон III оттитровывают 0,01 М раствором $(CH_3COO)_2Zn$. Количество титранта, израсходованное на последнее титрование, эквивалентно содержанию олова в анализируемом растворе.

Мешают определению алюминий и титан [1066].

Особое внимание следует уделять реакции нейтрализации анализируемого раствора, так как может выделиться гидроокись олова(IV), трудно растворимая в растворе комплексона III даже при нагревании [456].

Комплексоно-фторидное определение олова обычно проводят при pH 4—6, используя в качестве титранта раствор $Pb(NO_3)_2$, металлохромный индикатор — ксиленоловый оранжевый [349, 417, 1236]. В качестве индикатора при подобных титрованиях применяют также моонитрозохромотроповую кислоту [831].

Вместо фторид-ионов для разрушения комплексоната олова применяют молочную кислоту. Титрование проводят при pH 5—5,5 в присутствии ксиленолового оранжевого, титрант — раствор азотнокислого цинка или свинца. Определению мешают Fe(III), Al и La [609, 793].

Для разрушения комплексоната олова(IV) также применяют пирогаллол (pH 5,5) [646].

Избирательное разрушение комплексоната олова(IV) в присутствии Cu, Cd, Ni, Co, Pb и Zn может быть достигнуто подщелачиванием раствора и кипячением его. Титрование освободившегося при этом комплексона проводят после установления pH 5—6 [23].

Предложен также ряд других титриметрических методов определения олова. Для титрования Sn(II) используют раствор *какотелина* [474]. В точке эквивалентности наблюдается переход окраски раствора из фиолетовой в бурую.

Попытка проводить ацидиметрическое титрование олова хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты не увенчалась успехом. Ацетат олова не диссоциирует в ледяной уксусной кислоте [782].

Двухвалентное олово в виде бромида или иодида, растворенное в пиридине, диметилформамиде, *n*-бутиламине или морфолине, может быть оттитровано соответствующими растворами CH_3OK , CH_3ONa или $(C_4H_9)_4NOH$ в присутствии индикатора бромтимолового синего [1029].

В хлористом тиониле $SnCl_4$ титруют пиридином в присутствии индикатора кристаллического фиолетового или малахитового зеленого. При этом 1М $SnCl_4$ реагирует с двумя молями основания [918].

Фотометрическое титрование

Описанные выше индикаторные способы титрования олова предусматривают визуальный контроль за процессом анализа. Переход от визуального титрования к фотометрическому позволяет автоматизировать анализ, повысить его точность и увеличить производительность труда. Хорошие результаты метод фотометрического титрования дает при комплексонометрическом анализе. Применение фотометрического титрования имеет особенно большое преимущество по сравнению с визуальным в том случае, когда в конце титрования раствор имеет тот или иной оттенок, отличный от оттенка раствора сравнения. При этом визуальное определение точки эквивалентности становится затруднительным. Фотометрическое титрование, как правило, позволяет преодолеть указанное затруднение.

Фотометрическое титрование обычно может быть осуществлено при использовании тех же индикаторов, что и визуальное. Фотометрическому титрованию олова посвящена, в частности, работа [1147].

Термометрическое титрование

Для обнаружения точки эквивалентности при титриметрическом определении олова используют тепловой эффект реакции при титровании раствора соли олова раствором NaF [847]. Результаты, полученные для олова, по точности менее удовлетворительны, чем при определении тем же методом Fe , Al , Cu и Pb .

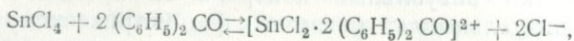
Метод обратного титрования избытка этилендиамина тетрауксусной или диаминоциклогексанта тетрауксусной кислот раствором MnCl_2 применяют в варианте определения Sn(II) . Этот метод использует каталитическую реакцию разложения H_2O_2 свободными ионами марганца, по началу которой и определяют точку эквивалентности [1485].

10 мл анализируемого раствора помещают в сосуд Дьюара, приливают 1,5 мл воды, 0,5 мл 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 0,1 мл 5%-ной H_2O_2 , сосуд закрывают, включают мешалку и усилитель с самописцем, регистрирующим температуру раствора [1486]. Стандартный раствор MnCl_2 вводят с постоянной скоростью в пределах 27—112 мкл/мин (в каждом отдельном опыте должна быть строго постоянной). Точка эквивалентности характеризуется резким изломом кривой титрования (в координатах: объем титранта — температура), что делает излишней линейную экстраполяцию для ее нахождения. Ошибка определения не превышает 2%, но для сильно разбавленных растворов она может достигать ~15%.

Экспрессное определение содержания олова в сплавах **термометрическим методом**, с отсчетом результатов в процентах, осуществлено в [1335]. Метод предусматривает измерение изменения температуры до и после прибавления реагента к анализируемому раствору при прямом определении содержания олова.

Кондуктометрическое титрование

Титрование SnCl_4 , растворенного в хлористом тиониле, бензофеноном основано на реакции



приводящей к увеличению электропроводности раствора [918].

Высокочастотное титрование

Метод позволяет определять конец реакции осаждения Sn(II) и Sn(IV) купфером [710]. Титрование ведут 0,15M раствором купферона в интервале pH 2,75—3,16 при определении Sn(II) и pH 2,72—3,0 при определении Sn(IV) . Полученные результаты соответствуют теоретическим.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрический метод обнаружения точки эквивалентности достаточно часто используют в аналитической химии олова.

Наибольшее число методов потенциометрического титрования олова используют реакцию окисления Sn(II) с переводом его в Sn(IV) . При этом в качестве окислителей обычно применяют те же реагенты, что и при индикаторном (визуальном) оксидиметрическом титровании олова.

При титровании Sn(II) окислителями в качестве индикаторного электрода обычно применяют платиновый, а электрода сравнения — насыщенный каломельный. Титрование проводят в атмосфере углекислого газа или азота. Применяют растворы, предварительно освобожденные от кислорода.

В качестве титрантов-окислителей для потенциометрического титрования Sn(II) используют J_2 (титруют в среде формамида) [1250]; KJO_3 [900, 1144]; KJO_4 (титруют в присутствии 4—6N HCl) [1381]; JCl (титрование проводят при концентрации HCl не выше 0,1N или в щелочной среде) [605, 801]; JCl_3 (в виде 0,05M раствора в HCl) [1376]; KBrO_3 (в варианте осциллографического хронопотенциометрического метода обнаружения конечной точки титрования) [513, 514]; $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ (титруют в сильноокислой среде [689] или в 2—3N NaOH при 50—55°C в варианте обратного титрования избытка окислителя арсенитом натрия в присутствии OsO_4 , играющего роль катализатора [1400]; NaClO_2 (в присутствии KJ) [1106]; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в варианте прямого [1250] или косвенного [810] [после введения избытка Fe(III)] титрования; NaNO_2 (в присутствии KJ, титрование проводят в среде ацетатного буферного раствора при pH 2,8—4,5) [1382]; $\text{Ce(SO}_4)_2$ (в присутствии 1N HCl) [1413]; $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_4$ [704]; $\text{Mn(SO}_4)_3$ [этот реагент эффективнее и дешевле, чем $\text{Ce(SO}_4)_2$] [1148]; $\text{Co(CH}_3\text{COO)}_3$ (титрование проводят в присутствии HCl [1185] или в среде формамида) [1250]; дихлорамин Т (N,N-дихлор-*n*-толуолсульфонамид)

в безводной уксусной кислоте [1202]; тионол (7-оксифентиазон-2) — титруют в среде HCl (1 : 1) при 60—65°C и тионолин (7-аминофен-тиазон-2) [473, 1330]; раствор надбензойной кислоты в хлорофор-ме в присутствии KJ (катализатор) [1377].

Метод потенциометрии нашел применение при комплексонометри-ческом определении олова. Потенциометрический вариант компле-ксоно-фторидного метода определения олова используют при авто-матическом титровании [815]. Обратное титрование избытка комп-лексона III проводят стандартным раствором ацетата свинца. Индикаторным электродом является ртутный электрод. После раз-рушения комплексоната олова ионами фтора выделившийся комп-лексон III также титруют автоматически стандартным раствором соли свинца с тем же индикаторным электродом.

При комплексонометрическом некомпенсационном потенцио-метрическом титровании олова с парой электродов Pt—W избы-ток комплексона III оттитровывают раствором Pb(NO₃)₂. Ин-тересно отметить, что использование электродной пары платины — каломельный электрод не дало положительных результатов. Этот факт свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае инди-каторным электродом является вольфрамовый электрод [82].

В полярных органических растворителях (пиридин, диметил-формаид, диметилсульфоксид) олово ведет себя как сильная кис-лота. Это обстоятельство использовано при потенциометрическом титровании олова. В качестве титранта применяют растворы CH₃ONa, CH₃OK или четвертичных аммониевых оснований в орга-нических растворителях. Индикаторный электрод — стеклянный или сурьмяный [289, 1029, 1082].

Амперометрическое титрование

При амперометрическом титровании двухвалентного олова обы-чно используют те же окислители, что при визуальном и потенцио-метрическом оксидиметрическом титрованиях. Применяют защит-ную атмосферу (CO₂, N₂).

Иодометрическое титрование может быть осуществлено различ-ными способами. При использовании вращающегося платинового микроэлектрода и насыщенного каломельного вспомогательного электрода устанавливают потенциал индикаторного электрода рав-ным $-0,2$ в. Если в качестве вспомогательного электрода исполь-зуют ртуть-иодидный электрод, то титрование проводят без нало-жения внешней э. д. с. При таких условиях двухвалентное олово не окисляется на индикаторном электроде. Конец титрования уста-навливают по току восстановления избыточного окислителя [13, 543].

2—5 мл анализируемого раствора помещают в сосуд для титрования, вводят 3 мл конц. HCl и восстанавливают Sn(IV) металлическим цинком или алюми-нием. Выделившееся губчатое олово растворяют при слабом нагревании, охлажда-

дают раствор при пропускании тока CO_2 , разбавляют до 25—30 мл прокипяченной водой (концентрация HCl 1*N*) и титруют раствором окислителя. При содержании в анализируемом растворе 0,6—1,2 мг Sn ошибка не превышает 0,03 мг.

При несколько большей концентрации HCl (1—4*N*) в 30 мл раствора могут быть определены 0,12—54 мг Sn, с ошибкой, не превышающей 3—4% [499].

Ток анодного окисления двухвалентного олова используют для установления точки эквивалентности при иодометрическом титровании [744].

Для амперометрического титрования Sn(II) применяют также KJO_3 [900], KBrO_3 [1414], $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [849], Ce(IV) и KMnO_4 [13, 543, 1384], JCN и BrCN [1244], хлорамин Т [587], метиленовую синь [302]. В качестве окислителя Sn(II) в 2—3*N* растворе NaOH используют $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$, вводимый в избытке. Избыток окислителя оттитровывают раствором арсенита натрия при 50—55°C в присутствии OsO_4 [1400].

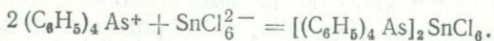
При амперометрическом титровании олова используют кроме платинового также и ртутный капельный электрод [849, 1414]. При биамперометрическом титровании применяют электродную пару платина — графит (пропитанную воском) [1276].

Для проведения иодометрического биамперометрического титрования растворов двухвалентного олова рекомендуют следующие условия: pH ~ 1; электродная пара платина — графит, пропитанный воском; наложенное напряжение 20—100 мВ [1276].

Несомненный интерес представляют амперометрические методы определения Sn(IV), так как в этом случае отпадает операция восстановления олова и затруднения, связанные с необходимостью тщательной защиты растворов от воздействия кислорода воздуха во избежание окисления им Sn(II) в процессе титрования.

Осаждение Sn(IV) *м-нитрофениларсоновой кислотой* в среде 0,2—0,3*N* HCl используют при амперометрическом титровании олова. Вследствие замедленности установления равновесия после добавления каждой порции реагента необходимо выдерживать раствор ~10 мин. Для выполнения титрования требуется 1—2 часа [1078].

Титрование Sn(IV) *хлоридом тетрафениларсония* проходит по реакции



При этом олово находится в растворе в виде иона SnCl_6^{2-} . Титрование проводят в среде 2—4*M* HCl . Тетрафениларсоний катализирует процесс восстановления Sn(IV) до Sn(II) на ртутном капельном электроде. Титрование проводят при потенциале —0,3 в (нас. к. э.). Конечную точку титрования устанавливают по волне Sn(IV)/Sn(II). Определению мешают Fe(III), Bi, Sb(III) и Sb(V), As(III), Cu(II) MoO_4^{2-} , Hg(II), VO_3^- , WO_4^{2-} , Br^- , F^- и др. [1079].

Амперометрическое титрование Sn(IV) раствором *таннина* проводят в растворе $4M NH_4Cl + 0,05N HCl$ в ячейке с капельным ртутным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения [1415].

В присутствии 10-кратного избытка Al, Ce(III), Co, Cr(III), La, Mn(II), Ni и Zn, равных количеств Hg(II), Pb, U(VI) и менее 15-кратного избытка ионов Cl^- четырехвалентное олово может быть оттитровано раствором *купферона* в растворе, содержащем $2M$ серную кислоту + $3M$ сульфат аммония [1518]. В качестве индикатора используют ток восстановления купферона на капельном ртутном электроде при $-0,84$ в (относительно хлорсеребряного или насыщенного каломельного электрода). Равные количества вольфрама вносят в результаты определения олова небольшую ошибку. Мешают определению Sb(III), Bi, Cu, Fe(III), Mo(VI), Nb, Ta и Zr (реагируют с купфероном в условиях определения), а также фосфат-, тартрат- и цитрат-ионы.

Перспективным, вероятно, может оказаться амперометрическое титрование олова раствором *N-бензоилфенилгидроксиламина*.

Амперометрическое титрование используют при определении олова в полупроводниковых материалах In—Sn, Fe—Sn, Sn—Pb—In [562].

Кулонометрическое титрование

При кулонометрическом определении олова в ряде случаев генерируют окислители, обычно используемые при визуальном, потенциометрическом или амперометрическом титровании двухвалентного олова.

При титровании миллиграммовых количеств олова кулонометрически генерированным *иодом* в качестве инертного электролита используют раствор, содержащий 50 мл $6N HCl + 5$ мл $1N KJ$.

Электролит вводят в анодную камеру электролитической ячейки. Катодную камеру заполняют $6N HCl$. Воздух из анодной камеры удаляют при пропускании через нее углекислого газа, после чего в камеру вводят из сурьмяного редуктора анализируемый раствор. Если в инертном электролите до введения анализируемого раствора присутствует иод, его восстанавливают, добавляя несколько капель раствора, содержащего Sn(II). Генерирование иода ведут на платиновом электроде, конечную точку титрования обнаруживают потенциометрически.

Определению олова этим методом в циркалое не мешают Cr, Ni и Fe в количествах, в 4 раза превосходящих обычное содержание этих элементов в данном сплаве [783].

С помощью этого метода проводят определение олова с высокой точностью в металлическом олове и циркалое. Так, при анализе двух образцов с содержанием олова 99, 996 и 99,991 % стандартное отклонение при определении составило 0,025 и 0,016 % соответственно [1521].

При изучении условий кулонометрического титрования Sn(II) электролитически генерированным иодом был установлен оптимальный состав электролита: $1M H_2SO_4 + 1,8 \cdot 10^{-2}M$ раствор соли Мора + $1,5 \cdot 10^{-2}M$ раствор KJ [369].

К 70 мл этого раствора прибавляют 1 мл 0,2%-ного раствора крахмала, вводят в ячейку кулометра и проводят определение. При определении 1,2—2,8 мг Sn ошибка анализа не превышала 1,3%.

Снижение концентрации KJ по сравнению с оптимальной приводит к систематическим отрицательным, а проведение титрования без Fe(II) — к систематическим положительным ошибкам.

При попытке применить ускоренное автоматическое кулонометрическое титрование двухвалентного олова электрогенерированным (на платиновом электроде) иодом не удалось получить удовлетворительного результата [1316].

Разработан метод кулонометрического титрования малых количеств Sn(II) электролитически генерированными ионами MnO_4^- . Генерирование ведут в $7N H_2SO_4$. Для определения конечной точки титрования используют платиновый индикаторный электрод; электродом сравнения служит каломельный электрод. До начала титрования с помощью потенциометра ППТВ-1 определяют напряжение в индикаторной цепи, соответствующее конечной точке титрования. При этом напряжении в индикаторной цепи отсутствует ток. Затем вводят раствор, содержащий Sn(II), и включают ток в цепи генерирования. Вблизи конечной точки потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно, поэтому титрование ведут не до момента исчезновения тока в индикаторной цепи, а до определенного значения индикаторного тока, при котором одновременно отключают генераторную и индикаторную цепи и электрохронометр. При определении 0,44—5,52 мкг Sn ошибка не превышает 5,6% [281].

При анодной поляризации хромового электрода в 0,1—9,0M H_2SO_4 и 0,1—2,0M HCl происходит электрохимическое растворение электрода с образованием ионов $Cr_2O_7^{2-}$. В 2M H_2SO_4 выход по току $Cr_2O_7^{2-}$ при анодной плотности тока в пределах 3,0—100,0 ma/cm^2 стабилен и равен $95,5 \pm 0,5\%$. В 0,1—2,0M HCl выход по току $Cr_2O_7^{2-}$ близок к 100% при анодной плотности тока в пределах 0,3—150 ma/cm^2 . Наибольшее отклонение выхода по току от 100% в указанных условиях равно $\pm 0,6\%$. При кулонометрическом титровании Sn(II) были использованы 2M H_2SO_4 и 1M HCl. Индикацию точки эквивалентности при кулонометрическом титровании проводят биамперометрически при наложенном внешнем напряжении ≥ 200 мв. При титровании 10,0—615,0 мкг Sn(II) в среде 2M H_2SO_4 ошибка определения составляет 0,1—1,1%; при титровании 2,45—24,5 мкг Sn в 1M HCl, относительная ошибка 0,4—0,8% [279].

Изучено кулонометрическое восстановление олова при контролируемом потенциале на амальгамном, ртутном и золотом электро-

дах [685]. Потенциал рабочего электрода контролируют с помощью потенциостата; количество электричества, протекающее в цепи, измеряют водородно-азотным газовым кулонометром или интегрирующим мотором. В качестве вспомогательного электрода используют платиновый электрод. Определение проводят в растворе, содержащем $3M NaBr + 0,3N HCl$. Воздух из раствора удаляют током азота. Для удаления из фонового электролита примесей, способных восстанавливаться в условиях анализа, электролит подвергают предварительному электролизу при $-0,80$ в (относительно нас. к. э.). Реакция восстановления $Sn(IV)$ до $Sn(II)$ проходит при $-0,40$ в, а восстановления $Sn(II)$ до металла при $-0,70$ в. В качестве амальгамного электрода применяют амальгаму олова. Перед электролизом амальгаму некоторое время перемешивают с анализируемым раствором, чтобы восстановить четырехвалентное олово до двухвалентного. Золотой электрод дает наименее удовлетворительные результаты. На ртутном электроде восстановление при $-0,40$ в происходит со средней ошибкой $-2,4\%$, а при $-0,70$ в — со средней ошибкой $+0,15\%$. Амальгамный электрод позволяет сократить время определения. В этом случае $20-50$ мг Sn определяют со средней ошибкой $<0,3\%$.

Разработаны методики определения олова путем выделения его на ртутном катоде и кулонометрического окисления полученной амальгамы при контролируемом потенциале $-0,30$ в (относительно хлорсеребряного электрода) [1508].

В 50 мл анализируемого раствора создают концентрацию $3M KBr + 0,2M HBr$, прибавляют $0,2$ г H_3BO_3 , 2 мл $6N HCl$ и раствор переносят в двухкамерную кулонометрическую ячейку. Во вспомогательную камеру вводят $1M H_2SO_4$. Олово выделяют при $-0,70$ в, пока ток не снизится до остаточного, затем проводят кулонометрическое окисление. Определению не мешают Zn , $Fe(III)$, $Ti(IV)$, мешают Cd и Pb . Относительное стандартное отклонение $0,041\%$, относительная ошибка определения $+0,039\%$.

Кулонометрический метод при контролируемом потенциале позволяет проводить разделение и определение Sn , Pb и Cd [1507].

Кулонометрическое анодное растворение олова предложено также для определения олова [1458] и установления толщины оловянного покрытия на жести [1098, 1143].

Методика косвенного кулонометрического определения $Sn(II)$ в присутствии $Fe(II)$ приведена в работе [1047].

Кулонометрическое титрование олова внешнегенерированным ванадилем проводят на фоне $3,5M H_2SO_4$ с потенциометрической индикацией точки эквивалентности [53].

Поляррографические методы

Поляррографические методы определения олова получили в настоящее время чрезвычайно широкое распространение. Легкий переход из одного валентного состояния в другое, способность восстанавливаться из водных и неводных растворов до металла, хорошая растворимость металлического олова в ртути — все это делает различные варианты метода весьма перспективными для определения олова в широком диапазоне концентраций.

Немаловажное значение имеет и тот факт, что в последние годы вследствие значительных успехов в области теории и технических приемов, а также в области промышленного производства высококачественной поляррографической аппаратуры стало возможным проводить анализ поляррографическим методом как с чрезвычайно высокой чувствительностью (при определении следов элементов), так и с высокой точностью — при больших концентрациях определяемого элемента в анализируемом объекте.

Существенным является и тот факт, что современная поляррографическая аппаратура и использование соответствующих фоновых растворов часто позволяют проводить анализ с высокой селективностью без отделения определяемого элемента, что способствует повышению точности и экспрессности анализа [968, 981].

Потенциалы полуволи олова при его восстановлении или окислении в различных растворах приведены в табл. 5.

В нейтральной и щелочной средах Sn(IV) не дает волны восстановления [11], а также в растворах хлорной, азотной и фосфорной кислот [266, 291, 1346]. При введении в хлорнокислые растворы, содержащие Sn(IV) , ионов хлора появляется хорошо выраженная волна восстановления Sn(IV) с $E_{1/2} = -0,47$ в (при концентрации ионов хлора 0,5 г-ион/л и больше). (Здесь и ниже, где это не будет специально оговорено, значения потенциалов приведены относительно насыщенного каломельного электрода, потенциал которого относительно нормального водородного электрода при 25°C равен +0,241 в.). Величина диффузионного тока при этом соответствует полному восстановлению комплексного иона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ до металла [266].

Электролит состава 1,6М $\text{HClO}_4 + 0,8\text{М NaCl} + \sim 0,008\%$ желатина используют при определении олова в растворах для электролитического покрытия, в которых олово находится в виде Sn(IV) [853].

Анализируемый раствор вносят в смесь, состоящую из 10 мл 4 М $\text{HClO}_4 + 10$ мл 2 М NaCl , прибавляют 0,2 мл 1%-ного раствора желатина и перемешивают. 10 мл раствора помещают в электролизер с внутренним ртутным анодом и снимают поляррограмму в области 0 — (-1,0) в ($E_{1/2} = -0,48$ в). Содержание олова определяют по калибровочной кривой. Точность определения $\pm 2\%$. Анализ длится несколько минут.

Таблица 5

Потенциалы полуволн олова (отн. нас. к. э.) [291, 506]

Фоновый электролит	Δe^-	$E_{1/2}, \text{ в}$
Четырехвалентное олово		
1M HCl	4	-0,47*
12M HCl	2	-0,50
1M HCl+4M NH ₄ Cl+0,005% желатина	2	-0,25
	4	-0,52
3,5M HCl+2,93·10 ⁻⁵ M (C ₆ H ₅) ₄ AsCl+ +2·10 ⁻⁴ M Sn(IV)	2	-0,225
4M NH ₄ Br+0,005% желатина	2	↑**
	4	-0,50
1M NaF+0,01% желатина	Не восстанавливается	—
1M KSCN+0,02M HCl	4	-0,50
0,1M HClO ₄ или NaClO ₄	Не восстанавливается	—
7,3M H ₃ PO ₄	—	-0,65
2M CH ₃ COOH+2M CH ₃ COONH ₄ +0,01% желатина	2	-1,1
0,25M H ₂ C ₂ O ₄ +Na ₂ C ₂ O ₄ или (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , pH 3—4	4 (?)	-1,51
0,25M винная кислота или KNaC ₄ H ₄ O ₆ , pH 3—4	Не восстанавливается	—
0,25M H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (лимонная кислота), pH 5	То же	—
1M Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +0,1M NaOH	—	-1,22
2M K ₂ CO ₃ , pH 11	—	-1,15
Двухвалентное олово		
1M HCl	2	-0,47
	-2 (анодная волна)	-0,1
12M HCl	2	-0,83
2M HCl+0,1M NaH ₂ PO ₂	2	-0,5
1M HClO ₄ или NaClO ₄	-2 (анодная волна)	+0,13
0,1M HClO ₄ или NaClO ₄	2	-0,43
1M H ₂ SO ₄	2	-0,46
1M HNO ₃	2	-0,44
0,05M H ₂ SO ₄ +0,01M HCl	-2 (анодная волна)	-0,06
7,3M H ₃ PO ₄	2	-0,58
1M NaF+0,01% желатина, pH 4—6	-2 (анодная волна)	-0,20
	2	-0,73
1M KSCN	2	-0,46
2M CH ₃ COOH+2M CH ₃ COONH ₄ +0,01% желатина	-2 (анодная волна)	-0,16
	2	-0,62
0,25M H ₂ C ₂ O ₄ +Na ₂ C ₂ O ₄ или (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , pH 3—4	—	-0,7
0,25M H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ (винная кислота) или KNaC ₄ H ₄ O ₆ , pH 3—4	-2 (анодная волна)	-0,18
	2	-0,49
0,5M Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +0,01% желатина, pH 9	-2 (анодная волна)	-0,33
	2	-0,92

Таблица 5 (окончание)

Фоновый электролит	Δe^-	$E_{1/2}$, в
$H_2C_6H_5O_7$ (лимонная кислота) или $K_2C_6H_5O_7$, или $(NH_4)_2C_6H_5O_7$, pH 3—4 1M $Na_2C_6H_5O_7 + 0,1M NaOH$	-2 (анодная волна)	-0,21
	2	-0,54
0,05M Na—ЭДТА+0,8M CH_3COOH 0,05M Na—ЭДТА+0,8M CH_3COONH_4 , pH 7	-2 (анодная волна)	-0,91
	2	-1,12
1M NaOH+0,01% желатина	—	-0,7
	-2 (анодная волна)	-0,20
1M $N_2H_4 + 1M NH_4OH + 1M NH_4Cl$	2	-1,26
	-2 (анодная волна)	-0,73
0,1M C_5H_5N (пиридин) + 0,1M $C_5H_5N \cdot HCl$ 0,2M $NH_4OH + 0,2M NH_4Cl + 0,05M$ тирон	2	-1,22
	-2 (анодная волна)	-0,851
0,25M NaOH+0,05M тирон	2	-1,219
	—	-1,57
	2	-1,12
	-2 (анодная волна)	-0,69
	2	-1,15
	-2 (анодная волна)	-0,74
	2	-1,47

* Для этой волны справедливо уравнение $E_{1/2} = (-0,464) - 0,10 [Cl^-]$, в.

** На рассматриваемом фоне олово восстанавливается от потенциала растворения ртути.

Для полярографического определения Sn(IV) используют также электролит состава 0,5M $HClO_4 + 2M NH_4J$ [1261].

Четырехвалентное олово в хлорной кислоте образует две волны восстановления, если в растворе содержится пирогаллол [686]. Первая волна соответствует обратимому восстановлению Sn(IV) до Sn(II), вторая — до металла. В электродной реакции при pH 0,94—3 принимают участие четыре иона водорода. На первой волне наблюдается максимум, исчезающий в присутствии ~0,002% тритона X-100. Из зависимости $E_{1/2}$ от концентрации пирогаллола следует, что в хлорнокислой среде при pH 1,75 Sn(IV) образует комплексы с соотношением Me : пирогаллол = 1 : 2, а Sn(II) комплексов не образует. При pH 3,0 наблюдается образование комплексов Sn(IV) с тремя молекулами пирогаллола и Sn(II) с одной молекулой пирогаллола. Для аналитических целей наиболее пригоден фон, содержащий 0,1M $HClO_4 + 1M NaClO_4 + 0,1M$ пирогаллола + 0,002% тритона X-100. Диффузионный ток в этом растворе пропорционален содержанию олова при его концентрации ниже 10^{-3} г-ион/л.

Индифферентный электролит, содержащий 0,1M $NH_4SCN + 0,2\%$ пирогаллола (pH 1—1,2), применяют для определения миллиграммовых количеств олова [1263]. На этом фоне образуются четкие волны Sn(IV) ($E_{1/2} = -0,16$ в) и Sn(II) ($E_{1/2} = -0,42$ в), пригодные для аналитических целей. Этот фон используют для одновременного определения индия и олова. Этот же фон с кон-

центрацией пирогаллола 0,02M применяют в варианте анодной полярографии с накоплением [841].

В серной кислоте четырехвалентное олово дает волну около $-0,4$ в, но она сливается с волной водорода [11, 125]. В растворе, содержащем $H_2SO_4 + HCl$, можно определять Sn(IV) [125, 231, 1239, 1274]. Свинец мешает определению олова на этом фоне. Поэтому его отделяют соосаждением с $BaSO_4$ [644]. Потенциал полуволны олова относительно ртутного анода равен $-0,30$ в.

Наибольшее распространение при полярографическом определении Sn(IV) получили растворы соляной кислоты (часто с добавкой хлорида аммония, реже — натрия, калия, магния).

В солянокислых растворах Sn(IV) образует две волны восстановления [45, 1124]. Первая волна, соответствующая необратимому восстановлению Sn(IV) до Sn(II), имеет $E_{1/2} = (-0,2) \div (-0,3)$ в. Хорошо выраженная вторая волна, соответствующая восстановлению до металла, наблюдается при потенциалах от $-0,4$ до $-0,5$ в [11, 45]. Для аналитических целей обычно используют вторую волну. Высота этой волны зависит от концентрации HCl и достигает максимума в 6N HCl [11, 44]. Если часть HCl заменить хлоридом щелочного металла той же концентрации, то высота волны изменится слабо. Диффузионный ток четырехвалентного олова зависит от времени стояния и кислотности раствора. При стоянии слабых растворов наблюдается уменьшение диффузионного тока [вследствие гидролиза Sn(IV)]. Так, в 0,5N HCl через 88 час. диффузионный ток уменьшается в 3 раза. Даже в 3N HCl наблюдается уменьшение i_d при стоянии. Поэтому необходимо работать со свежеприготовленными и сильноокислыми растворами (5—6N HCl) [45].

В 10—12 мл раствора, содержащего Sn(IV) в 6N HCl, добавляют 5 капель 1%-ного раствора клея или декстрина. Удалив кислород продуванием тока азота, проводят полярографическое определение олова. Если полярографируемый раствор содержит Fe(III), его предварительно восстанавливают аскорбиновой кислотой (10—20 мг) до обесцвечивания раствора, пропускают инертный газ (азот) и полярографируют. Полярографическому определению олова на этом фоне мешают большие количества Cu, Sb, Mo, Bi и любые количества Pb, W, Tl и As(III).

На фоне $NH_4Cl + HCl$ соблюдается пропорциональность между высотой волны и концентрацией Sn(IV) [45], причем даже при больших изменениях в соотношении NH_4Cl и HCl диффузионный ток сохраняет приблизительно постоянное значение. При этом следует учитывать, что при низкой кислотности раствора может происходить снижение (вплоть до исчезновения) волны четырехвалентного олова вследствие его гидролиза [47].

Бромидно-хлоридный фон также используют при полярографическом определении олова [691, 1154, 1438, 1525]. На фоне $NH_4Br + HCl$ четырехвалентное олово дает две волны, разделен-

ных интервалом 0,28—0,3 в. Первая волна возникает при $-0,08$ в (относительно ртутного анода). Эта волна четко выражена и расположена при более положительном потенциале, чем волны ряда других металлов, что позволяет использовать ее для определения олова в присутствии больших количеств свинца и цинка [45].

Введение в солянокислый раствор следовых количеств хлорида тетрафениларсония существенно улучшает форму полярографической волны Sn(IV), что связано, по-видимому, с образованием комплексного соединения $[(C_6H_5)_4As]_2SnCl_6$. При использовании в качестве фона $3,5M HCl + 5 \cdot 10^{-4}M (C_6H_5)_4AsCl + 10$ об. % этанола потенциал полуволны равен $-0,19$ в [1017]. Потенциал $E_{1/2}$ этой волны несколько изменяется при изменении состава раствора. Фоновый раствор указанного выше состава применяют при определении олова в алюминиевых сплавах с использованием ячейки с внутренним ртутным анодом ($E_{1/2} = -0,45$ в) [380], а также при определении олова в хrome высокой чистоты. В последнем случае был применен полярограф переменного тока [219]. Представляет интерес использование индифферентного электролита состава $4N HCl + 1 \cdot 10^{-4}M$ хлорид тетрафениларсония + 20% эталона для одновременного полярографического определения Sn, Pb и In в сплавах Pb—Sn и Pb—Sn—In [1360]. При одновременном присутствии в растворе Sn(IV), Pb и In образуются четкие волны, соответствующие восстановлению Sn(IV) \rightarrow Sn(II), суммарная волна Sn(II) \rightarrow Sn + Pb(II) \rightarrow Pb и In(III) \rightarrow In. По первой и третьей волне определяют олово и индий, а по разности между высотами второй и первой волн определяют свинец.

Для одновременного определения олова и ниобия в бинарных сплавах предложен фоновый раствор $8M HCl + 10\%$ этиленгликоля [708]. При восстановлении олова и ниобия в обычных кислых растворах волна Sn(IV) \rightarrow Sn(II) накладывается на волну Nb(V) \rightarrow Nb(IV), а волна Sn(II) \rightarrow Sn — на волну Nb(IV) \rightarrow Nb(III). При использовании индифферентного электролита указанного выше состава и метода квадратноволновой полярографии пик восстановления Sn(IV) \rightarrow Sn(II) вследствие необратимости процесса получается ничтожно малым и не влияет на высоту пика ниобия с потенциалом $-0,26$ в (анод — донная ртуть). Олово определяют по второму пику восстановления Sn(II) \rightarrow Sn с потенциалом $-0,46$ в (анод — донная ртуть). Добавление этиленгликоля смещает второй пик восстановления ниобия в область отрицательных потенциалов. Для анализа сплава Nb—Sn с использованием квадратноволновой полярографии применяют электролит $6M HCl + 40$ объемн. % этиленгликоля [709]. Определению Sn и Nb на этом фоне не мешают Ni, Mo, Fe, Cr, Mn — компоненты стали, на которую обычно наносят сверхпроводящий сплав ниобия с оловом.

При введении хлорида 3,4-дихлорбензилтрифенилфосфония в солянокислые растворы сульфата олова(IV) высота как постоянно-, так и переменноточковых полярографических волн возрастает, что

может быть обусловлено адсорбцией соединения, образуемого четырехвалентным оловом с этим реагентом, на поверхности электрода [1212].

Добавление NaF в полярографируемый солянокислый раствор подавляет диффузионный ток Sn(IV) независимо от концентрации HCl в пределах 0,3—3,5*M*. При концентрации NaF, равной $4,76 \cdot 10^{-2} M$, происходит резкое уменьшение силы диффузионного тока олова, что позволяет проводить определение олова и свинца при их совместном присутствии. Для этого проводят дважды полярографирование раствора, содержащего свинец и олово, без добавки, а затем с добавкой фторида натрия. В первом случае определяют суммарную волну олова и свинца, во втором — только волну свинца. Высоту диффузионной волны олова определяют по разности высот этих волн [321, 322]. Маскирование Sn(IV) ионами фтора было использовано также при анализе полупроводниковых сплавов методом переменноточковой полярографии [273]. Для изучения поведения Sn(IV) на фоне HF различной концентрации был использован ртутный капельный электрод, изготовленный из тefлона [1296].

Введение этилендиаминтетрауксусной кислоты в хлоридные или бромидные растворы, содержащие олово и имеющие pH 1—2, позволяет проводить определение олова в присутствии Pb, Tl, Cd, Bi, Cu, As(V), Sb(V), Zn, Co, Mn(II), Al и Cr(III) [243, 370, 825]. Такие фоновые растворы удобны для определения олова в свинце. Введение же комплексона в нейтральные хлоридные растворы снижает волну восстановления олова [40].

В растворе 0,33*M* винной кислоты Sn(IV) дает волну восстановления. Однако для количественного анализа эта волна менее пригодна, чем волна в 6*N* HCl [11]. Рост концентрации тартрат-ионов приводит к уменьшению диффузионного тока, а повышение pH приводит к тому, что волна восстановления Sn(IV) вообще исчезает [47].

Предложено определять Sn(IV) по высотам одной из двух волн восстановления на фоне раствора 0,1*M* хлорной, винной и лимонной кислот в 2*M* аммиачном буферном растворе с pH 9,3 в присутствии 0,2*M* 3-меркаптопропионовой кислоты. Величина предельного тока не зависит от исходной концентрации хлорной кислоты в интервале 0,01—1*M*. Предельный ток линейно зависит от концентрации Sn(IV) в пределах $2 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-3} г-ион/л [1264].

Хорошие результаты получены при определении олова на фоне раствора 2,5*M* HCl + 0,7*M* винной кислоты. Использование полярографа переменного тока (векторполярограф ЦЛА) и указанного фонового электролита позволяет определять олово в сталях, железе, рудах, силикатах, сплавах, содержащих Fe, Si, Ca, Mg, Ba, Al, Ce, Ti, Nb, Zr, V, Ga, Cu, In, Sb, Bi и Cd. Кроме больших количеств Fe(III) и Cu(II), ни один из указанных элементов определению олова не мешает. Свинец дает с оловом суммарный пик на поляро-

графической кривой. В этом случае свинец определяют отдельно (на фоне $1M$ $HVg + 1,4M$ H_3PO_4), а олово — по разности. При содержании свинца в более чем 5-кратном количестве по отношению к олову его отделяют ионообменным методом. Олово определяют по пику при потенциале

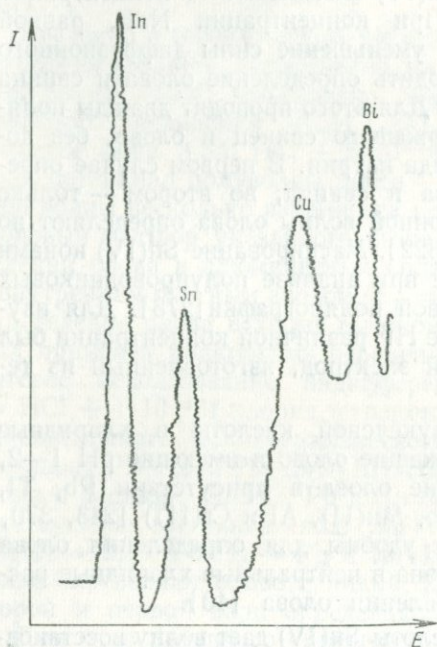


Рис. 2. Полярограмма Bi, Cu, Sn и In на соляно-виннокислом фоне; $[Me] = 0,5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л

олова, чем волна в $6N$ HCl [11]. При pH 1 цитрат калия, когда его концентрация достигает 6%, полностью подавляет волну восстановления $Sn(IV)$ [47]. Оптимальные условия подавления диффузионного тока четырехвалентного олова ($0,005-1$ мг $Sn(IV)/мл$) — раствор, содержащий 0,05—1% цитрата калия и pH 1,5—3,5. Замаскированное таким образом олово не мешает полярографическому определению свинца в присутствии больших количеств цинка (до 150—200 мг/мл).

Однако на фоне цитратного буферного раствора с pH 3,5—4,5 в присутствии $1 \cdot 10^{-2}M$ α -меркаптопропионовой кислоты четырехвалентное олово дает на каплюющем ртутном электроде обратимую одноступенчатую волну восстановления [1333, 1334].

Несомненный интерес представляет фоновый раствор, состоящий из $0,1M$ раствора лимонной кислоты и хлораниловой кислоты (2,5-дихлор-3,6-диокси-*n*-бензохинона). В этом растворе $Sn(IV)$ образует две диффузионные волны, соответствующие необратимому

по пику при потенциале $-0,57$ в (по отношению к донной ртути). На рис. 2 приведена полярограмма Bi, Cu, Sn и In в соляно-виннокислом растворе. При работе с ртутным капельным электродом чувствительность определения олова $8,4 \cdot 10^{-7}M$ ($0,1$ мкг/мл), а при измерениях со стационарным электродом — $3,4 \cdot 10^{-8}M$ ($0,004$ мкг/мл). Для устранения мешающего влияния железа его восстанавливают аскорбиновой кислотой. Относительная погрешность метода для 0,3—0,002% Sn составляет 2—8%, а для $6 \cdot 10^{-4}\%$ не более 18% [97, 98].

В 5%-ном растворе лимонной кислоты четырехвалентное олово дает волну восстановления, однако, как и в случае винной кислоты, эта волна менее пригодна для количественного определения

восстановлению комплекса олова с хлораниловой кислотой до Sn(II) и Sn(II) до металла. Потенциал $E_{1/2}$ первой волны смещается в область более отрицательных потенциалов на 70 мВ с увеличением рН на каждые 0,6 единицы. Оптимальный интервал рН 0,6—1,2. Высоты обеих волн растут с увеличением концентрации хлораниловой кислоты до соотношения олово:хлораниловая кислота = 1 : 3. Фон пригоден для определения 0,1—3 мг-ион Sn/л (12—360 мкг Sn/мл) (растворимость хлораниловой кислоты в 0,1М лимонной кислоте равна 10^{-2} моль/л). При концентрации олова 8,6—32 мкг/мл в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ М хлораниловой кислоты стандартное отклонение, равное отношению величины диффузионного тока к концентрации олова в растворе, равно 0,4% [743].

Растворы, содержащие щавелевую кислоту, также изучены в качестве фоновых при определении Sn(IV). На фоне $H_2C_2O_4$ образуется воспроизводимая волна при потенциалах от -0,65 до -0,75 в. Смещение потенциала восстановления связано с образованием прочного оксалатного комплекса олова(IV) [258]. Аналитическому использованию этой волны мешает максимум, образующийся на кривой. Введение оксалата аммония в раствор, содержащий 0,5N KCl + 100 мкг/мл Sn(IV) и имеющий рН 1, приводит к небольшому увеличению волны восстановления олова [47]. На фоне 1М NaBr + 0,2М $H_2C_2O_4$ + 0,004% желатина (рН 2—2,3) четырехвалентное олово образует четкую диффузионную волну с $E_{1/2} = -0,47$ в, соответствующую восстановлению Sn(IV) до металла. Диффузионный ток пропорционален концентрации олова в интервале 10—100 мкг/мл; константа диффузионного тока имеет значение $5,4 \pm 0,02$, температурный коэффициент равен +2% [242]. Четкие раздельные волны Sb(III) и Sn(IV) получены на фоне 0,1М $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0,1М $H_2C_2O_4$ (рН 1). Потенциал $E_{1/2} = -0,27$ в (для сурьмы) и -0,51 в (для олова). Максимумы на волнах подавляют введением метиленового голубого. Этот фон пригоден для определения сурьмы и олова при их совместном присутствии при соотношении концентраций 5 : 1—1 : 5. Высота волны олова пропорциональна его концентрации в интервале 24—190 мкг/мл. Определению не мешают Bi, Co, Cr, Mn, Ni, Pb и Zn; мешают Cd, Cu и Fe(II). В присутствии мышьяка волна олова выражена недостаточно четко, точность определения олова снижается. В этом случае хорошие результаты могут быть получены при использовании метода дифференциальной полярографии [922].

Интересный метод концентрирования олова в виде малорастворимого диэтилдитиофосфоната олова(II) на поверхности индифферентного электрода и последующего полярографического определения использует одно из свойств этого соединения — нерастворимость в кислотах [86], в то время как диэтилдитиофосфонат олова(IV) обладает, по-видимому, значительно большей растворимостью. Это позволило использовать диэтилдитиофосфат натрия для электрохимического концентрирования олова. Величина максимума дифференциальных анодных полярограмм окисления образо-

вавшегося диэтилдитиофосфата олова(II) прямо пропорциональна концентрации Sn(IV) в растворе [77, 78]. Элементы, не реагирующие с ионами диэтилдитиофосфата [86] и электронеактивные в интервале потенциалов от $+0,1$ до $-0,5$ в, в любых количествах не мешают определению олова. К таким элементам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, Al, Be, Ga, La, Zn, вероятно Sc и PЗЭ, Co, Ni, Cr(III), Mn, Nb, Ta, Th и Zr, а также Ti (в отсутствие органических кислот, образующих с ним электроактивные комплексы). Олово можно также определять в присутствии 10—100-кратных количеств As, Bi, Cu, Cd, In, Pb и Tl. В указанном выше интервале потенциалов Sb(V) не восстанавливается, Sb(III) связывается реагентом в малорастворимое соединение и при 20—30-кратном количестве по отношению к олову не мешает определению.

Образование комплекса Sn(IV) с *гематеином* на поверхности угольного пастового электрода с последующим его окислением позволяет определять $(1-10) \cdot 10^{-2}$ мкг Sn в присутствии 10 000-кратных количеств свинца и цинка [1189].

К 5 мл анализируемого раствора добавляют 3 мл 2 М CH_3COONa , 1 мл $10^{-3}\%$ -ного раствора гематеина в абс. диоксане и разбавляют до 10 мл. Выделение олова проводят при значении 0,0 в (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода). Комплекс олова с гематеином дает пик на полярографической кривой при $+0,72$ в. Определению мешают 10-кратные количества Sb(III), а также большие количества Fe(III) и Cu(II).

Комплекс Sn(IV) с *ферроном* (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоная кислота) при pH 6 (ацетатный буферный раствор) в растворе, содержащем 0,5М NaNO_3 , 10^{-5} М феррона и $5 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л ($6 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл) Sn(IV), при осциллополярографировании со ртутным капельным электродом образует пик на полярограмме с потенциалом $E_{\text{п}} = -0,929$ в. В этих же условиях получены пики для висмута ($-0,364$ в), меди ($-0,452$ в), пентавалентного ванадия ($-0,530$ в), свинца ($-0,563$ в), индия ($-0,630$ в), трехвалентной сурьмы ($-0,758$ в) и шестивалентного молибдена ($-0,846$ в). Обнаружено отсутствие пиков для As(III), Fe(III), Ga, Cr(III), Cd, Co, Ni, Mn(II), Zn, Ti, Ge и Tl(I) [606]. Однако аналитического применения данный фон при определении олова пока не нашел.

Интересные возможности заключены в полярографическом определении Sn(IV) в неводных растворителях. Можно полярографировать Sn(IV) в уксусном ангидриде [1352]. Четырехвалентное олово, экстрагированное в виде комплекса с 8-оксихинолином этилацетатом или метилизобутилкетонем, может быть определено полярографированием экстракта, введенного в метанольный раствор LiCl [826].

На фоне раствора, содержащего 10 мл толуола + 15 мл метанола + 0,1М LiCl, для толуольного экстракта комплекса 8-оксихинолина с Sn(IV) установлено, что $E_{\frac{1}{2}} = -0,78$ в (по отношению

к насыщенному водному каломельному электроду) [459]. При полярографировании Sn(IV) на фоне 0,1M раствора перхлората тетраэтиламмония в 1,2-пропандиолкарбонате при 25°C наблюдается необратимая диффузионная волна восстановления олова до металла со значением $E_{1/2} = -1,30$ в. При прибавлении воды к электролиту волна Sn(IV), введенного в раствор в виде хлорида, расщепляется на две, что связано с изменением состава разряжающихся частиц. В отсутствие воды разряжаются хлорокомплексы, а при ее добавлении — хлорооксокомплексы. Интересно отметить, что Fe(III) в виде FeCl₃ полярографически неактивно и присутствует в данном растворе в виде нейтральных молекул [958].

Для определения олова сиккативы растворяют в *n*-гептане и вводят в количестве 0,5 мл в 9,5 мл фонового раствора, содержащего 0,1M уксуснокислого калия + этиленгликоль + *n*-гептан, в соотношении 1 : 8 : 0,5 соответственно. Потенциал полуволны олова в этих условиях равен +0,1 в. Средняя ошибка определения <3% [911].

Раствор, содержащий 6—7 мол. % SiCl₄ в *n*-пропиловом спирте, обладает хорошей электропроводностью. В этой среде олово способно восстанавливаться и окисляться из амальгамы, что позволило разработать методику количественного определения до $3 \cdot 10^{-5}$ % Sn в SiCl₄ [234].

Двухвалентное олово в растворе смеси HClO₄ + NaClO₄ дает катодную и анодную волны [1346], в то время как в 2N HClO₄ восстановление Sn(II) не происходит вплоть до выделения водорода [266]. Окисление Sn(II) в 0,1N и 3N HClO₄ происходит при +0,04 и +0,18 в соответственно [103]. Катодная волна Sn(II) в растворе смеси HClO₄ + NaClO₄ хорошо выражена, обратима и соответствует восстановлению Sn(II) → Sn. Анодная волна окисления двухвалентного олова в четырехвалентное выражена плохо и, вследствие гидролиза Sn(IV), необратима. С увеличением концентрации хлорной кислоты анодная волна становится более обратной. При изменении концентрации кислоты (при сохранении постоянной ионной силы) $E_{1/2}$ катодной волны изменяется. Так, в 0,04 и 2,4M HClO₄ потенциал $E_{1/2}$ будет соответственно равен -0,409 и -0,449 в. Потенциал $E_{1/2}$ анодной волны смещается от 0,007 до 0,182 в при увеличении концентрации хлорной кислоты от 0,04 до 3M [1346].

Если в хлорноокислый раствор олова ввести хлорид-ионы, то Sn(II) начинает восстанавливаться на капельном ртутном электроде. С увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал полуволны восстановления Sn(II) сдвигается в положительную сторону, а волна становится хорошо выраженной. В электролите, содержащем 2N HClO₄ + 0,5N NaCl, $E_{1/2} = -0,35$ в [266]. При этом восстанавливается, вероятно, ион [SnCl₄]²⁻.

В 1N H₂SO₄ двухвалентное олово дает хорошо выраженную волну, но сернокислые растворы соединений олова(II) малоустойчивы [291]. В растворе 0,5N H₂SO₄ не наблюдается пропорцио-

нальности между высотой волны и концентрацией Sn(II), а при более высокой концентрации серной кислоты определению олова мешает мышьяк [451]. Все же сернокислый раствор иногда используют для полярографического определения олова [308, 526, 1049].

Для определения Sn(II) в присутствии Sb и As используют сернокислый раствор в этиловом спирте (1 ч. 5*N* H₂SO₄ + 1 ч. C₂H₅OH + 3—4 капли 1%-ного раствора желатина) [450, 451]. Растворимость сульфата свинца в этом растворе минимальна, что облегчает его отделение от олова. Постоянство высоты волны олова в данной среде наблюдается лишь в том случае, когда испытуемый раствор находится в атмосфере водорода. При взаимодействии раствора с кислородом воздуха высота волны приближается к нулю через 3 часа стояния. При отсутствии контакта с воздухом наблюдается пропорциональность между концентрацией олова и высотой волны. В этом растворе потенциал полуволны восстановления Sn(II) равен $-0,48$ в.

В концентрированной фосфорной кислоте (76,7% P₂O₅) при 50°C Sn(II) дает необратимую двухэлектронную волну окисления с $E_{1/2} = -0,15$ в (относительно электрода Hg/Hg₂SO₄) и обратимую двухэлектронную волну восстановления с $E_{1/2} = -0,87$ в [129], однако этот фон не нашел применения при полярографическом определении олова. При определении свинца в оловянистых бронзах его полярографируют на фоне 15%-ного раствора H₃PO₄, в котором Sn(II) не дает волны, способной мешать определению свинца [384].

В солянокислых растворах Sn(II) образует четкие волны. В 1*M* HCl волна с $E_{1/2} = -0,1$ в соответствует окислению олова до четырехвалентного состояния. Восстановление Sn(II) до металла в данном растворе происходит при $-0,47$ в. Эта волна восстановления олова находит применение при определении олова в различных объектах. При наличии в анализируемом растворе Fe(III) и As, препятствующих полярографическому определению олова на фоне HCl и хлор-ионов, проводят восстановление этих элементов гипофосфитом натрия (кальция). При этом мышьяк восстанавливается до элементного, а железо и олово — до двухвалентного состояния. Избыток гипофосфита создает восстановительную среду и предотвращает окисление Sn(II) кислородом воздуха [570]. Такое же действие оказывает железо, восстановленное водородом.

В 5—40%-ной HF двухвалентное олово образует две волны — катодную (обратимую) и анодную (менее обратимую) [736]. На фоне 50%-ной HF + 1*M* HCl двухвалентное олово дает две (катодную и анодную) квазиобратимые двухэлектронные волны [737]. При рН 5,3—8,6 в растворах NaF + NaNO₃ ($\mu = 0,8$) и KF + KNO₃ ($\mu = 2,5$) потенциал $E_{1/2}$ катодной волны смещается от $-0,506$ до $-0,693$ в при изменении концентрации NaF в интервале 0,005—0,7*M*, а также от $-0,640$ до $-0,772$ в при изменении концентрации

KF в интервале 0,1—2,5M. Потенциал $E_{\frac{1}{2}}$ этой волны не зависит от концентрации Sn(II) и pH раствора, в пределах 5,6—7,1, при постоянной концентрации ионов F⁻. Анодная волна Sn(II) в растворах KF плохо выражена и необратима; степень обратимости увеличивается при снижении pH раствора [1346].

Количественное полярографическое определение Sn(II) возможно в водном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты при pH 4,5 с использованием волны при $-0,20$ в [1395]. Изучено также полярографическое поведение Sn(II) в растворах с добавками различных количеств диэтилентриаминпентауксусной кислоты при различных pH [147].

При окислении комплекса тартрата с оловом(II) наблюдается хорошо выраженная анодная волна [1410]. В насыщенном растворе винной кислоты $E_{\frac{1}{2}} = -0,05$ в. Потенциал $E_{\frac{1}{2}}$ катодной и анодной волн Sn(II) в виннокислых растворах зависит от pH раствора [489]. Анодная волна при pH 3—4 может быть использована для определения олова в присутствии Pb и Sb(III). При концентрации 0,6—6,0 мг Sn(II)/мл соблюдается уравнение Ильковича. В растворе 0,166M винной кислоты + 0,15—0,3M NaF + 0,2 г NH₂OH·HCl (в объеме 50 мл) при pH 4 двухвалентное олово дает две волны с $E_{\frac{1}{2}}$ от $-0,3$ до $-0,35$ и от $-0,69$ до $-0,75$ в [259].

В цитратных растворах двухвалентное олово дает анодную и катодную волны [1246]. Двухвалентное олово хорошо полярографируется на фоне лимонной кислоты, а четырехвалентное олово ею маскируется. Это свойство использовано для совместного определения олова и свинца [775, 1282]. При этом сначала определяют суммарную волну Pb и Sn(II), а затем, окислив Sn(II) газообразным кислородом [775] или иодом [1282], полярографируют только свинец. Лимоннокислый фоновый раствор применяют для определения олова в цинке методом пленочной полярографии (с графитовым электродом) [67].

Для определения Sn(II) предложен в качестве фона буферный раствор, содержащий 0,5M лимонной кислоты + 0,02M KН₂РO₄ + 0,1M KCl (pH 1,6) [1246]. На этом фоне Sn(II) образует анодную волну при $-0,155$ в и катодную при $-0,48$ в. Диффузионный ток пропорционален концентрации Sn(II) в интервале 14,68—117,45 мкг/мл. Во избежание окисления олова кислородом воздуха в раствор добавляют сернистый гидросиламин. Четырехвалентное олово не мешает определению двухвалентного олова. При pH 7 двухвалентное олово в растворе, содержащем цитрат-ионы, дает анодную волну с $E_{\frac{1}{2}} = -0,44$ в [10486].

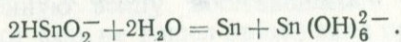
Полярографическое поведение олова изучено также в растворах, содержащих 0,5—1M муравьинокислого натрия, при pH 3—4 [848]. При этом получены хорошо выраженные анодная и катодная волны Sn(II). Потенциалы полуволн соответственно равны $-0,15$ и $-0,55$ в. Раствор, содержащий 2M муравьиной кислоты + 2M формиата аммония + 0,005—0,15M пирогаллола

и имеющий рН 3,7, используют для одновременного определения олова и свинца [1262].

Линейная зависимость между концентрацией Sn(II) и величиной диффузионного тока наблюдается на фоне 0,05М раствора хлоргидрата сальсолина ($E_{1/2} = -0,42$ в) [544].

В присутствии комплекса цистеина с никелем образуется в аммиачно-хлоридном буферном растворе (рН 9) каталитическая волна водорода, которая снижается из-за разрушения комплекса двухвалентным оловом, образующим более прочный комплекс с цистеином, чем никель. Это снижение пропорционально концентрации олова в растворе и позволяет определять до 0,006 мг Sn(II)/мл. Аналогично олову снижают каталитический ток также Hg(II), Fe(III), Cu(II), Bi, Sb(III), Tl(III) и Cd; Pb, Zn, Fe(II), Mn(II) и Tl(I) в малых концентрациях на каталитическую волну не влияют [549a].

При полярографировании растворов NaOH, содержащих Sn(II), обнаружены две волны Sn(II) при $-1,2$ и $-1,55$ в [1398]. После некоторого стояния раствора высота первой волны возрастает, а второй — уменьшается. Это явление обусловлено нестойкостью иона станнита в щелочной среде и его распадом по реакции



Первая волна появляется благодаря восстановлению иона станната, а вторая — станнита. При длительном стоянии щелочных растворов обе волны исчезают. Это, вероятно, обусловлено осаждением труднорастворимых форм гидроокиси Sn(IV) подобно тому, как это имеет место в случае щелочных растворов гидроксолоей некоторых других металлов [6].

В 1М NaOH, содержащем 0,01% желатина, обнаружены анодная и катодная волны окисления станнита с $E_{1/2} = -0,73$ и $-1,22$ в соответственно [1123]. В 1М NaOH четырехвалентное олово может быть восстановлено боргидридом натрия до Sn(II). В 5М NaOH восстановление происходит неполностью, а при концентрации щелочи $< 0,2$ М четырехвалентное олово частично восстанавливается до металла. Поэтому восстановление Sn(IV) боргидридом натрия проводят при нагревании в 1М NaOH, затем полярографически определяют олово в этом же растворе. В присутствии 0,005% желатина наблюдаются катодная и анодная волны с $E_{1/2} = -1,15$ и $-0,98$ в соответственно. С увеличением концентрации желатина потенциалы полуволн обеих волн смещаются. Определению олова не мешают As(V), 10-кратный избыток цинка, 4-кратный избыток свинца (в присутствии свинца продолжительность восстановления 30 мин.), 10-кратный избыток As(III) и Cl⁻. Мешают определению сурьма и медь. Для определения олова в присутствии меди последнюю предварительно восстанавливают боргидридом натрия при кипячении в течение 15 мин., отделяют осадок, промывают 1М раствором NaOH и в растворе определяют оло-

во. В присутствии висмута определение олова проводят в растворе 0,5M тартрата натрия + 1M NaOH [889].

В 30%-ном растворе KOH двухвалентное олово восстанавливается на капельном ртутном электроде при $-1,30$ в (относительно ртутного анода) и образует на вольтамперной кривой хорошо выраженную осциллографическую волну. Между значением максимального тока олова и его концентрацией в растворе отсутствует линейная зависимость. Вследствие этого метод добавок неприемлем. Количественное определение можно проводить только по калибровочной кривой [477].

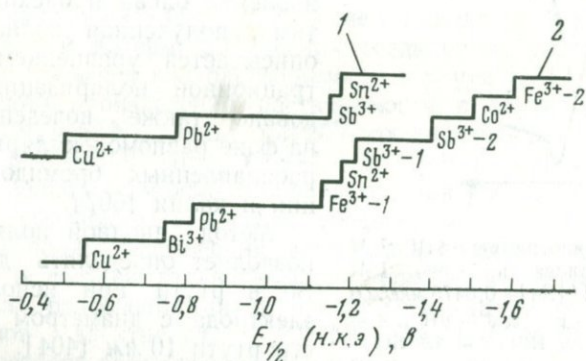


Рис. 3. Полярографические спектры ионов металлов в 3 N KOH (1) и в растворе, содержащем 0,2 M маннита и 3 N KOH (2)

В растворе, содержащем NaOH и лимонную кислоту, двухвалентное олово восстанавливается при $E_{1/2} = \sim(-0,8) \div (-0,85)$ в. Этот индифферентный электролит применяют для определения олова во фторниобате калия и в металлическом ниобии [614].

На рис. 3 приведены полярографические спектры ионов в 3N KOH и в растворе, содержащем 0,2M маннита и 3N KOH. В этом растворе двухвалентное олово образует четкую волну, высота которой пропорциональна его концентрации. Такой фон может оказаться удобным при раздельном определении Sn(II) и Pb, а также Sn(II) в присутствии Sn(IV), не дающего волны на данном фоне [458].

Для определения олова в полупроводниковых материалах, содержащих германий и селен, методом осциллографической полярографии в качестве фона используют щелочной оксалатный раствор ($pH \sim 12$) [595].

Полярографирование Sn(II) возможно также на фоне неводных растворов. Этилацетатный экстракт комплекса 8-оксихинолина с Sn(II), введенный в метанольный раствор LiCl, дает волну восстановления олова [826]. Потенциал $E_{1/2} = -1,32$ в имеет необратимая диффузионная волна восстановления Sn(II) на фоне 0,1M

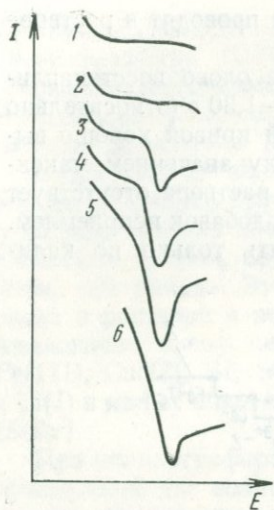


Рис. 4. Полярограммы $4 \cdot 10^{-7}$ M растворов олова на фоне 1 M NH_4Cl и HCl ($[\text{Sn}] = 0,0475 \text{ мкг/мл}$) 1 — pH 3, 2 — pH 2, 3 — pH 1, 4 — 1N HCl , 5 — 2N HCl , 6 — 3N HCl

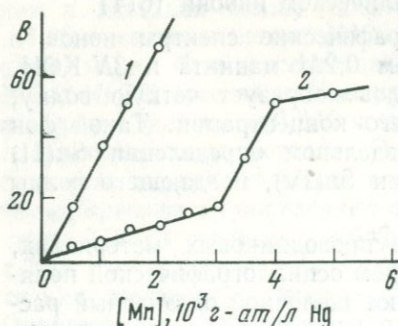


Рис. 5. Зависимость высоты волны окисления марганца от концентрации его в амальгаме 1 — раствор марганца в ртути; 2 — раствор марганца и олова в ртути; $[\text{Sn}] = 7,25 \cdot 10^{-3}$ g-at/l Hg

раствора перхлората тетраэтиламмония в 1,2-пропандиолкарбонате [958].

Исследованы полярографические характеристики ионов Sn(II) в расплавленной эвтектической смеси $\text{LiCl} + \text{KCl}$ при 450°C [1102] и расплавленной равномолекулярной смеси $\text{NaCl} + \text{KCl}$ при 710°C [304]. В последнем случае восстановление олова происходит обратимо, полученная волна хорошо описывается уравнением концентрационной поляризации. Исследовано также поведение олова на фоне равномолекулярной смеси расплавленных бромидов алюминия и калия [607].

Метод анодной полярографии позволяет определять до $10^{-7}\%$ Sn в ртути при использовании электрода с диаметром поверхности 10 мм [404].

На рис. 4 приведены анодные полярограммы растворов Sn(II) ($0,0475 \text{ мкг/мл}$) на фоне 1M NH_4Cl и HCl , полученные после 5-минутного обогащения при различных значениях pH раствора. При pH 1 появляется пик олова, в 1M HCl он увеличивается, а в 2M HCl его пик несколько искажается током водорода. Линейная зависимость тока пика от концентрации получена в растворах олова(II), содержащих $(2,38-11,9) \cdot 10^{-3} \text{ мкг Sn/мл}$ раствора. В присутствии соизмеримых с оловом количеств свинца на фоне 1,5N HCl получают суммарный пик. При снижении кислотности раствора до pH 2—3 исчезает пик олова и не изменяется пик свинца, что дает возможность находить концентрацию олова по разности. Данный метод позволяет при 10—18-минутном обогащении определять в алюминии $3 \cdot 10^{-5}-7 \cdot 10^{-4}\%$ Sn с относитель-

ной ошибкой, не превышающей 30%. Определение олова возможно в присутствии 100-кратных количеств Cu, Bi Sb [102].

При использовании методов анодной полярографии с накоплением на стационарном ртутном электроде следует учитывать, что результаты анализа могут зависеть от образования интерметаллических соединений в амальгаме, если выделяемые при накоплении металлы способны образовывать такие соединения (см.рис. 5). На рис. 5 по оси абсцисс приведена концентрация марганца в ртути, а по оси ординат — отношение глубины зубца h на полярограмме к произведению массы капли ртути $m^{2/3}$ на период каплеобразования $t^{1/6}$ (B). Равновесие в амальгаме, в случае образования в ней интерметаллических соединений, характеризуется величиной произведения растворимости в ртути [181]. Установлены значения произведений растворимости в ртути для Sn_2Mn , SnCu , SnCu_3 и SnNi , равные при 20°C соответственно $(7,1 \pm 0,6) \times 10^{-9}$, $(4,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-9}$, $(2,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-12}$ и $(1,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-12}$. Зная эти величины, можно выбирать условия работы, при которых не будут образовываться такие соединения.

Анодно-полярографический метод предложен для определения толщины и состава гальванического покрытия сплавом Sn—Pb [303]. Для разделения пиков олова и свинца на полярограмме используют электролит $1,2\text{M NH}_4\text{NO}_3 + 2,7\text{M CH}_3\text{COONH}_4$. В этом растворе растворение свинца начинается при $-0,2$ в, а олова — при $+0,1$ в. Для определения толщины покрытия рекомендуют электролит, содержащий $1,2\text{M NH}_4\text{NO}_3 + 0,5\text{M NH}_4\text{Cl}$.

Полярографический метод используют при определении олова в геологических пробах, горных породах [738], рудах и минералах черных металлов [131, 528, 1228], рудах и минералах цветных металлов [20, 97, 131, 691, 1048а, 1311], продуктах металлургического производства [488а], алюминии [102], висмуте [117, 1231], вольфраме [1048а], галлии [230], железе [97, 131, 227, 524, 528, 641, 747, 946, 1051, 1159, 1353], золоте [1099], кадмии [1438], меди [97, 1048а, 1172], молибдене [477, 639, 641], мышьяке [230], ниобии [388, 644, 1048а], никеле [1048а], платиновых металлах [308], ртути [404], свинце [935, 1048а, 1189], сурьме [1422], тантале [1048а], титане [22, 1048а], хrome [219, 641, 1506], цирконии [531, 1048а], цинке [47, 322, 1048а], металлах и сплавах [97], стали [97, 131, 390, 523, 524, 528, 641, 747, 818, 946, 1017, 1048а, 1051, 1144, 1154, 1159, 1180, 1234, 1353], сплавах: алюминия [81, 380, 1197], бериллия [241], вольфрама [1048а], германия [595], индия [273, 841, 1360], меди [97, 241, 399, 1048а, 1197, 1339], никеля [101, 641, 1048а, 1081], ниобия [388, 709, 1048а], свинца [273, 303, 489, 1048а, 1339, 1360], селена [595], сурьмы [273], тантала [1048а], титана [1048а], циркония [531, 640, 641, 1048а, 1197, 1274, 1339] и цинка [1048а, 1525]; цветных металлах [512], сплавах цветных металлов [273, 380, 512, 1334], ферросплавах, черных металлах [442, 641, 1048а], чугуна [131, 523, 1144], арсениде галлия [230], полупроводниковых материалах

[230, 273, 595], объектах токсикологического анализа [125], органических веществах [999], растворах и электролитах [47, 526, 775, 853, 1075], перекиси водорода [1306], силикатах [20, 97], солях олова [999], хлориде олова(IV) [234], двуокиси олова [1261], двуокиси титана [641].

Фотометрические методы

Для фотометрического определения олова используют как неорганические, так и органические реагенты.

Определение с неорганическими ионами

Четырехвалентное олово поглощает свет в УФ-области в галогенидных и сернокислых растворах. В 19N H_2SO_4 при $\lambda_{max} = 225$ нм молярный коэффициент погашения $\epsilon = 1800$; в 6N HCl при $\lambda_{max} = 225$ нм $\epsilon = 10\ 000$; в 3,5N HBr при $\lambda_{max} = 225 \div \div 265$ нм $\epsilon = 5100$ [113]. Молярный коэффициент погашения раствора SnJ_4 в циклогексаноне при 364 нм равен 8700, что используют при экстракционно-спектрофотометрическом определении олова в соке цитрусовых и стали [1435]. Иодид олова SnJ_4 можно определять фотометрически в среде HCl [833] или экстракционно-фотометрически в этилиодиде [1248]. Бромидный комплекс Sn(IV) используют для фотометрического определения олова [1221]. Возможно также спектрофотометрическое определение Sn(IV) в виде хлорокомплекса [1019].

Оптимальные условия спектрофотометрического определения Sn(IV) в виде роданидного комплекса — 1,2N H_2SO_4 , 10% NH_4CNS и $\lambda = 275$ нм [1014]. При этих условиях $\epsilon = 2850$, а в присутствии 20% этанола чувствительность возрастает приблизительно в 2 раза.

К аликвотной части анализируемого раствора приливают столько серной кислоты (1 : 1), чтобы ее концентрация в конечном объеме 25 мл была 1,2 N, раствор разбавляют до ~14 мл водой, вносят 5 мл 40%-ного раствора роданида аммония, разбавляют водой до 25 мл и фотометрируют при 275 нм. Определению Sn(IV) не мешают 5—50-кратные количества Ge, As(III), As(V) и Al, а также ионов Cl и Br. Мешают равные или меньшие количества Sb, Ti, Fe(III), Se(IV) и V(V).

Для раствора $SnSO_4$ в серной кислоте $\lambda_{max} = 240$ нм [208].

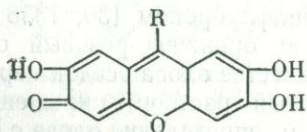
Некоторые методы, использующие неорганические реагенты, основаны на восстановительном действии Sn(II). Так, *гетерополимолибденовые кислоты* восстанавливаются двухвалентным оловом до молибденовой сини легче самой *молибденовой кислоты*. Для определения олова используют *фосфорномолибденовую* [1206, 1416], *кремниймолибденовую* [1325] и *кремне-10-молибдено-2-вольфрамовую* [548] *кислоты*. Однако эти методы нельзя рассматривать как совершенно удовлетворительные для определения следов

олова по следующим соображениям: полное восстановление олова до двухвалентного состояния обеспечить нелегко, окрашенный продукт окисляется на воздухе; реакции не специфичны, вследствие чего часто требуется тщательное разделение [486].

Определение с органическими реагентами

Значительно более широкое распространение в практике фотометрического определения олова находят органические реагенты. Для фотометрического определения олова предложено использовать большое число кислород-, азот- и серусодержащих органических реагентов.

Предложено множество методик для определения олова в различных объектах фотометрическим методом с использованием органических реагентов, содержащих гидроксильные группы. Наибольшую популярность в настоящее время приобрели производные 2,3,7-триокси-6-флуорона, замещенные в положении 9, общей формулы



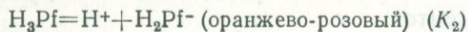
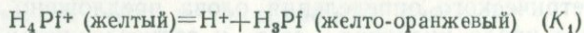
(R — фенил или *p*-нитрофенил).

При изучении в качестве реагентов для олова 16 производных 2,3,7-триокси-6-флуорона было установлено, что с флуоронами реагирует Sn(IV), а Sn(II) реакции не дает [392]. С этими же реагентами сурьма реагирует в виде Sb(III) и не реагирует в виде Sb(V). Были изучены серно-солянокислые растворы при изменении кислотности от 0,1 до 6*N*. Растворы содержали также 5% NaCl, так как в его отсутствие реакция малочувствительна, очевидно, вследствие гидролиза и образования коллоидных растворов β-оловянной кислоты. Увеличение концентрации NaCl выше 5% приводит к понижению чувствительности реакции. Это свидетельствует о том, что олово реагирует с флуоронами не в виде иона $[SnCl_6]^{2-}$, а в виде иона с меньшим содержанием хлора. Как правило, с увеличением кислотности раствора чувствительность реакции падает и в 5—6*N* H₂SO₄ реакции не наблюдается. Флуороны, в которых R — метил, 3-нитрофенил, 2-окси-3-нитрофенил и 4-диметиламинофенил, в изученных условиях с Sn(IV) не реагируют; *салицилфлуорон* весьма подходит для нефелометрического определения олова, а *p*-нитрофенилфлуорон [9-(4-нитрофенил)-2,3,7-триокси-6-флуорон] — для фотометрического определения микрограммовых количеств олова.

Опубликовано много методик фотометрического определения олова в различных объектах, где в качестве реагента используют *фенилфлуорон* (2,3,7-триокси-9-фенил-6-флуорон).

Реагент растворяется в растворах щелочей с образованием солей; в кислотах растворяется плохо; практически нерастворим в слабокислых водных растворах при pH 1—2. Хорошим растворителем фенилфлуорона является метанол, но из-за его токсичности часто предпочитают использовать в качестве растворителя этанол [90, 150]. Для этой же цели могут быть с успехом применены диоксан и 98%-ная CH_3COOH , для массовых анализов удобнее пользоваться уксусной кислотой, растворимость реагента в которой значительно выше [150].

Реагент обладает амфотерными свойствами. Если представить нейтральное вещество как H_3Pf , то константы диссоциации K_1 и K_2



в 20%-ном этаноле при 25°C равны $K_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 1 \cdot 10^{-7}$. В работе [36] значения констант $K_1 = 6,2 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-7}$. Критерием достаточной степени чистоты фенилфлуорона может служить величина молярного коэффициента погашения, которая при pH 1—2 и $\lambda = 460 \div 470 \text{ нм}$ должна быть не менее $4 \cdot 10^4$ [150, 583].

Проведено спектрофотометрическое исследование внутрикомплексного соединения Sn(IV) с фенилфлуороном [30, 1338].

Фенилфлуорон с Sn(IV) образует оранжево-розовый осадок. В сернокислой среде при малом количестве олова осадок переходит в легко стабилизируемый коллоидный раствор, окрашенный в оранжевый цвет [392]. Таким образом, определение олова с фенилфлуороном правильнее считать фототурбидиметрическим, а не фотометрическим [478]. В солянокислых растворах окрашенное соединение не образуется, вероятно, вследствие большой устойчивости $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ [570].

Для фотометрического определения олова применяют растворы фенилфлуорона:

0,01%-ный метанольный раствор реагента (10 мг реагента растворяют в метиловом спирте, добавляют 1 мл 2 N HCl и разбавляют метанолом до 100 мл). Раствор устойчив [345, 993].

0,03%-ный этанольный раствор [0,03 г реагента растворяют в 100 мл этанола с добавлением 1 мл H_2SO_4 (1:1)]. Раствор становится устойчивым через 4 часа и годен для употребления в течение 4—5 суток [81, 186].

0,05%-ный этанольный раствор, содержащий 1 мл конц. HCl на 100 мл раствора [478].

Готовят также 0,025%-ный раствор фенилфлуорона в 98%-ной уксусной кислоте, предварительно добавляют к сухому реагенту HCl с таким расчетом, чтобы в конечном растворе ее концентрация была 0,1—0,2 N. Такой раствор хранят в темноте несколько месяцев. Перед применением его разбавляют уксусной кислотой до 0,005- или 0,001%-ного [150].

При увеличении концентрации H_2SO_4 от 0,1 до 6N (в присутствии 5% NaCl) чувствительность реакции падает. В 5—6N H_2SO_4 реакция не наблюдается [392]. При более высоком pH появляется розовое помутнение раствора вследствие образования свободного

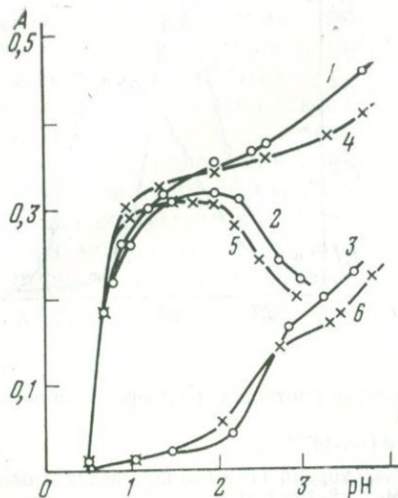


Рис. 6. Зависимость оптической плотности растворов фенилфлуорона (3, 6) и его комплексов с оловом (1, 2, 4, 5) от рН

1, 2, 3 — HCl; 4, 5, 6 — HClO₄; 1, 4 — избыток реагента; 2, 5 — [Me]=[R]=1:1

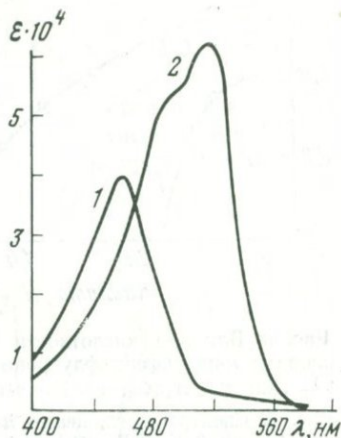


Рис. 7. Спектры поглощения растворов фенилфлуорона (1) и его комплекса с оловом (2) при рН 2,0

реагента. Поэтому при проведении анализа рекомендуют придерживаться оптимальных значений рН. Однако в литературе нет единого мнения об оптимальной кислотности при фотометрическом определении олова с фенилфлуороном. Рекомендуют создавать кислотность в растворе, равную 1—1,3*N* H₂SO₄ [48, 112, 570]; рН 1 [392, 1392]; рН 1,2 [1133]; рН 3,8 [702].

На рис. 6 приведена зависимость оптической плотности растворов фенилфлуорона и его комплексов с оловом от рН. Из этого рисунка видно, что незначительная зависимость оптической плотности растворов комплекса фенилфлуорона с оловом от рН наблюдается лишь в сравнительно узком интервале кислотности: в хлорноокислых и серноокислых растворах при рН 1,0—2,0 и в соляноокислых при рН 1,5—2,2. Из этого следует, что при анализе необходимо использовать именно эту область рН и буферные растворы с достаточно большой буферной емкостью в указанных пределах рН, для чего удобно применять смесь глицина с соляной, серной или хлорной кислотами [150].

Для предотвращения выпадения реагента в осадок, вследствие малой растворимости его в водных растворах, в анализируемые растворы вводят этанол (часто одновременно с введением реагента — в виде его спиртового раствора). Обычно концентрация спирта 20 объемн. % [316]. Рекомендуют повышать концентрацию этанола до 36 объемн. % [1392] или не вводить этанол, а использовать весьма разбавленные растворы реагента [150].

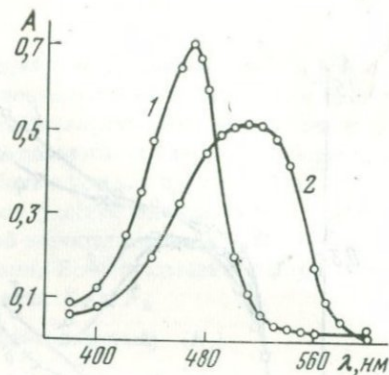
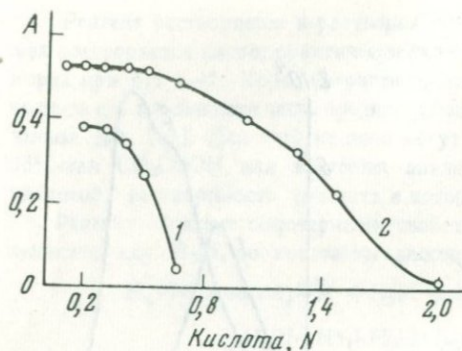


Рис. 8. Влияние кислотности на оптическую плотность раствора комплекса олова с *p*-нитрофенилфлуороном
1 — HCl; 2 — H₂SO₄; [Sn]=0,8·10⁻⁵ M, [R]=4·10⁻⁵ M

Рис. 9. Спектры поглощения *p*-нитрофенилфлуорона (1) и его комплекса с оловом (2) в 0,3 N HCl, [R]=4·10⁻⁵ M, [Me]=8·10⁻⁵ M

Спектры поглощения растворов фенилфлуорона и его комплекса с Sn(IV) приведены на рис. 7 [30, 150, 345]. В состав комплекса Sn(IV) и фенилфлуорон входят в соответствии 1 : 2 [1018]. Стабилизация окраски комплекса достигается введением в раствор желатина [48, 478, 570, 1097], гуммиарабика [570, 693] и поливинилового спирта [345, 402].

Интересно отметить, что сорта желатина, обладающие высокой гелеобразующей способностью (0,1 %-ный их раствор после охлаждения образует гель), не только не стабилизируют раствор комплекса фенилфлуорона с оловом, но даже ускоряют его коагуляцию. Хорошим стабилизатором является пищевой желатин (ГОСТ 11293—65). Для стабилизации достаточно иметь в растворе 0,02 % желатина. Если же концентрации олова в растворе <0,2 мкг/мл, определение проводят без добавления желатина [150].

Измерение оптической плотности раствора комплекса олова с фенилфлуороном проводят при 500 нм [112, 487, 570], 505 нм [478], 508 нм [48], 510 нм [702], 520 нм [150], 525 нм [693, 1392], 530 нм [316].

В литературе имеются данные о величине молярного коэффициента погашения комплекса олова с фенилфлуороном: $\epsilon = 8,0 \cdot 10^4$ (рН 1, $\lambda = 490$ нм) [30]; $\epsilon = 8,0 \cdot 10^4$ (1—1,3N H₂SO₄, $\lambda = 500$ нм) [112]; $\epsilon = 7,7 \cdot 10^4$ (рН 1,1, $\lambda = 505$ —510 нм) [345, 478]; $\epsilon = 3,52 \times 10^4$ (рН 1, $\lambda = 530$ нм) [316]. Время развития окраски комплекса в различных методиках колеблется от 3—5 мин. [478], 10—30 мин. [48, 150, 570, 702, 1027], до 40 мин. [487]. Подчинение закону Бера соблюдается до концентрации 1—2 мкг Sn/мл [1018, 1027, 1392].

Определению олова мешают многие элементы. Присутствие Zr, Ga и Fe приводит к завышенным результатам определения

олова; тантала, фторид-, фосфат-ионов, комплексона III, щавелевой, винной и лимонной кислот — к заниженным. Причем занижающее влияние этих веществ на результаты анализа убывает в ряду: $F^- > \text{комплексон III} > H_2C_2O_4 > H_4C_6O_6 > C_6H_8O_7$ [478]. Сильные окислители разрушают фенолфталеин. Мешают определению олова также Sb, Ge, Mo и Ti. Присутствие в анализируемом растворе 50 $\mu\text{кг}$ As(V) и Sb(V) эквивалентно 0,13 и 0,19 $\mu\text{кг}$ Sn(IV) соответственно [1392]. Небольшие количества Ti, Mo, Nb и Ta можно замаскировать перекисью водорода [345], а Sb — лимонной кислотой [478].

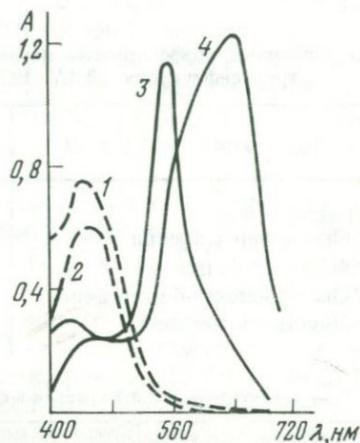


Рис. 10. Спектры поглощения пирокатехинового фиолетового (1, 2) и его комплексов с оловом (3, 4)

1, 4 — в присутствии желатина; 2, 3 — без желатина, соотношение компонентов 1:1, рН4

В присутствии больших количеств веществ, мешающих определению олова с фенолфталеином, необходимо перед фотометрическим определением олова проводить отделение последнего. В зависимости от объекта анализа предпочтительными оказываются различные методы отделения.

n-Нитрофенолфталеин [9-(*n*-нитрофенил)-2,3,7-триокси-6-флуорон] обладает более высокой чувствительностью, чем фенолфталеин [316, 392]. Влияние кислотности на оптическую плотность раствора комплекса *n*-нитрофенолфталеина с Sn(IV) показано на рис. 8 [316]. С увеличением кислотности интенсивность окраски раствора комплекса уменьшается. Это явление может быть объяснено тем, что с *n*-нитрофенолфталеином реагируют ионы SnO^{2+} или $Sn(OH)_2^{2+}$, концентрация которых с повышением кислотности падает.

Спектры поглощения реагента *n*-нитрофенолфталеина и его комплекса с Sn(IV) приведены на рис. 9 [316]. При $\lambda = 530 \text{ нм}$ раствор реагента практически не поглощает света, и определение олова обычно ведут при этой длине волны.

Состав комплекса соответствует отношению Sn(IV) : *n*-нитрофенолфталеин = 1 : 2. Такой же состав соединений с оловом установлен и для других производных триоксифлуорона [316].

В табл. 6 приведены молярные коэффициенты погашения комплексов Sn(IV) с производными триоксифлуорона. Из таблицы видно, что *n*-нитрофенилфлуорон является наиболее чувствительным (из всех изученных соединений этой группы) реагентом на олово.

Кажущаяся константа равновесия реакции $\text{SnO}^{2+} + 2\text{HF} = \text{SnOF}_2 + 2\text{H}^+$ найдена равной $3,9 \cdot 10^{13}$, где Ф — ион *n*-нитрофенилфлуорона [316].

Стабилизация окраски комплекса достигается введением в раствор желатина. Для предотвращения выпадения в осадок реагента

Т а б л и ц а 6

Молярные коэффициенты погашения комплексов Sn(IV) с замещенными триоксифлуорона (0,1*N* HCl, 20%-ный этиловый спирт) [316]

R*	ε при 530 <i>нм</i>	R*	ε при 530 <i>нм</i>
Трихлорметил	14 800	Пропил	18 800
4-Окси-3-метоксифенил	29 300	Фенил	35 200
2,4-Динитрофенил	47 500	<i>o</i> -Оксифенил	40 000
4-Окси-3-метокси-6-нитрофенил	31 200	<i>o</i> -Нитрофенил	54 900
<i>n</i> -Диметиламинофенил	40 750	<i>n</i> -Нитрофенил	60 000

* R — заместитель в 2,3,7-триокси-6-флуороне, находящийся в положении 9.

достаточно добавить в раствор 20 объемн. % 96%-ного этилового спирта. Время развития окраски комплекса и ее устойчивость характеризуют следующие данные. При избытке *n*-нитрофенилфлуорона в 0,1—0,3*N* HCl окраска растворов комплекса достигает максимума через 1 час и не изменяется длительное время. При концентрации 0,05—0,2 *мкг* Sn/*мл* максимальное значение оптической плотности раствора комплекса устанавливается через 30 мин.

Закон Бера соблюдается при содержании олова 0,05—5 *мкг* Sn/*мл* [316].

Определению олова с *n*-нитрофенилфлуороном мешают многие элементы, поэтому фотометрированию обычно предшествует отделение олова [391].

Пирокатехиновый фиолетовый (3,3',4'-триоксифуксон-2''-сульфокислота, пирокатехинсульфопфталеин). Пирокатехиновый фиолетовый является кислотнo-основным индикатором с переходом окраски раствора при pH 0,2—0,8 от розовой к оранжевой, при pH 4,0—7,0 от желтой к зеленой, при pH 8,5—10,2 от фиолетовой к синей и при pH 10,2—12,5 от синей к зеленой [235].

Константы ионизации реагента в зависимости от ионной силы (*μ*) раствора найдены равными: $pK_2 = 8,01 \div 1,10 \mu$; $pK_3 = 10,00 \div 0,91 \mu$; $pK_4 = 11,93 \div 1,03 \mu$ [65], см. также [1475].

Зависимость ионного состояния реагента и положения максимума на кривой светопоглощения от pH рассмотрена в [36]. Реагент используют в виде 0,04—0,05 %-ного водного раствора [642, 828, 1156, 1219] или 0,1 %-ного раствора реагента в этиловом спирте [479].

Спектры поглощения пирокатехинового фиолетового и его комплексов с Sn(IV) приведены на рис. 10 [30]. В отсутствие желатина образуется комплекс красного цвета с максимумом светопоглощения при $\lambda_{\max} = 550 \div 555 \text{ нм}$ [30, 534, 535, 1219, 1317]. В присутствии желатина комплекс имеет синий цвет, $\lambda_{\max} = 620 \div 640 \text{ нм}$ [30, 479, 554, 894, 1146]. При использовании вместо желатина бромида цетилтриметиламмония максимум оптической плотности раствора комплекса смещается и $\lambda_{\max} = 662 \text{ нм}$ [828]. В среде циклогексанона с этанолом (1 : 1) максимум светопоглощения наблюдается при 575 нм [1318]. Определение олова можно проводить также косвенно — по уменьшению светопоглощения раствора реагента (при 440 нм) [535].

Величина молярного коэффициента погашения комплекса, имеющего максимум поглощения при 550 нм , составляет $7,9 \cdot 10^4$ (при pH 3,5) [535]; $6,5 \cdot 10^4$ (при pH 2,5) [1317] и $5,35 \cdot 10^4$ (при pH 4) [30].

Для комплексов олова с пирокатехиновым фиолетовым, имеющих состав 1 : 1 и 1 : 2, при pH 3,0 и $\lambda = 555 \text{ нм}$ получены значения молярных коэффициентов погашения, равные 33 730 и 79 620 соответственно [1475]. Для комплекса с $\lambda_{\max} \approx 620 \div 640 \text{ нм}$ имеются в литературе данные о молярном коэффициенте светопоглощения: $\epsilon = 6,00 \cdot 10^4$ (при pH 4) [30] и в присутствии бромида цетилтриметиламмония $\epsilon = 9,56 \cdot 10^4$ [828]. В среде циклогексанон — этанол молярный коэффициент погашения комплекса $\epsilon = 4,3 \cdot 10^4$ [1318].

В литературе для комплекса Sn(IV) с пирокатехиновым фиолетовым приводятся данные о составе, в котором отношение Me : R = 2 : 3 [30, 479, 554]; 1 : 1 и 1 : 2 ($\lambda_{\max} = 555 \text{ нм}$) [535, 1317, 1475] и 2 : 1 ($\lambda_{\max} = 620 \text{ нм}$) [1317]; для комплекса, образующегося в присутствии бромида цетилтриметиламмония — 1 : 2 [828] (см. также [760, 1076]).

При pH 3,0 пирокатехиновый фиолетовый с Sn(IV) образует три комплекса с соотношением Me : R = 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1. Соответствующие значения логарифмов констант устойчивости этих комплексов равны $7,8 \pm 0,34$; $14,90 \pm 0,30$ и $12,92 \pm 0,34$ [1475].

Для проведения фотометрического определения олова с пирокатехиновым фиолетовым оптимальное значение pH 3—5 [479].

Время, необходимое для полного развития окраски комплекса, 15—20 мин. Через 2 часа интенсивность окраски комплекса возрастает на ~2%, а через 24 часа падает на ~5% [1146, 1317]. В присутствии бромида цетилтриметиламмония измерение оптической плотности раствора комплекса проводят через 5 мин. Окраска раствора комплекса устойчива в течение 2 час. [828]. Подчинение

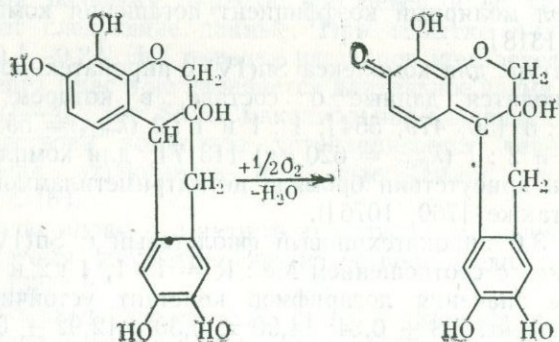
закону Бера наблюдается при концентрации олова 0,24—1,6 мкг/мл (измерение при 555 нм) [535, 1317]; 0,1—0,6 мкг/мл (измерение при 640 нм) [1146] и 0,12—1,2 мкг/мл (измерение при 662 нм в присутствии бромид цетилтриметиламмония) [828].

Определению олова с пирокатехиновым фиолетовым не мешают 500—1000 мг К, Na и Ca; 250 мг Р; 4 мг Cu; 3 мг Fe [479]; Cl⁻, Br⁻, J⁻ и SO₄⁻ [1146]. Олово можно определять в присутствии посторонних элементов при соотношениях 1 : 420 (Cu); 1 : 1160 (Ni); 1 : 1440 (Mn); 1 : 10⁶ (Fe); 1 : 150 (Al); 1 : 100 (Cr); 1 : 380 (Co) [642, 1146].

Определению мешают Zr, Ti, Bi(III), Fe(III), Sb(III), Ga, Mo(VI), In, W(VI), фосфорная, этилендиаминтетрауксусная, лимонная, щавелевая и винная кислоты [535, 1146, 1317]. Высокая концентрация солей снижает результаты определения олова на 20—40%, поэтому большие количества кислоты лучше упаривать. В анализируемом растворе должно быть < 4 мэкв суммы кислот и солей. Реагент вводят в кислый раствор до прибавления буферного раствора. В противном случае получают заниженные результаты (на ~40%) [1317].

При отделении олова, для последующего его определения с помощью пирокатехинового фиолетового, используют экстракцию [89, 534, 1117, 1219, 1318], осаждение в виде сульфида [74, 642] и ионный обмен [1076].

Гематоксилин и гематеин в последние годы часто применяют для фотометрического определения олова. Фактически в обоих случаях реагентом является гематеин, который образуется при окислении гематоксилина по реакции



При изучении комплексобразования олова в ряде случаев применяют в качестве исходного реагента гематоксилин, поэтому оба реагента рассмотрены отдельно.

Гематоксилин представляет собой бесцветное или желтое кристаллическое вещество, краснеющее на свету, т. пл. 100—120°C. Малорастворим в холодной воде и диэтиловом эфире; растворяется в воде и спирте при нагревании, а также в растворах щелочей,

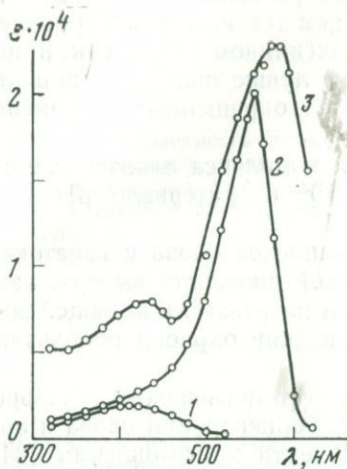


Рис. 11. Спектры поглощения гематоксилина при рН 3 (1), 8 (2) и комплекса с оловом при рН 3 (3)

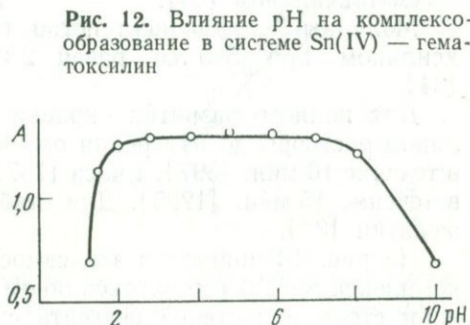


Рис. 12. Влияние рН на комплексообразование в системе Sn(IV) — гематоксин

аммиака и буры. Растворы реагента, особенно щелочные, при стоянии темнеют вследствие окисления гематоксилина кислородом воздуха с образованием гематеина.

Для фотометрического определения олова готовят растворы гематоксилина: 0,06%-ный водный раствор [34]; 0,036%-ный водный раствор [397] и 0,1%-ный раствор в 95%-ном этаноле (на 100 мл раствора гематоксилина добавляют 1 каплю конц. HCl) [1225, 1437].

На рис. 11 приведены спектры поглощения гематоксилина при рН 3, рН 8, а также комплекса с оловом при рН 3. Свободный гематоксин слабо поглощает свет при рН < 8. При рН 8 окраска растворов резко возрастает; одновременно ускоряется необратимое окисление реагента. В литературе отмечается, что образование комплекса с оловом начинается уже в кислой среде, однако при этом оптическая плотность раствора комплекса сильно зависит от рН среды. Образование окрашенного комплекса практически заканчивается при рН ≥ 2. При дальнейшем повышении рН оптическая плотность раствора комплекса заметно не изменяется (см. рис. 12) [34]. Только при рН ~ 8 начинается разрушение комплекса. Оптимальное для фотометрического определения олова значения рН 2—6.

Максимум оптической плотности комплекса олова с гематоксилином при рН 3 наблюдается при $\lambda = 580 \text{ нм}$ [34]. Фотометрическое определение олова проводят при 590 нм, где оптическая плотность свободного гематоксилина практически равна нулю, а комплекс его с оловом характеризуется очень сильной полосой поглощения. При рН 0,8 положение максимума оптической плотности растворов комплексов олова с гематоксилином зависит от его концентрации в анализируемом растворе [1377].

Величину рН анализируемого раствора выбирают в ряде случаев в зависимости от содержания в нем тех или иных примесей, мешающих определению олова с гематоксилином [397]. Так, в присутствии железа и сурьмы определение лучше проводить при рН, при которых эти элементы не образуют окрашенных соединений с гематоксилином [34].

Молярный коэффициент погашения комплекса олова с гематоксилином при 580 нм равен $2,28 \cdot 10^4$ (в интервале рН 3—6) [34].

Для полного развития окраски комплекса олова с гематоксилином растворы до измерения оптической плотности выдерживают в течение 10 мин. [397], 1 часа [1377] и нагревают в кипящей воде в течение 15 мин. [1225]. Для стабилизации окраски используют желатин [34].

На рис. 13 приведена зависимость светопоглощения растворов комплекса Sn(IV) с гематоксилином от концентрации олова и времени стояния раствора реагента с момента приготовления [34]. Из рисунка видно, что при предварительном стоянии раствора реагента чувствительность определения олова несколько повышается. Для раствора реагента, предварительно постоявшего две недели (или более), закон Бера соблюдается лучше. При рН 0,8 и $\lambda = 515$ нм закон Бера не выполняется, но калибровочная кривая воспроизводима [1377].

Определению олова с гематоксилином мешают Al, Sb(III), Bi(III), Cr(III) и Cr(VI), Cu, Ge, Fe(III), Mo(VI), Th, Ti, W(VI), V(IV), Zr, Ce(IV), Hg(II), Se(IV), U(VI), Ag, Mn(VII) и JO_3^- [1225]. Известно [34, 540], что сурьма и железо при рН 2—3 не образуют окрашенных соединений с гематоксилином, это значительно упрощает определение олова. Однако в работе [1437] показано, что Fe(III), Sb(III) и Ti при рН 0,8 мешают определению олова с гематоксилином, а висмут оказывает незначительное влияние.

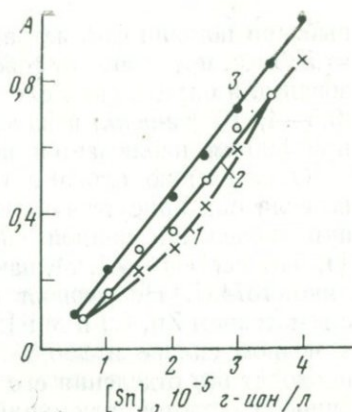
Для отделения олова, при содержании его 10^{-5} — 10^{-4} %, в бронзе его соосаждают с MnO_2 (при рН 4), а при содержании $\sim 10^{-2}$ % Sn возможно прямое определение без разделения (медь маскируют тиомочевинной) [397]. В последнем случае измерения производят при рН 3. Условия отделения олова от элементов, мешающих его определению в безоловянистых бронзах, см. в [56], в ферротитане [442].

При проведении фотометрического определения олова с гематоксилином содержание олова в растворе должно быть (мкг/мл): 0,33—0,67 [34]; 0,1—1,4 [1437]; 1—1,6 [1225]. Для определения 10^{-5} — 10^{-4} % Sn в бронзе навеска должна содержать ~ 10 мкг Sn [397].

При анализе реактивного топлива, содержащего 0,95 % Sn, абсолютная ошибка определения 0,023 % [1225]; относительная ошибка при определении олова с гематоксилином ± 1 % [1437].

Рис. 13. Зависимость оптической плотности растворов комплекса Sn(IV) с гематоксилином от концентрации олова и времени стояния раствора реагента

1 — свежеприготовленный;
2 — выдержка 6 дней;
3 — выдержка 15 дней



Гематеин — коричнево-красные с желтовато-зеленым металлическим блеском кристаллы. Растворимость в 100 г воды 0,06 г; малорастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире; нерастворим в хлороформе и бензоле; легко растворяется в растворах аммиака (коричнево-фиолетовая окраска) и в разбавленных щелочах (ярко-красная окраска). С солями многих металлов образует интенсивно окрашенные соединения [592]. Гематеин образуется при окислении гематоксилина и накапливается при хранении последнего [34, 674а].

Раствор гематеина для фотометрического определения олова готовят следующим образом. 6 г гематоксилина растворяют в 20 мл 99,5%-ного этилового спирта, приливают 60 мл 5%-ной H_2O_2 , нагревают на водной бане 3 часа и разбавляют до 2 л [136]. Используют также 0,05%-ный раствор реагента в абс. этаноле [1404]; иногда применяют раствор реагента в метиловом спирте [1368].

Кислотность раствора и область спектра, при которых проводят измерение оптической плотности, использованы следующие: рН $1,7 \pm 0,2$ [353]; 2—2,5 [136]; 3,2 (по тропеолину ОО) [1368, 1404]; 3,5 [674а]; $\lambda_{\max} = 555$ нм [136]; $\lambda_{\text{изм}} = 570$ нм [537]; 575 нм [353]; 580 нм [136]; 590 нм [1368].

Состав комплексов Sn(II) и Sn(IV) с гематеином соответствует соотношению Me : гематеин = 1 : 2. Методом электрофореза установлено, что окрашенное соединение электронейтрально. Молярный коэффициент погашения при рН 3,5 равен 7600 [674а]. Для полного развития окраски комплекса (до измерения оптической плотности) раствор выдерживают 30—60 мин. [1368, 1404] или нагревают 5 час. при 40°C [136]; для стабилизации окраски применяют желатин [537]; гуммиарабик [136] и поливинил [1404].

При изучении условий фотометрического определения Sn(IV) с гематеином в качестве хромогенного реагента (при рН 2—2,5) в работе [136] отмечено, что калибровочные графики, построенные по данным измерений на спектрофотометре при $\lambda = 490, 546, 555$ и 580 нм, непрямолинейны. Калибровочный же график, построен-

ный при помощи фотометра, снабженного светофильтром с $\lambda_{\max} = 580$ нм, представляет собой прямую линию и может быть использован для определения олова. При концентрации олова в растворе $(0,5-4) \cdot 10^{-5}$ г-ион/л и измерении оптической плотности растворов при 590 нм наблюдается подчинение закону Бера.

Определению олова с гематинном мешают сурьма и висмут, но если они присутствуют в малых количествах, анализ проводят при добавлении винной кислоты [261]. Мешают также Zr, Mo, Ti, Th, Fe(III) и Al. Мешающее влияние Sb(V) при pH 4 невелико [674a]. Не мешают фотометрическому определению олова с гематинном Zn, Cu и Mn [261]. При содержании олова $\geq 0,003\%$ в медном сплаве и $\geq 0,05\%$ в алюминиевом сплаве определение проводят без отделения его [537]. Железо восстанавливают аскорбиновой кислотой, алюминий маскируют фтористым калием [674a].

Кверцетин по ряду характеристик является одним из лучших реагентов для фотометрического определения олова [30]. Для фотометрического определения олова обычно применяют растворы реагента в этаноле.

Раствор кверцетина для фотометрического определения олова готовят следующим образом.

0,1%-ный раствор [93] (0,5 г кверцетина растворяют в 300 мл этилового спирта при слабом нагревании, охлаждают, добавляют 25 мл конц. HCl и доводят объем до 500 мл этиловым спиртом) [579]. Используют также 0,2%-ный [1052, 1127, 1128] и 0,03%-ный растворы [397].

Образование окрашенного соединения олова(IV) с кверцетином наблюдается уже в кислой среде. Проведение фотометрического определения олова с кверцетином возможно в среде 0,2N HCl [1127, 1128]. Для этой же цели применяют 0,25N HCl [771] и 0,2N H₂SO₄ [93]. В растворах с концентрацией компонентов $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ M образование комплекса олова с кверцетином наблюдается уже при pH 2. Однако при повышении pH раствора оптическая плотность увеличивается в несколько раз и достигает постоянного значения при pH 3. Только при pH 10 комплекс заметно разрушается [34]. Поэтому определение олова проводят в интервале pH 3—4 [30].

В результате сравнительного изучения *оксиантрахинонов*, *гематоксилина*, *стильбазо* и *кверцетина* как реагентов для фотометрического определения олова, установлено, что колебания pH анализируемых растворов наименее сказываются на результатах анализа при применении кверцетина [34].

Спектры поглощения кверцетина и его комплекса с Sn(IV) при pH 3,5 приведены на рис. 14 [30, 34]. При фотометрическом определении олова замеры оптической плотности растворов проводят в интервале 420—450 нм, где молекулярная форма кверцетина поглощает свет очень слабо, тогда как комплекс с оловом имеет широкую полосу поглощения [34, 93] с максимумом при $\lambda = 437$ нм [1127, 1128].

При проведении фотометрического определения олова с кверцетином производят измерение оптической плотности растворов при $\lambda = 393$ нм (в смеси бензол — этанол) [1336]; 435 нм (экстракт комплекса в органической фазе) [1052]; 440 нм [30, 771] (эту же длину волны используют для фотометрирования окраски комплекса в среде метилизобутилкетона [579] и 455 нм [682]).

Состав комплекса, по данным [1127, 1128], соответствует соотношению Sn : кверцетин = 3 : 2. По данным [30] оптическая плотность раствора достигает максимума при отношении Sn : кверцетин = 1 : 2 (рН 3,5). Молярный коэффициент погашения комплекса при 450 нм и рН 3—6 равен 8400 [34].

Соединение олова(IV) с кверцетином малорастворимо в воде, но значительно лучше растворяется в этиловом спирте. Поэтому

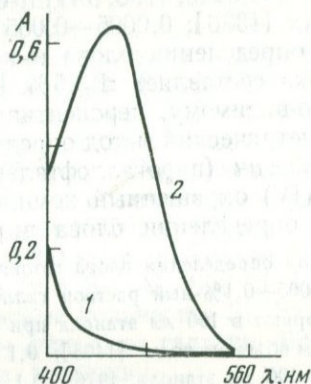


Рис. 14. Спектры поглощения кверцетина (1) и его комплекса с оловом (2), соотношение компонентов 1:1, рН 3,5

реакцию взаимодействия олова с кверцетином обычно проводят в 50%-ном этиловом спирте [34, 771]. В работах [1127, 1128] указано, что 50 мл фотометрируемого раствора содержат 30 мл 96%-ного этилового спирта, а в [93] — 25 мл раствора содержат 12 мл метилового или этилового спирта. Для стабилизации окраски используют желатин [30].

Для фотометрического определения олова с кверцетином предложено экстрагировать комплекс некоторыми органическими растворителями: метилизобутилкетона [579], смесью изоамилового спирта и диэтилового эфира (1 : 1) [397], смесью этилацетата с четыреххлористым углеродом (4 : 1) [1052], бензолом [1336].

Перед фотометрированием выдерживают раствор в течение 15 мин. [93, 459]; перед экстракцией комплекса — 5 мин. [397], 10—30 мин. [579]. Окраска комплекса олова с кверцетином устойчива в течение ~24 час. [93].

Закон Бера соблюдается при фотометрировании растворов с концентрацией олова, не превышающей 5—6 мкг/мл [30, 1127, 1128].

Недостатком кверцетина, как и большинства других реагентов для фотометрического определения олова, является образование

им окрашенных соединений с рядом элементов, в том числе с сурьмой и железом, которые очень часто сопутствуют олову. Определению мешают также Al, Sb, Cu, Mo, Nb, Ta, Ti, W, V, Zr, пирофосфат-, цитрат-, тартрат- и оксалат-ионы [34, 1127, 1128, 1336], а также висмут и тиомочевина в больших концентрациях [1127, 1128]. Влияние Cu(II) и Fe(III) устраняют добавлением тиомочевины [34, 93, 771, 796, 1127, 1128].

Чувствительность фотометрического метода определения олова с кверцетином такова, что позволяет определять 10^{-4} — 10^{-3} % Sn в металлическом никеле при навеске в 1 г [397]; 0,001—0,5% (с ошибкой 10—15%) в рудах и продуктах обогащения [93]; 0,01—1% (ошибка определения $\pm 5\%$) в медных сплавах [682, 771]; 0,001—0,2% (с ошибкой, равной $\sim 4\%$) в стали при содержании олова $\sim 0,01\%$, [796, 1411]; 0,0005—0,025% в высоколегированных сталях [1336]; 0,0005—0,005% в цинке и его сплавах [579, 821]. При определении олова в консервированных продуктах средняя ошибка составляет $\pm 3,5\%$ [1052].

По-видимому, перспективным может оказаться экстракционно-фотометрический метод определения Sn(IV) с *морин*ом [66].

Галлеин (пирогаллофталейн; 4,5-диоксифлуоресцеин) образует с Sn(IV) окрашенный комплекс и применяется при фотометрическом определении олова в различных объектах.

Для определения олова готовят растворы реагента:

0,005—0,1%-ный раствор галлеина в этаноле [1004, 1042]; 0,1 г галлеина растворяют в 100 мл этанола при нагревании, отфильтровывают и разбавляют равным объемом воды [1405]; 0,1 г галлеина растворяют в смеси 0,5 мл конц. HCl и 100 мл этанола [976]; 0,1 г галлеина растворяют в 100 мл этанола при нагревании, отфильтровывают и разбавляют равным объемом 0,015%-ного раствора метиленового голубого [824, 1405].

При определении олова с галлеином создают кислотность раствора 0,3N H_2SO_4 (перед экстракцией комплекса циклогексаном) [976]; 0,15N HCl (при малых содержаниях олова 0,05N HCl) [382]; $pH \leq 2,0$ в присутствии хлорида или бромида цетилапиридина [376, 1190]; pH 2—2,5 [572, 1169]; в работах [824, 1042] pH устанавливают с помощью хлорацетатного буферного раствора, содержащего 50 г $ClCH_2COOH$ + 50 г $ClCH_2COONa$ + 25 г $NH_2OH \cdot HCl$ в 500 мл воды или 45 г $ClCH_2COOH$ + 75 г $ClCH_2COONa$ + 20 г $NH_2OH \cdot HCl$ в 1 л [1004, 1405].

Измерение оптической плотности комплекса проводят при $\lambda = 495 \div 500$ нм (экстракционно-фотометрическое определение олова) [382, 976, 1169]; 520—530 нм [376, 1042, 1190]; 575—605 нм [382, 572, 1004].

Окраска комплекса стабилизируется по данным [1004, 1190, 1405] за 10—15 мин.; по данным [1042] — 45 мин. При экстракционно-фотометрическом определении для образования комплекса перед экстракцией необходимо выдержать раствор в темноте при $30^\circ C$ в течение 1 часа [976]. Такое же время необходимо для выдер-

живания раствора при 15°C по методике [376]. При pH 2—2,5 окраска раствора комплекса стабильна в течение 2,5—3 час. [572].

Подчинение закону Бера имеет место при концентрации 0—5 мкг Sn/мл [1190] или 0,1—2,0 мкг Sn/мл в экстракте при экстракционно-фотометрическом определении (комплекс экстрагируют амиловым спиртом) [1169].

Определению олова с галленом мешают Al, Bi, Fe(III), Sb(III), Th и Zr [376]; при экстракционно-фотометрическом определении (экстракция амиловым или изоамиловым спиртами) мешают Ce(IV), Fe(III), Ge, Mo, Sb(III), Ti, V(V), W и Zr [382, 976, 1169]. Кроме того, большие количества сульфат-ионов уменьшают, а хлор- и нитрат-ионов увеличивают светопоглощение раствора комплекса. Для удаления мешающих элементов экстракт промывают растворами подходящих маскирующих веществ. Так, Sb, W и Zr маскируют винной кислотой; Fe(III) и V(V) восстанавливают аскорбиновой кислотой; Mo и Ti вымывают раствором H₂O₂ [382]. При определении 0,3—0,4% Sn по методике, описанной в [1004], определению не мешают Ti, Nb, Ce, Th и Zr, а по методике, предложенной в [1190], — Bi, Sb(III), Th, Mo, Fe(III), Ge. Определению олова экстракционно-фотометрическим методом, с извлечением галленового комплекса олова циклогексаном [976], не мешают щелочные и щелочноземельные элементы; 1000-кратные количества Pb, Zn, Cd, Ni и Zr; 100-кратные количества Be, Al, Sb, Bi, La, Ti, Mo, W, Mn, Co, Cu, Ag и Mg; 10-кратные количества Si, Fe и Th. Мешают Ge, Fe(III), V(V) и Cr(VI) — окисляют галлен. Влияние фтора устраняют добавлением соли циркония.

Дитиол (4-метил-1,2-димеркаптобензол; толуол-3,4-дितिол) — твердое слегка желтоватое вещество (т. пл. 31°C). В воде и кислых водных растворах дитиол растворяется плохо, хорошо растворим в водных растворах щелочей и в органических растворителях [36, 486].

В недавнем прошлом дитиол наиболее широко применяли для определения следов олова [486]. Дитиол — слабая кислота, первая константа диссоциации которой равна $4 \cdot 10^{-6}$, он легко окисляется кислородом воздуха, образуя дисульфид. Хранят дитиол в запаянных стеклянных ампулах. Для повышения устойчивости дитиола в растворе NaOH (в котором он обычно используется) вводят тиогликолевую кислоту. Значительно удобнее использовать при определении олова вместо дитиола его соединение с цинком, устойчивое на воздухе [806]. При взаимодействии с кислотами или щелочами дитиолат цинка выделяется дитиол и образуется нужный для фотометрического определения олова раствор.

Для фотометрического определения олова готовят растворы реагента:

0,1 г реагента растворяют в 50 мл 1%-ного NaOH. В качестве стабилизатора добавляют 0,3—0,5 мл тиогликолевой кислоты. При хранении на холоду раствор устойчив в течение недели [486]; 0,15%-ный раствор в 2%-ном NaOH

с добавлением 5 капель тиогликолевой кислоты на 100 мл раствора. Для анализа используют свежеприготовленный раствор [345].

Дитиол взаимодействует со многими металлами с образованием малорастворимых соединений. Из водных растворов дитиол осаждает Cu, Ni и Co (осадки черного цвета), Bi (кирпично-красный осадок), Pb и Sb (желтый осадок), Mo(IV) (желто-зеленый осадок), W (зелено-голубой осадок). Дитиол с Sn(II) образует розово-красный осадок. Дитиол восстанавливает Sn(IV) и взаимодействует с ним, но медленнее, поэтому его предварительно восстанавливают. В качестве восстановителя обычно используют тиогликолевую (меркаптоуксусную) кислоту.

Природа соединения, образующегося при взаимодействии дитиола с оловом, изучена в [1270].

В первоначальном варианте колориметрического определения олова с дитиолом предусматривалось сравнение испытуемой и стандартной суспензий дитиолата олова в отраженном свете [804, 805]. В этом случае определению не мешает 2%-ное содержание в растворе щелочных и щелочноземельных металлов, Mg, Zn, Al, галогенид-, цианид-, роданид-, борат-, оксалат- и тартрат-ионов. Фторид-ионы тормозят образование окраски, а фосфат-ионы уменьшают ее интенсивность. Не оказывает влияния железо (при концентрации до 0,5%) и марганец (до 1%). При 7%-ной концентрации HCl в растворе свинец не взаимодействует с дитиолом. Нитрит-ионы дают красную окраску.

При фотометрическом (фототурбидиметрическом) определении олова с дитиолом для обеспечения стабильности коллоидного раствора дитиолата олова(II) применяют гуммиарабик, однако некоторые синтетические препараты «тинол», «дисперзол» [721] более эффективны.

Дитиол с двухвалентным оловом реагирует в соотношении 1:2. Максимум светопоглощения образующегося коллоидного раствора находится при 535 нм, молярный коэффициент погашения равен $5,8 \cdot 10^4$, время развития окраски 10 мин. Определению мешают Bi, Ag, Hg, Cd, Mo, W, F⁻, PO₄³⁻ [345].

Сравнительное изучение дитиола и *фенилфлуорона*, как реагентов для фотометрического определения олова, показало, что первый уступает второму по чувствительности и более подвержен мешающему влиянию других элементов [1229].

Реагенты, используемые при фотометрическом определении олова, приведены в табл. 7.

Кроме рассмотренных выше реагентов для фотометрического определения олова применяют *антразо* [293], *о-дианизидин* и *феррицианид* [674], *производные димеркаптотиопирона* [561], *n-диметиламинофлуорон* [542], *диметилдиселенокарбаминат натрия* [87], *дитизон* [429, 1010, 1453], *диэтилдитиокарбаминат натрия* [789], *кристаллический фиолетовый* [870], *метилтимоловый синий* [541, 542], *3-нитро-4-оксифениларсоновую*

Таблица 7

Фотометрические методы определения олова

Реагент	λ , нм	ϵ	Влияние других ионов	Литература
Ализариновый синий	580	$9,5 \cdot 10^3$	Мешает Mo	[986a, 990]
Бромпирагаллоловый красный	515	$1,8 \cdot 10^4$	Мешают Sb, Ag	[1441]
Бутилродамин С	560	—	Мешают Ga, Sb, Cu, Hg, Pt, In, Tl, Fe	[627]
Диазиновый зеленый К	—	—	Не мешают большинство анионов и 60 катионов	[145]
5,7-Дибром-8-оксихинолин	410	—	Bi, Cu, Pb, Fe маскируют тиомочевинной	[409, 1324]
ДМБАФАК *	600	$4,3 \cdot 10^4$	Мешают Al, Fe, Mn, Co, Ni	[165]
Какотелин	—	—	Мешает V	[946a, 1191]
Ксиленоловый оранжевый	536	$2,2 \cdot 10^3$	Не мешают Ag, Al, As, Be, Zn, Pb, Cd, Ti, W, Ni, Cu, Co, Tl, Fe(II), Se, Si. Мешают Sb, Nb, Ga, V, Bi, Fe(III), Zr, In	[30, 139, 542]
Люмогаллион	510	$(1,69 \pm 0,15) \cdot 10^4$	Мешают комплексон III, $H_2C_2O_4$, NaF, значительные количества лимонной и винной кислот. Не мешают In, Zn, Fe, Cd, Ni, Sb, Cr, Co (100 мкг/25 мл)	[347]
Морин	415—430	$2,74 \cdot 10^4$	Не мешают Cu, Fe(II), Cd, Zn, As, Bi, Ca, Mg, Na, P, 30-кратные количества Ge. Мешают Sb, Ti, Mo, W, Ta, Nb, Zr, Th, Al, Pb, Fe(III), фторид-ионы, оксалат-ионы, тартрат-ионы	[112, 518, 1283]
2-Окспиперинафтинденон-1	360—536	$(4,48—5,38) \cdot 10^3$	Не мешают соизмеримые количества Pb, Cu, Tl. Мешают Bi ($1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) и Sb ($5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л)	[43]
8-Оксихинолин	385—390	—	Мешают Fe, W, Nb, Ta	[91, 314, 555, 598, 876, 1516]
4-(2-Пиридилазо)-резорцин	515	$4,85 \cdot 10^4$	Определению 15 мкг Sn не мешают 20 мкг Sb, 100 мкг Fe, 1 мкг Bi, Ti	[1053]
3'-Пиридилфлуорон	475—550	—	Не мешают Cd, Fe(II), Pb, Zn, Cu ($\leq 0,2$ мг/мл)	[675, 675a]
Пирролидиндитиокарбаминат натрия	400—440	—	Не мешают Ag, Al, Bi, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn, Cl, NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Мешает F ⁻	[875, 1084]

Таблица 7 (окончание)

Реагент	λ , нм	ϵ	Влияние других ионов	Литература
Родамин В	522,5 и 572,5	—	Мешают \geq десятикратные количества Hg, Fe, Sb, Bi	[673]
Салицилиденамино-2-тиофенол	415	$1,61 \cdot 10^4$	Определению 25 мкг Sn не мешают 1000 мкг Fe(III), Co, Mo(VI), Bi, Hg(II), Cd, Zn; 100 мкг V(IV), V(V), Cr(III), As(III), Sb(III), Pb, Ag, PO_4^{3-} , F^- ; 5 мкг Cu(II)	[356, 952]
Стильбазо	500—515	$5,00 \cdot 10^4$	Мешают Fe(III), Cr(VI), V(V), W(VI), Mo(VI), Al, Sb, Nb, Ta, Ti, Zr. Не мешают Cd, Mg; 2 мг/100 мл Fe, Be; 1 мг/100 мл As, Pb; 5 мг/100 мл Mn, Ni, Co; 0,2 мг/100 мл Cu, Bi	[34, 210, 299, 397, 480, 481, 542]
Тетраодметилового голубого иодида	600	—	Мешают As(III), Hg, S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, органические растворители и соединения щелочного характера	[845]
Флавонол	390—406	—	—	[414]
Хромэтилпиразол	630	$4,40 \cdot 10^4$	Не мешают 10 000-кратные количества Al, Ge, Pb, Mg, Ca, Ba, щелочных металлов; значительные количества Fe (в присутствии аскорбиновой кислоты), Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , цитрат-ионы; десятикратные количества Mo, W. Мешают J^- , NO_3^- , F^-	[166]

* ДМБАФАК — 4-Диметиламинофенил-4'-метилбензиламинофенилантипирилкарбинол.

[1452] и пикролоновую [8] кислоты, пирогалловый красный [542, 1242], тиомочевину [113, 1222],* флавоносulьфоновую кислоту [415] и хинализарин^т [1474].

Для фотометрического определения олова используют также образование тройного соединения $Sn-Fe$ —диметилглиоксим [33, 154]; развитие синей окраски при взаимодействии Os(VIII)^т и пирокатехина в присутствии Sn(II) [1201]; катионный хелат *трис*-1,10-фенантролин—Fe(II) в присутствии большого избытка $H_2C_2O_4$ [591]; ионные ассоциаты, комплексный анион которых образован Sn(IV) и 3,5-динитропирокатехином, а катион — основным красителем [394] (см. рис. 15); либо комплексный катион,

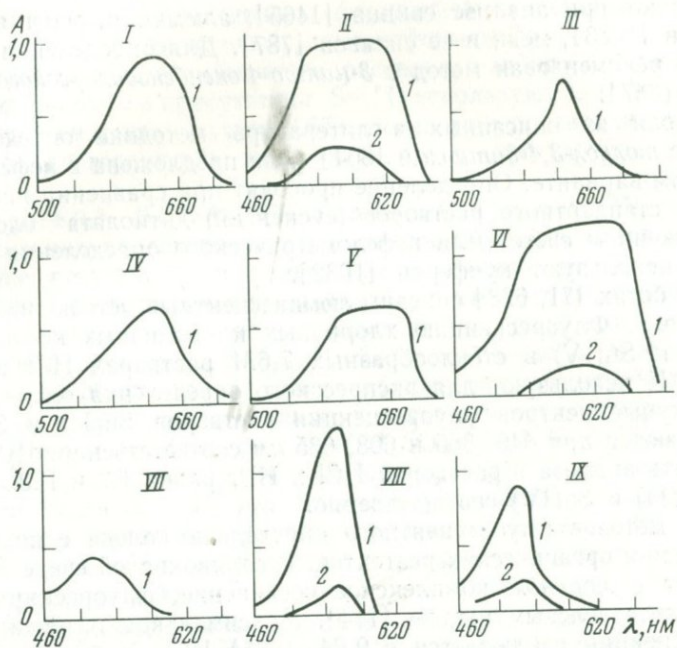


Рис. 15. Кривые светопоглощения экстрактов ионных ассоциатов реагентов с 3,5-динитропирокатехинолыванной кислотой (1) и контрольной пробы (2)

состоящий из Sn(IV) и 8-оксихинолина, а анион — метиловый оранжевый [465]; либо комплекс Sn(IV) с 3,4,5,6-тетрахлоро-3',4',5',6'-тетраоксифлуороном и 1,3-дифенилгуанидином [377]. Определению олова в последнем случае мешают Al, Bi, Fe(III), Tl(I), Sb(III), Th и Zr.

В ацетоне SnCl₂ и SnCl₄ могут быть определены фотометрически с помощью KJ [3].

На рис. 15 приведены кривые светопоглощения экстрактов реагентов (I—IX) с 3,5-динитропирокатехинолыванной кислотой (1) и контрольной пробы (2). В качестве реагентов использованы: I — бриллиантовый зеленый, II — метиловый фиолетовый, III — малахитовый зеленый, IV — нильский голубой A, V — метиленовый голубой, VI — основной голубой, VII — феносафранин, VIII — родамин В и IX — родамин 6Ж. Причем в качестве экстрагентов применяли четыреххлорный углерод (I и III), бензол (II, IV, VI, VIII и IX) и хлороформ (V и VII).

Другие методы

Для турбидиметрического определения олова используют в качестве реагентов органические производные мышьяка. Фениларсоновую кислоту для турбидиметрического определения олова

применяют при анализе свинца [1465], алюминия, магния и их сплавов [1033], меди и ее сплавов [787]. Для определения олова в меди рекомендован метод с *3-нитро-4-оксibenзоиларсоновой кислотой* [867].

Первая из описанных в литературе методика определения олова с *толуол-3,4-дитиолом* [804] была предложена в **нефелометрическом** варианте. Определение проводят при сравнении испытуемого и стандартного растворов (суспензий) дитиолата олова(II) в отраженном свете. Для нефелометрического определения олова также используют купферон [1032].

В работах [71, 628] описаны **люминесцентные** методы определения олова. Флуоресценцию хлоридных и бромидных комплексов Sn(II) и Sn(IV) в стеклообразных 7,6M растворах HCl и HBr при 77°K используют для экспрессного определения олова [59]. Максимумы спектров флуоресценции растворов Sn(II) и Sn(IV) наблюдаются при 440, 585 и 608, 635 нм соответственно. Чувствительность анализа в растворах HCl и HBr равна 1,2 и 120 *мкг/мл* для Sn(II) и Sn(IV) соответственно.

Ряд методов флуоресцентного определения олова основан на применении органических реагентов. В солянокислой среде Sn(IV) образует с *морин* комплексное соединение, флуоресцирующее в УФ-свете зеленым цветом [114]. Максимальная интенсивность флуоресценции наблюдается в 0,04—0,06N HCl. Увеличение концентрации HCl приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции вплоть до практического исчезновения ее (0,2N HCl). Оптимальная концентрация морина в анализируемом растворе 0,005%. Определению мешают Fe(III), Sb(V), Mo(VI), W(VI), Al и F⁻, поэтому их необходимо отделять.

Экстракционное отделение олова в виде иодида олова позволило существенно упростить методику флуорометрического определения олова с *морин* при анализе минерального сырья, содержащего 0,006—0,4% Sn [629].

Комплексное соединение олова(IV) с *8-оксихинолином*, экстрагирующееся хлороформом при pH 2,7—5,6, флуоресцирует в УФ-свете желто-зеленым цветом [112]. Для количественного извлечения 1,0—15 *мкг* Sn в указанном интервале pH достаточно 3 *мл* 0,5%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе. Флуоресцентному определению олова в виде оксихинолината олова мешают In, Fe(III), Al, Zn, Cu, Ge(IV) и др.

Предложен [1241] простой и чувствительный ($\sim 10^{-9}$ г Sn) метод определения олова, на результаты которого практически не влияет исходное валентное состояние олова. Метод основан на измерении интенсивности флуоресценции комплекса олова с *8-оксихинолин-5-сульфокислотой* в водном растворе при pH 4—5,2. Интенсивность флуоресценции (при $\lambda = 510 \div 515$ нм и длине волны возбуждающего света 360 нм) пропорциональна концентрации олова в пределах 0,005—0,25 *мкг/мл*, достигает максимума через 10 мин. после прибавления реагента и остается постоянной в течение не-

скольких часов. Интенсивность флуоресценции повышается в этаноле, метаноле, диоксане и диметилформамиде.

Флуоресценцию аммиачного раствора 6-нитро-2-нафтиламин-8-сульфокислоты в присутствии Sn(II) используют для определения последнего в медном сплаве [667]. Вследствие подавления флуоресценции посторонними катионами олово предварительно отделяют.

В среде 0,1—0,5 N H₂SO₄ флавонол образует с Sn(IV) комплексное соединение, дающее голубую флуоресценцию в УФ-свете [816]. Лучшие результаты получают при освещении ртутной лампой, снабженной светофильтром, пропускающим свет с длиной волны 405 нм, максимум в спектре флуоресценции лежит при $\lambda=470$ нм. Проведение указанной реакции в 33%-ном растворе N,N-диметилформамида обеспечивает лучшую растворимость комплексного соединения и большую стабильность интенсивности флуоресценции. Оптимальная кислотность 0,12 N H₂SO₄ (pH 1,25—1,45). Отношение олова к флавонолу в комплексе равно 1 : 1. Определяемые концентрации 0,1—3,0 мкг Sn/мл. В указанных условиях одновременно с оловом флуоресцирует цирконий. Определению мешают Mo, F⁻ и PO₄³⁻. Метод используют для определения олова в силикатных породах [1000].

3,4',7-триоксифлавоин образует с Sn(IV) флуоресцирующий комплекс. Максимум возбуждения реагента находится при 377 нм, комплекса — при 427 нм; максимум флуоресценции 3,4',7-триоксифлавоина наблюдается при 485 нм, комплекса — при 478 нм. При выделении олова из анализируемых объектов (почвы, минералы, растительные материалы) экстракцией в виде SnJ₄ толуолом (9N H₂SO₄ в присутствии KJ) определению 1 мкг Sn не мешают 1 мкг Sb и Ta; 10 мкг W, Ga и Nb; 100 мкг Al, Ba, Sr, Hf, Zr, Ge, Be и Bi; 1 мг As, Zn, Tl, Mo, Si, Au, P, Ce и 10 мг Fe. Чувствительность определения 0,02 мкг Sn (с ошибкой $\pm 10\%$) [897].

Флуоресценцию раствора комплекса олова(IV) с родамином C в бензоле при 580 нм (возбуждающее излучение 565 нм) используют для определения 0,002—0,1% Sn в сплавах Al и Mg, содержащих Cu, Mn, Si, Zn и Fe [1224].

Предложен люминесцентный метод определения Sn(II) в присутствии Sn(IV) [132a], использующий люминесценцию Sn(II) в органических растворах, в которых Sn(IV) способностью люминесцировать не обладает.

Изучено влияние температуры на спектры и выход люминесценции растворов солей олова [60, 61]. Результаты исследования люминесценции растворов солей олова(II) приведены в [58].

**Фотометрия пламени, атомно-абсорбционные
и атомно-флуоресцентные методы**

Методы эмиссионной фотометрии пламени [982], нашедшие широкое распространение в аналитической практике после 1945 г., редко используют для определения олова. Чувствительность определения по аналитическим линиям атома Sn 303,41 и 317,50 нм равна 1 мкг/мл [83]; по канту молекулярной полосы SnO при 348,5 нм получена такая же чувствительность [83, 440]. В пламени смеси водорода с кислородом олово может быть определено с чувствительностью $n \cdot 10^{-1}$ мкг/мл [1389]. В пламенах возбуждаются также аналитические линии олова с длиной волны 284,00; 286,33; 300,91; 326,23; 333,06 и 380,10 нм; измерения можно проводить и по кантам молекулярных полос SnO при 326,2; 332,3; 338,8; 341,6; 358,5; 369,1; 372,1; 383,3; 386,5; 398,4 и 485 нм [440, 506].

Линия Sn 254,7 нм интенсивна лишь в восстановительной зоне пламени смеси ацетилен с кислородом (во внутреннем конусе и вблизи него) [835].

Значительно более широкое использование в аналитической практике в последние годы находят методы атомно-адсорбционного определения олова. Использование атомной абсорбции в пламени позволяет проводить определение олова в широком диапазоне концентраций и сочетать достаточно высокую точность и экспрессность анализа.

В качестве источника «просвечивающего» излучения при определении олова обычно применяют лампы с полым катодом [977, 1506а]. Лампа с полым медным катодом, покрытым оловом с дополнительным разрядом (аналитические линии Sn 224,6 и 235,4 нм), позволила увеличить интенсивность линий олова в 70 раз по сравнению с обычной лампой с полым медным катодом [776]. Предложено также использовать при определении олова ксенонную лампу со сплошным спектром [1170]. Хорошие результаты получены при применении безэлектродной высокочастотной разрядной лампы с несущей частотой 2450 ± 25 Мгц и частотой модуляции импульсами П-образной формы 50 гц. Электрическая модуляция способствует увеличению стабильности спектра, а яркость в 60—1250 раз выше, чем яркость ламп с полым катодом. При использовании такой лампы чувствительность определения олова повышается, а линейная область градуировочной кривой охватывает больший интервал концентраций, чем в случае немодулированных источников [753].

Для перевода олова в атомарное состояние предложено использовать различные пламена смесей водорода с воздухом [753, 977, 1188, 1322, 1323], ацетилен с воздухом [84, 809, 1111, 1119, 1155, 1394], водорода с закисью азота [1504], ацетилен с закисью азота [271, 661, 741, 761, 974, 1038, 1074, 1503], водород — азот

с воздухом [1045], кислород — азот с ацетиленом [661], ацетилен с кислородом [1506а], водорода с кислородом [776]. Обнаружено, что в пламени смеси метилацетиленпропандиена с закисью азота олово не поглощает света [1157]. Высокотемпературные пламена смесей ацетилена с закисью азота и ацетилен — азот с кислородом (2900°C) позволяют сделать результаты анализа менее чувствительными к различным помехам [661, 741].

Чувствительность определения олова в пламени смеси ацетилен с закисью азота выше, чем в случае ацетилена с воздухом [1503]. Применение пламени водород — воздух обеспечивает большую чувствительность определения олова, чем в случае пламени ацетилена с закисью азота [1058], но помехи от посторонних веществ в этом пламени значительно больше, чем при использовании пламени ацетилен — воздух [1045, 1188]. Имеются, однако, указания [977], что при применении водородно-воздушного пламени определению олова не мешают 6 мг/мл Fe и 2 мг/мл Al, As, Re, Bi, Ca, Cd, Cr, Li, Mg, Mn, Ni, Sb, Pb, V и Zn.

При использовании пламени предварительно смешанных Ag—H₂ и N₂—H₂, свободно горящих в воздухе, установлено, что кремний уменьшает оптическую плотность пламени, а железо увеличивает ее по всем аналитическим линиям олова. Так, 1% поглощения света в отсутствие FeCl₃ по линиям 224,6; 235,4 и 286,3 нм соответствуют концентрации 0,33; 1,76 и 0,70 мкг Sn/мл соответственно. В присутствии FeCl₃ соответствующие концентрации олова снижаются до 0,12; 0,63 и 0,29 мкг/мл. Кроме того, добавление FeCl₃ к анализируемому раствору устраняет влияние других элементов (за исключением Bi, Ce, Pd и V). Поэтому в анализируемые растворы рекомендуют вводить FeCl₃ [1204].

В случае, когда в качестве горючего газа при атомно-абсорбционном методе определения олова использовали ацетилен, находящийся в баллоне в виде раствора в ацетоне, была обнаружена зависимость поглощения света оловом от степени заполненности баллона газом. В пламени ацетилен — воздух поглощение света оловом возрастает при уменьшении давления ацетилена в баллоне, когда газ содержит много паров ацетона [1155]. Максимальную чувствительность определения олова в пламени ацетилен — воздух получают при использовании коптящего пламени [84].

Различные вещества, содержащиеся в анализируемом растворе олова, по-разному влияют на поглощение света атомами олова в пламени. Так, азотная кислота почти не оказывает влияния, фосфорная и серная кислоты снижают результаты определения олова в пламени водород — воздух. Щелочноземельные металлы (за исключением бария) и титан увеличивают, а алюминий уменьшает поглощение света атомами олова [1045].

В пламени водород — кислород до 4% HCl и HBF₄ не снижают поглощение света атомами олова. Уменьшение поглощения наблюдается в присутствии HNO₃, H₂SO₄ и H₃PO₄. Незначительно вли-

яют на результаты определения олова 1 *мг/мл* Pb, Ca, Zn и Ni (максимальное отклонение результатов 2—4%) [776].

При определении олова с использованием пламени ацетилен — воздух (восстановительное пламя) присутствие калия вызывает увеличение отсчетов для олова на 8—12%. Поэтому в присутствии калия рекомендуют метод добавок или метод введения калия в стандартные растворы [1119]. Для олова (как и для ряда других металлов, имеющих малую степень атомизации в пламени и большую энергию связи металл — кислород) получено увеличение чувствительности при поступлении его в пламя в виде фторидных комплексов или соединений, в которых металл связан с атомом углерода, по сравнению со случаями введения олова в виде обычных или оксисолей, а также комплексов, содержащих лиганды с атомом кислорода как донором [1343].

При атомно-абсорбционном определении олова используют щелевые горелки (80×0,5 *мм*) [1504]; комбинированную горелку-распылитель с кюветой из окиси алюминия, нагреваемой в трубчатой печи до 1000—1200°C [1291, 1293]; абсорбционные кюветы и кольцевые горелки [1009].

Анализируемое вещество испаряют также из тигля, помещенного внутрь абсорбционной кюветы-трубы, обогреваемой пламенем [803].

Изучено влияние градиентов температуры на пространственное распределение нейтральных атомов в кювете. Рекомендован критерий выбора оптимальной длины кюветы в целях получения максимальной чувствительности в зависимости от положения зоны максимального поглощения и зоны, где измеряемая оптическая плотность равна половине максимальной оптической плотности [669]. Установлено также [1293], что оптимальный наклон горелки по отношению к кювете (25—60°) зависит от диаметра последней. С ростом количества горючего в пламени поглощение света атомами олова достигает максимума, а затем падает.

При определении олова атомно-абсорбционным методом используют также и непламенные атомизаторы — полый катод [1162], графитовую кювету [238] и графитовый стержень [1304].

При атомно-абсорбционном определении олова используют аналитические линии этого элемента 224,61 *нм* [741, 776, 974, 1188, 1204]; 233,48 *нм* [741]; 235,4 *нм* [776, 1204]; 242,17 и 270,65 *нм* [741]; а также 286,3 *нм* [977, 1204]. В зависимости от области концентраций олова измерения проводят по различным линиям: 224,61 *нм* — 0—4% Sn; 270,65 *нм* — 4—8% Sn; 233,48 *нм* — 8—19% Sn; 242,17 *нм* — 19—80% Sn [741].

Чувствительность определения олова атомно-абсорбционной спектрофотометрией характеризуют следующими данными (*мкг/мл*): 9,0 [84], 5,0 [440], 34 (щелевая горелка, пламя водород — закись азота), 3 (та же горелка, пламя ацетилен — закись азота) [1504], 0,5 [271] и 0,16 [1168]; при применении кюветы из Al₂O₃ получена чувствительность 0,04 *мкг/мл* [1323].

Чувствительность атомно-абсорбционного определения олова может быть повышена при применении диафрагм на конденсорных линзах для выделения оптимальной зоны пламени [985].

В различных объектах олово определяют при концентрациях до 80% [741]; 2—50% (воспроизводимость 1—2%) [1113]; 0,005—2% [1035, 1301, 1348]; $\geq 0,001\%$ [974]; $(1-2) \cdot 10^{-4}\%$ [953, 1034, 1506a]. При использовании графитовой кюветы получена еще более высокая чувствительность [238].

Описано определение олова атомно-абсорбционным методом в геологических образцах [741, 977, 1323], концентратах [741], атмосферных частицах [1005], неорганических силикатах [1087, 1110], алюминий-железо-никелевых сплавах [761], цинковых сплавах [271, 1394], меди и ее сплавах [776, 1035, 1038, 1168, 1204], свинце [935], свинцовых сплавах [776, 1036, 1166], алюминиевых сплавах [271], титановых сплавах [1095], циркониевых сплавах [776, 1348], жести [809], соединениях плутония, урана и реактивах, применяемых для их химической обработки в процессе подготовки к анализу [953], чугуна, железе, стали [271, 881, 974, 1204], ферросилиции [1110], серебряном припое [1120], полиграфическом металле [949], перекиси водорода [650] и моторном масле [1258].

Предложен абсолютный метод определения концентрации металлов (в том числе олова) по отсчету прибора без применения стандартов [839]. Экспериментальные данные для олова отличаются от теоретически рассчитанных менее чем в 2 раза.

Атомная флуоресцентная фотометрия пламени для аналитических целей была впервые применена в 1964 г. Метод предусматривает распыление пробы в пламя для перевода атомов олова в основное состояние, как и при измерении атомной абсорбции, однако в данном случае измеряют не поглощение света, прошедшего через пламя, а интенсивность спектра флуоресценции пламени, возникающей при освещении его посторонним источником. Применение этого метода оказалось, в частности, перспективным для определения олова [1497]. Метод атомно-флуоресцентной спектроскопии с использованием в качестве источника света безэлектродных разрядных ламп [827] применяют для определения олова по линиям, расположенным в области 220,0—380,0 нм [754]. По линии 303,4 нм получена чувствительность в пламени смеси аргон — кислород с водородом, равная 0,45; 0,15 и 0,12 мкг/мл при использовании модулятора света, расположенного между пламенем и монохроматором, между источником и пламенем и в случае электрической модуляции соответственно. Замена аргона на азот в этом пламени вызывает уменьшение флуоресценции в 2,2 раза. В диффузном пламени смеси аргон — водород максимальную интенсивность имеет линия 317,5 нм, однако сигнал от нее в 2,4 раза меньше, чем в пламени смеси аргон — кислород с водородом. Еще меньше (в 5,7 раза по линии 317,5 нм) флуоресценция в воздушно-ацетиленовом пламени. Отмечена зависимость интенсивности спектра флуоресцен-

ции от режима горения пламени и отсутствие существенной зависимости от зоны пламени. При применении пламени смеси аргон — кислород с водородом с защитным потоком азота удалось довести чувствительность определения до $0,1 \text{ мкг Sn/мл}$ при сохранении линейности градуировочной кривой до концентрации 250 мкг Sn/мл . При концентрации в растворе 5 мкг Sn/мл стандартное отклонение равно $2,1 \%$. Из 34 элементов, добавленных в 100-кратном избытке, определению олова мешают только Ca, Mn, Mo, Sr и U.

Сравнение интенсивности атомной флуоресценции олова, а также Cd, Ga, Fe, Pb и Tl, в пламени водород—воздух при использовании горелки с камерой распыления и комбинированной горелки-распылителя, образующей турбулентное пламя, показало, что в последнем случае интенсивность флуоресценции для всех изученных элементов выше в 2—3 раза (за исключением железа, для которого она примерно одинакова).

При использовании горелки с камерой распыления и распылении растворов воздухом, аргоном или азотом наибольшая интенсивность флуоресценции для олова получена с воздухом, меньшая — с аргоном и наименьшая — с азотом [745].

При исследовании хемилюминесценции атомов олова в ацетиленовых пламенах, питаемых смесью аргон — кислород, обнаружено 7-кратное повышение чувствительности (линия $235,5 \text{ нм}$) в присутствии 20-кратного количества аскорбиновой кислоты [654].

Метод атомно-флуоресцентной спектроскопии наряду с методом атомно-абсорбционной спектроскопии, уже нашедшей применение для определения олова, является перспективным по своей чувствительности, производительности и точности.

Спектральные методы

Спектральные методы определения олова обладают достаточно высокой относительной и абсолютной чувствительностью (в нескольких десятках миллиграмм вещества можно обнаружить до 10^{-4} — $10^{-5} \%$ Sn). Высокая чувствительность, экспрессность метода, а также доступность и относительная дешевизна аппаратуры, возможность одновременного определения ряда элементов способствовали широкому распространению спектральных методов определения олова в различных объектах. Объем настоящего издания позволяет лишь отметить некоторые основные вопросы, связанные со спектральным определением олова.

При определении олова используют его аналитические линии, расположенные в оптическом спектре от вакуумного ультрафиолета до ИК-области (см. табл. 8) [172, 200, 225, 475].

Спектральный анализ обычно проводят по одному из трех вариантов:

- 1) в разряд вводят непосредственно анализируемый образец (монокристаллический, жидкий или диспергированный);

2) спектральному анализу предшествует физическое обогащение;

3) спектральному анализу подвергают продукты, получаемые из анализируемого объекта после предварительной химической обработки.

Первый вариант более производителен и не связан с опасностью загрязнения пробы при ее обработке, но чувствительность его, как правило, ниже, а помехи со стороны основных компонентов при

Т а б л и ц а 8

Линии, используемые при спектральном определении олова
(принадлежащие нейтральному атому)

$\lambda, \text{нм}$	Интенсивность		Энергия возбуждения, эв	$\lambda, \text{нм}$	Интенсивность		Энергия возбуждения, эв
	в дуге	в искре			в дуге	в искре	
181,134*	—	80	7,37	303,412	200	150	4,30
189,991*	—	60	7,05	317,505	500	400R	4,33
242,949	200R	250R	5,51	326,234	400	300	4,87
266,124	100	80	4,86	380,102	200	150	4,33
283,999	300R	300R	4,78	452,474	500	50	4,87
286,332	300R	300R	4,32	563,171	50	200	4,33
300,914	300	200	4,33	855,260	500	—	5,77

* Линия принадлежит однократно ионизированному атому.

определении примесей больше, чем в случае использования физического или химического обогащения.

В работе [291a] приведены ряды летучести элементов, находящихся в элементном состоянии, в виде окислов и сульфидов.

Ряд летучести элементов, находящихся в элементном состоянии: Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W и В.

Ряд летучести элементов, находящихся в виде окислов: Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, Pb, Tl, Sn, Mn, Mg, Cu, Ge, In, Ga, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Al, V, Be, Cr, Ti, U, Sc, Mo, Re, Zr, Hf, PЗЭ, Th, Nb, Ta, W и В.

Ряд летучести элементов, находящихся в виде сульфидов: Hg, As, Ge, Sn, Cd, Pb, Sb, Bi, Zn, Tl, In, Ag, Cu, Ni, Co, Mn и Fe.

Анализ пород, руд и минералов, содержащих олово, обычно проводят по линиям 317,505; 303,412 и 283,999 нм. Первая линия наиболее чувствительна, но использовать ее можно только при низком содержании железа. При больших концентрациях железа

эта линия сливается с линиями железа (317,504 и 317,496 нм). Линии хрома (284,002 нм) и марганца (284,000 нм) мешают использованию линии олова (283,999 нм).

При количественном спектральном определении олова в породах и минералах наибольшее распространение в качестве источника возбуждения получила дуга постоянного или переменного тока. Для повышения точности анализа часто используют внутренние стандарты. Так, при анализе по линии олова (303,412 нм) внутренним стандартом может служить сурьма (287,791 нм), натрий (298,443 нм), медь (296,117 и 297,936 нм), висмут (302,464 нм). При использовании линии олова (317,505 нм) в качестве внутренних стандартов нашли применение свинец (287,332 нм), цинк (307,206 нм), серебро (313,001 нм) и германий (303,906 нм). Последняя линия может быть использована и при анализе олова по линиям 303,412 и 326,234 нм. При анализе олова по линии 283,999 нм внутренними стандартами могут быть натрий (268,044 нм) и висмут (289,798 нм) [73а].

При анализе металлов, кроме указанных выше, нашли применение также линии олова 235,485; 242,169; 270,650; 285,062 нм и ряд других [291а].

При прямом спектральном определении олова в кратер электрода с исследуемым объектом обычно вводят добавки, взаимодействующие с анализируемым веществом при повышенной температуре, при этом происходит увеличение чувствительности определения олова и уменьшаются помехи со стороны основных компонентов (ослабляются мешающие линии элементов основы и снижается влияние состава пробы на интенсивность линий олова). Добавки обычно содержат также соединения элементов, являющихся внутренними стандартами при определении олова [546, 1444].

Прямое спектральное определение олова обеспечивает чувствительность $10^{-4}\%$ со средней квадратичной ошибкой $\pm 5-6\%$ и выше [73а].

Повышение чувствительности определения олова до $10^{-5}\%$ достигают при применении метода фракционной дистилляции. Относительно высокая летучесть элементного олова, его галогенидов и сульфидов, а также легкость восстановления окислов олова графитом до металла позволяют производить отгонку олова из пробы непосредственно в дуговой разряд в условиях, когда менее летучие компоненты образца в разряд практически не поступают. Улучшение условий фракционной дистилляции олова достигается при введении в пробу носителя (Ga_2O_3 , AgCl), образующего пары при включении дуги и облегчающего, таким образом, поступление паров олова и его соединений в дуговой разряд [27, 137, 546, 581, 676, 1448].

Физическое обогащение заключается в использовании предварительной термической возгонки олова с последующим спектральным анализом возгона или в отгонке основы, после чего подвергают анализу остаток [51]. При определении олова используют вакуумный вариант физического обогащения [132].

120 мг Al_2O_3 , предварительно прокаленной при 500—600°C в течение 2 час., помещают в графитовый стаканчик и конденсируют примеси в вакуумном испарителе (при $3-5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при 1900°C в течение 3 мин. Стержень с конденсатом служит нижним электродом дуги переменного тока (6 а). Внутренний стандарт — никель (313,41 нм). Чувствительность определения олова $1 \cdot 10^{-6}$ %.

Спектральный анализ остатка после вакуумной дистилляции основы применяют для определения олова (и некоторых других элементов) в кадмии [51].

~100 мг кадмия отгоняют при $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и 400°C в течение 45 мин. из угольного электрода, который затем используют для спектрального анализа остатка в дуге постоянного тока при 12 а. Олово определяют по линии 317, 505 нм с чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}$ %

Концентрирование олова примерно в 10 раз происходит при анализе алюмоаммонийных квасцов, подвергнутых прокаливанию при 1200°C в течение 3 час. [426а]. При этом достигается чувствительность определения $1 \cdot 10^{-5}$ % Sn.

Отделение и концентрирование олова перед его спектральным определением часто выполняют различными химическими методами. Так, например, олово при электролизе осаждают на стержень из чистого цинка, который затем используют в качестве одного из электродов для спектрального анализа, а также применяют для определения олова в цинке и его сплавах (перед электролизом навеску растворяют в HCl) [1358].

Более широкое распространение при химико-спектральном определении олова получил метод соосаждения с гидроксидами и сульфидами. Соосаждение с $Al(OH)_3$ позволяет определять до $1 \cdot 10^{-5}$ % Sn в цинке (при исходной навеске 1 г) с использованием аналитической линии олова (283,999 нм) [545]. При такой же исходной навеске и аналитической линии олова соосаждение с 3 мг $Bi(OH)_3$ при анализе арсенида галлия, мышьяка и таллия позволяет определять олово с чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}$ % [472]. Отделение от железа при химико-спектральном определении олова достигают соосаждением последнего с CdS [784].

Хорошие результаты получают при концентрировании олова соосаждением с органическими соосаждителями с последующей минерализацией и спектральным анализом полученного остатка [298,331].

Экстракционное выделение олова в сочетании со спектральным его определением позволяет резко повысить чувствительность анализа широкого круга объектов. Так, экстракцию из роданидного раствора хлороформным раствором *диантипирилметана* применяют (исходная навеска 1 г) при определении до $5 \cdot 10^{-6}$ % Sn в хrome [29]; экстракцию комплекса с *диэтилдитиофосфорной кислотой* используют при определении олова в растворах, содержащих большие количества цинка [57]. Извлечение олова для последующего

его спектрального определения проводят из хлоридных растворов изобутилметилкетонем [858], в виде комплекса с *гексаметиленди-тиокарбаминатом гексаметиленаммония* — хлороформом [84а], с использованием *диантипирилметана* [85, 164], *диэтилдитиокарбамината* и *дитизона* [764].

В ряде случаев эффективной оказалась экстракция макрокомпонента с последующим спектральным анализом водной фазы. Так, например, при анализе кадмия и серебра чувствительность определения олова достигает $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-7}$ % [564, 594].

Распределительную хроматографию используют при химико-спектральном определении до $7,5 \cdot 10^{-6}$ % Sn в тантале [193].

Физическое и химическое обогащение, кроме повышения чувствительности анализа, часто облегчает приготовление эталонов для спектрального анализа, а применимость последних к объектам различной природы расширяется.

Ниже приведен ряд работ, в которых спектральный и химико-спектральный методы используют для определения олова в горных породах и силикатах [27, 137, 193, 320, 525, 581, 621], минеральном сырье, рудах, продуктах обогащения, полупродуктах и отходах [27, 167, 169, 193, 300, 470, 647], почвах и почвенных экстрактах [1332], различных природных материалах [168, 1444], алюминии [132], галлии [472], железе [521, 784, 1277], индии [396], кадмии [51, 564], меди [1448], в молибдене [17], мышьяке [472], никеле [1220], ниобии [359], палладии и платине [73], родии и иридии [28], свинце [398], серебре [594], сурьме [498], тантале [128, 359], теллуре [565], титане [359], хrome [29], цинке [545], цирконии [359], сталях [357, 481, 521, 784, 945, 1074, 1277], жаропрочных сплавах [1074], чугуне [945], ферросплавах [566], ферромарганце [906], а также в сплавах Te—Sn—Pb [175] и в сплавах на основе алюминия [714], никеля [676], цинка [1217].

Спектральный анализ позволяет также проводить определение олова в соединениях щелочных и щелочноземельных металлов [633, 1492]; в арсениде галлия [472]; в сульфате цинка [57]; алюмоаммонийных квасцах [426а]; в окислах алюминия [426а, 1492], вольфрама и иттербия [1492], сурьмы [498], цинка [800, 1493]; в растворах электролитов [57]; в пищевых продуктах [865], в органических веществах и других объектах [84а].

Рентгеноспектральные методы

Рентгеновскую спектроскопию как аналитический метод все чаще используют для определения олова. Метод применим как для определения высоких, так и низких концентраций элемента. Обладая очень высокой абсолютной чувствительностью, рентгеноспектральный метод позволяет проводить анализ проб, масса которых достигает 10^{-11} — 10^{-12} г.

Использование рентгеноспектрального метода позволяет также значительно сократить время анализа. Так, продолжительность

определения олова и сурьмы в типографском сплаве рентгеноспектральным методом составляет всего 5 мин. [1319]. В работе [794] отмечают, в частности, что при анализе сплава Nb—Sn рентгеноспектральным методом расход проб очень мал, а точность анализа достаточно высока (ошибка 0,4%).

Рентгеноспектральный анализ осуществляют по одному из трех вариантов: эмиссионному, флуоресцентному и абсорбционному.

В первом варианте в анализируемом образце быстрыми электронами возбуждают первичный характеристический спектр определяемого элемента, по интенсивности аналитических линий которого определяют концентрации.

Во втором варианте измеряют интенсивность аналитической линии вторичного характеристического спектра, возбужденного в образце рентгеновскими фотонами (рентгенофлуоресцентный метод).

В третьем (абсорбционном) варианте определяют степень ослабления характеристического или непрерывного излучения анализируемым образцом.

Острая фокусировка электронного пучка на площади 1—2 $\mu\text{м}^2$ позволяет проводить эмиссионный рентгеноспектральный анализ участков пробы объемом в несколько кубических микрон. При этом не нарушается целостность и качество исследуемого образца. Прибор, с помощью которого осуществляют такой анализ (электронный микроанализатор), обычно состоит из трех частей: электронного микроскопа специальной конструкции, служащего для фокусировки электронного пучка на поверхности исследуемого образца; металлографического оптического микроскопа, предназначенного для выбора места на поверхности анализируемого объекта, которое подлежит анализу, и рентгеновского спектрографа, предназначенного для анализа характеристического рентгеновского излучения, возникающего при бомбардировке анализируемой части поверхности образца электронами. При анализе неметаллических включений в сплавах поверхность шлифа покрывают тонким слоем алюминия ($\sim 40 \text{ \AA}$) [782a]. Количественный анализ этим методом осуществляют на основании сравнения интенсивности характеристических линий определяемых элементов для анализируемого образца и эталонов из чистых компонентов.

Электронный микроанализатор был использован для изучения локальных изменений в составе сплавов Cu—Sn и явлений диффузии в этих сплавах при 400°C [782a], для определения олова в минералах, спеченных рудах, огнеупорах и сталях [4, 5, 62], стекле [361], тонких пленках на поверхности контактов [670], полупроводниковых сплавах [899].

Наибольшее распространение при определении олова получил в настоящее время **рентгенофлуоресцентный метод** рентгеноспектрального анализа. При этом на результаты анализа влияет (как и при других вариантах рентгеноспектрального анализа) состав пробы. Однако при рентгеноспектральном анализе возможен учет

этого влияния [799, 1332a]. Проведено сравнение различных методов введения поправки на состав образца (метод разбавления измерение отраженного излучения, использование тонких слоев и фона в качестве внешнего стандарта) [1332a]. Наиболее точным оказался первый метод; второй обладает наибольшей чувствительностью; третий — экспрессный.

При определении олова хорошие результаты получают при использовании внутреннего стандарта—теллура [1140], кадмия [146, 311].

Для возбуждения спектра флуоресценции олова применяют рентгеновские трубки с анодом, изготовленным из вольфрама [310, 778, 817, 898, 1140, 1470, 1509], молибдена [817], меди [226], золота [1103, 1457] и хрома [790, 929, 1103]. Предложены ряд приборов и методик для рентгенофлуоресцентного определения олова, в которых для возбуждения флуоресценции последнего используют радиоактивные изотопы [779, 879, 995, 1213, 1308, 1310, 1395]. Так, для этой цели используют ^{41}Am [742, 995, 1213] и его же с мишенью Sn [780], Ba [765] или Cs [1309]; ^{153}Gd и ^{147}Pm с мишенью Al [742, 1100, 1309], Cs и Ni [1309], Ra [406]; ^{153}Gd [100] с мишенью-излучателем CsCl [998]; ^{210}Po [435]. Применение радиоактивных изотопов способствовало созданию переносных приборов, работающих от батарей, позволяющих проводить рентгеноспектральный анализ минералов в полевых условиях [857]. Такие приборы используются для контроля [407] и автоматизации производственных процессов [780]. При применении рентгенометрического метода определения олова, при анализе руд и продуктов их обогащения достигаемая точность анализа не уступает точности химического определения, а продолжительность составляет всего несколько минут [407].

Для определения олова используют различную рентгеноспектральную аппаратуру: спектрометры с кристаллами фторида лития [226, 778, 790, 817, 898, 929, 1103, 1140, 1457, 1470, 1509] или топаза, имеющего большую разрешающую способность [1509], кварца [146, 311], бездисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрофотометры с фильтрами в виде тонкой фольги [857, 1309]. Сравнение дисперсионного и недисперсионного методов определения олова в карбониле железа показало, что точность результатов улучшается при применении дискриминатора напряжения при дисперсионном методе [837].

Рекомендации по выбору материала антикатада рентгеновской трубки, напряжения возбуждения, способа возбуждения, кристалла анализатора и детектора рентгеновского излучения при анализе различных материалов (в том числе и при определении олова) см. в [1298].

Рентгенофлуоресцентный метод определения олова можно проводить непосредственно (без разрушения образца) или после обработки тем или иным способом. В первом случае обычно проводят анализ по калибровочным графикам, построенным отдельно для

каждого исследуемого материала [205, 593]. При этом необходимо учитывать особенности рентгенофлуоресцентного анализа.

Так, установлено [1138], что при анализе сплавов Sn—Pb—Sb возникают ошибки от размазывания по поверхности образца более мягкой структурной составляющей сплава и вследствие явлений сегрегации при хранении сплавов. Оба явления не оказывают влияния на результаты анализа химическими методами. Однако и при рентгенофлуоресцентном анализе возникающие затруднения преодолеваются охлаждением образцов жидким азотом перед обработкой или прессованием стружки в компактные таблетки на вакуумном прессе, а также проведением измерений с пробами и стандартами вскоре после их отливки [1138].

Эффект старения сплавов Sn—Sb при изготовлении стандартов для рентгеноспектрального анализа устраняют посредством изготовления синтетических эталонов на основе металлических порошков и эпоксидной смолы [1136]. Для этих же сплавов показано, что отношение интенсивностей K_{α} линии олова к L_{α} линии свинца пропорционально отношению их весовых долей в интервале 0,8—1,9 [141]. Удовлетворительные результаты получают также по методу, предложенному в [695], на основании которого расчет содержания олова проводят по формуле

$$\frac{W_{\text{Sn}}}{W_{\text{Pb}}} \left(\frac{I_{\text{Sn}}}{I_{\text{Sn-Pb}}} - 1 \right) = 1,853,$$

где W_{Sn} и W_{Pb} — содержание олова и свинца в образце (масс. %); I_{Sn} и $I_{\text{Sn-Pb}}$ — интенсивности линий олова в чистом олове и исследуемом сплаве [593]. Для построения градуировочных графиков при определении олова в двойных и тройных сплавах со свинцом и сурьмой лучшие результаты дает метод вычитания фона (по сравнению с методом интегрирования площадей) [593].

При определении олова в медных сплавах для учета взаимного влияния элементов используют поправочную формулу [799]. При концентрации олова 1—9% в сплавах Cu—Sn возможен анализ по одному эталону, так как в этом случае калибровочная кривая может быть заменена прямой линией [1198].

Рентгенофлуоресцентный метод определения 1,2—1,7% Sn в циркалое-2 быстр, точен и не требует предварительного разложения образца. Он позволил установить, что, в отличие от Fe, Ni, и Cr, олово в этом сплаве распределено неравномерно [400]. Анализ данного сплава проводят после предварительного изготовления из него диска [350]. Чувствительность определения олова достигает 0,006%.

Изучено взаимное влияние элементов при определении олова в чугунах и сталях [218], влияние химического состава основы при анализе железа, стали, железной руды, огнеупорной керамики, шлака, стекла, покрытий стали, алюминия и алюминиевых сплавов [217].

Таблица 9

Условия рентгенофлуоресцентного определения олова в некоторых объектах

Объект анализа	Условия подготовки пробы	Концентрация Sn, %	Погрешность, %	Примечания	Литература
Руда	Навеску руды смешивают с Sb_2O_3 и сплавляют с бурой при $900^\circ C$ в графитовом тигле, плав помещают в спектрограф на Al-пластинке	—	1	Во время измерения королек сплава вращают, стандарты готовят синтетически, трубка с W-анодом	[778]
Руда и продукты обогащения	Анализируемый образец (0,074 мм) набивают в кювету из оргстекла	0,1—70	—	Рентгенрадиометрический метод, продолжительность анализа 15 мин.	[406]
	Анализируемый образец (0,074 мм) [1 ч. пробы или эталона+4 ч. H_3BO_3 +0,1 ч. $CdSO_4$ (внутренний стандарт)] прессуют в таблетки	0,5—8	4	Эталоны готовят разбавлением кварцевым песком концентрата, содержащего 41,5% Sn	[146]
Рудная пульпа	Измерение в потоке	0,01—0,1	~10	Рентгенрадиометрический метод	[780]
Сталь (малоуглеродистая)	Образцы в виде цилиндров, отполированных с одной стороны, вращаются во время измерения	0,001—0,5	0,5—1	При времени замера 400 сек. чувствительность определения олова достигает $p \cdot 10^{-4}\%$	[1464]
Медные сплавы	Сплав растворяют в азотной кислоте	0,32—1,47	~1	При использовании растворов, содержащих 10 г/л медного сплава, анализ сплавов разных сортов можно проводить по единому калибровочному графику	[205]

Таблица 9 (окончание)

Объект анализа	Условия подготовки пробы	Концентрация Sn, %	Погрешность, %	Примечания	Литература
Ti и его сплавы	Образец переводят в окислы и навеску порошка окислов [100 меш] сплавляют с бурой в Pt-тигле	0,1—15	5	—	[362]
Ti-сплавы	Образец растворяют в смеси HCl + HNO ₃ + HF (1:1:2) и вводят раствор Sb до отношения Sb : Sn=3	3—10	1,1	Sb используют в качестве внутреннего стандарта, трубка с Au-анодом	[1457]
Sb—Pb-сплавы	Расплав при 315—400°C быстро погружают в деионизованную воду, высушивают при 150°C и прессуют под давлением ~34 кг/см ²	0,15—0,75	3,3	Трубка с W-анодом	[898]
MoO ₃ —Bi ₂ O ₃ —SnO ₂	Пробу смешивают с крахмалом и прессуют таблетки	0—30	1	Трубка с медным анодом	[226]

Для увеличения точности или чувствительности рентгенофлуоресцентного определения олова образцы часто подвергают той или иной предварительной обработке.

При определении олова в рудах [778] образец измельчают так, чтобы фракция 350 *mesh* составляла $>80\%$.

0,333 г порошка смешивают в агатовой ступке с 0,667 г парафина (температура размягчения 65—71°C) и ~5 мл петролейного эфира (т. кип. 60—80°C), тщательно перемешивают и выпаривают растворитель. Остаток прессуют между стальными пластинками, покрытыми пленкой Melinex толщиной 6 мк, получают полоски толщиной $0,05 \pm 0,005$ см. После удаления пленок Melinex полоску образца разрезают на кружки диаметром ~ 3 см одинакового веса (отклонение $\pm 0,001$ г), которые и подвергают рентгенофлуоресцентному анализу.

Ксенотимовую руду перед анализом разбавляют окисью железа [599].

В ряде случаев рентгенофлуоресцентному определению олова предшествует растворение пробы. Так, припой для пищевой тары переводят в соляно- или азотнокислый раствор, который упаривают на бумажном диске и устанавливают в прибор на алюминиевом или латунном прободержателе [817]. Для анализа достаточно 0,1—2 мг вещества. Такое же количество пробы оказывается достаточным для капельного анализа с применением реактивной бумаги и рентгенофлуоресцентного метода завершения определения [1039]. Для определения олова используют его соосаждение в виде сульфида с медью, являющейся внутренним стандартом при следующем рентгенофлуоресцентном анализе. Осадок сульфидов собирают на мембранный фильтр [1509].

Определение олова в почве проводят следующим образом.

100 г почвы обрабатывают уксусной кислотой при pH 2,5, фильтруют. К раствору добавляют 10 *мкэв* Pb и 50 *мкэв* Cg в виде солей, выпаривают до суха и из остатка прессуют таблетки [1454]. Свинец используют в качестве внутреннего стандарта.

В некоторых случаях рентгенофлуоресцентному анализу подвергают сплавы анализируемых образцов с бурой [362, 778] или тетраборатом лития [1137].

Несомненный интерес представляет рентгенофлуоресцентный анализ растворов [205, 748, 929, 995, 1457].

В табл. 9 приведены некоторые данные о рентгенофлуоресцентном определении олова в различных объектах.

Ниже приведены работы, в которых рассмотрены различные аспекты рентгенофлуоресцентного определения олова в горных породах, рудах и минералах [146, 435, 742, 779, 1308, 1309, 1401, 1505]; силикатах [1140, 1226]; рутиле [244]; пигментной двуокиси титана [844]; продуктах обогащения [146, 435, 779]; сталях [1103, 1308; 1468]; ферротитане [244]; сплавах [995, 1303, 1308]; Sn—Pb-сплавах [988, 989, 992, 1136]; Sn—Sb-сплавах [988, 989, 992]; Sn—Pb-и Sb-сплавах [988, 989, 1138]; Sn—Pb—Bi—Cu—Zn-сплавах

[992]; Cu-сплавах [748, 799, 874, 1100, 1310]; свинце [1213]; титане [244]; бериллии [773]; карбонильном железе [837, 838]; Nb—Ta-оксилах [1337]; BaO [1412]; порошковых материалах [311]; стеклах [361, 790] и шламах [756]. См. также [879, 1308, 1337].

В жидкостях, состоящих из легких элементов, определение концентрации тяжелых элементов (олово и др.) выполняют с помощью прибора, использующего зависимость поглощения рентгеновского излучения от концентрации тяжелых элементов [662]. Рентгеновское излучение в предложенном приборе генерируют облучением медной фольги β -лучами радиоактивных источников (^3H , ^{14}C , ^{90}Sr , ^{63}Ni , ^{210}Ra).

Ядерно-физические методы анализа

Наличие достаточно долгоживущих изотопов олова позволяет успешно применять их для аналитических целей при различных операциях химического анализа, изучении осаждения и соосаждения [411, 466, 692, 943], экстракции [228, 466, 692, 712, 943, 1083]. Разработан **радиометрический метод** определения ультрамалых количеств элементов (включая олово), основанный на изучении скорости их испарения в определенном температурном интервале [553].

Анализируемый образец растворяют, прибавляют радиоактивный изотоп определяемого элемента с высокой удельной активностью, упаривают раствор на подложке из стекла, фарфора, кварца, графита или платины, измеряют радиоактивность сухого остатка, нагревают до определенной температуры (200—5000°C) для различных элементов, снова измеряют радиоактивность осадка и по ее уменьшению, с помощью предварительно построенного калибровочного графика, находят содержание определяемого элемента.

Анализ особо чистых веществ (кислота, вода) на содержание олова и многих других элементов может быть выполнен с использованием радиоактивных изотопов соответствующих элементов **методом изотопного разбавления** [1096].

Нейтронно-активационный метод

При определении олова в различных объектах большое распространение получил **нейтронно-активационный анализ**.

Данные о радиоактивных изотопах олова, которые могут быть использованы для его определения с помощью нейтронной активации, приведены в [348]. Анализируемую пробу и эталон помещают в полиэтиленовые или кварцевые ампулы, вводят в ядерный реактор, облучают потоком тепловых нейтронов в течение определенного времени. Затем ампулы с образцами и эталонами извлекают из реактора и в ряде случаев выдерживают некоторое время для того, чтобы произошел распад короткоживущих изотопов элементов, способных создавать затруднения в дальнейшем ходе анализа.

Последующее определение олова проводят далее либо без разрушения образца [877], используя многоканальные γ -спектрометры [143, 1134, 1218], либо после соответствующей химической обработки, ставящей перед собой в качестве основной цели отделение элементов, радионуклиды которых способны создать помехи определению олова.

При нейтронно-активационном определении олова второй вариант получил наибольшее распространение.

Нейтронно-активационное определение олова без разрушения образца проводят при анализе кремния особой чистоты [155], свинцовых пуль [1135] и свинца, идущего на их изготовление [1134].

Анализируемый образец облучают в течение 15 сек. в нейтронном потоке $4,3 \cdot 10^{12}$ нейтрон/см²·сек, выдерживают перед измерением 1 мин. и снимают γ -спектр (время измерения 1 мин.) на многоканальном сцинтилляционном γ -спектрометре. Одновременно с оловом определяют Sb, Ag, Cu и Al (а также Pb), что позволяет различать и идентифицировать пули различного производства по их γ -спектрам [1135]. При анализе свинца пробу облучают 15 сек. в нейтронном потоке $1,8 \cdot 10^{12}$ нейтрон/см²·сек и снимают γ -спектр в течение 1 мин. на многоканальном сцинтилляционном γ -спектрометре с кристаллом NaJ(Tl). После этого пробу снова облучают 30 мин., выдерживают некоторое время после облучения и снимают γ -спектр при помощи γ -спектрометра с Ge(Li)-детектором (эффективный объем 3 см³) [1134].

Определение олова и других элементов в германии и GeO₂ [1218] без разрушения образца проводят после облучения последнего потоком 10^{14} нейтрон/см²·сек в течение 15 час. Измерение проводят спустя приблизительно 30 дней после облучения. Облученную поверхность германия протравливают горячей HNO₃ и смесью HNO₃ и HF (1 : 1), промывают, высушивают и снимают γ -спектр на 400-канальном сцинтилляционном γ -спектрометре. Чувствительность определения олова этим методом равна $2 \cdot 10^{-5}\%$.

При нейтронно-активационном определении олова в различных объектах с последующей химической его обработкой, проводимой с целью отделения мешающих элементов, облучение пробы проводят в потоках нейтронов различной интенсивности и в течение различных промежутков времени. При этом можно оценить чувствительность определения (с точностью до порядка величины) по формулам, приведенным в работе [202]:

$$m = \frac{100M}{f \cdot \sigma} \quad \text{при } t > T,$$

$$m = \frac{20M \cdot T}{f \cdot \sigma \cdot t} \quad \text{при } t \leq T,$$

где m — чувствительность определения, г; M — атомный вес определяемого элемента; f — поток нейтронов, нейтрон/см²·сек; σ — атомное сечение активации, барн; t — время облучения; T — период полураспада.

Практически при определении олова используют потоки ней-

тронов с интенсивностью от $7,5 \cdot 10^{10}$ нейтрон/см²·сек [1227] до 10^{14} нейтрон/см²·сек [372]. Время облучения от 3 мин. [823] до 14 дней [1037].

Высокая чувствительность и возможность проведения определения многих элементов из одной навески анализируемого образца делают нейтронно-активационный метод одним из основных современных методов анализа веществ высокой чистоты. Нейтронно-активационный метод используют для определения олова в особо чистых веществах: Al [337, 1062], Fe [25], Ga [1091], Ge [463], Pb [713], Sb [24], Si [540], Zn [1106], SiO₂ [345], HNO₃, HCl и H₂O₂ [1031, 1183].

Определение олова нейтронно-активационным методом проводят в кремнийорганических соединениях [372], геологических объектах [262, 964, 1061, 1063, 1151, 1215], речной и морской воде [341, 1153, 1257], металлах [26, 109, 114, 403, 454, 719, 816, 855, 880, 928, 1064, 1211, 1214, 1215], стали [954], кремнии и его соединениях [202, 223, 224, 372, 1443], биологических материалах [759, 1034, 1354] и других объектах [313, 412, 816, 1152, 1442].

Нейтронно-активационное определение олова в металлическом алюминии по методике [452] проводят с использованием ионного обмена для выделения олова на анионите АВ-17, после чего измеряют активность по β -излучению изотопа ¹²¹Sn (торцовый счетчик).

β -Излучение изотопа ¹²¹Sn используют также для определения следовых количеств олова в силикатных горных породах, морской воде, биологических материалах, ферросплавах [998]; при выделении олова соосаждением с Fe(OH)₃ и осаждении с SnS₂; при экстракции диэтилдитиокарбаматов олова и извлечения SnJ₄.

Для радиохимического выделения олова предложена схема [75, 798], содержащая осаждение SnS₂ (после введения в качестве носителя раствора SnCl₄ из 6%-ной HCl), соосаждение некоторых примесей с сульфидами мышьяка, сурьмы и молибдена и фторидом лантана (из раствора, содержащего H₂SO₄ и HF) с последующим осаждением SnS₂, после введения в раствор H₃BO₃. Далее отделяют примеси соосаждением с Fe(OH)₃ из щелочного раствора, после чего осаждают купферонат олова(IV), прокаливают осадок, взвешивают SnO₂, определяют химический выход и измеряют торцовым счетчиком его активность по β -частицам с энергией 0,38 Мэв (вводят поправку на самопоглощение).

Определению могут мешать сурьма, теллур и уран по реакциям: ¹²¹Sb(*n, p*) ¹²¹Sn, ¹²⁴Te (*n, d*) и ²³⁸U (*n, f*) ¹²¹Sn.

Предложен быстрый метод нейтронно-активационного определения олова в никеле [823], при котором для выделения радиоактивного олова используют изотопный обмен между раствором и осадком двуокиси олова.

50 мг пробы помещают в капсулу, облучают 3 мин. в канале ядерного реактора, через 45—60 сек. после конца облучения растворяют пробу при нагревании в 2 мл HNO₃ (1 : 1), и раствор разбавляют 10 мл горячей воды. Полученный

раствор нагревают до кипения, вводят 200 мг SnO_2 , кипятят еще 1 мин., затем охлаждают в ледяной бане, отфильтровывают осадок SnO_2 , промывают его 30 мл холодной воды и измеряют активность ^{125m}Sn по γ -пику (0,38 Мэв) при помощи 256-канального сцинтилляционного γ -спектрометра. Продолжительность радиохимического выделения ^{125m}Sn 7—8 мин., степень извлечения превышает 99%. Среднее относительное отклонение результатов анализа $\pm 3\%$.

Двуокись олова для анализа готовят следующим образом. 10 мл SnCl_4 разбавляют водой до 100 мл, охлаждают раствор льдом, нейтрализуют конц. NH_4OH до появления осадка $\text{Sn}(\text{OH})_4$, нагревают 1 час на кипящей водяной бане, выдерживают около 16 час., образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и прокаливают 1 час при 800°C . Охлажденный продукт суспендируют в воде, фильтруют через стеклянный фильтр, осадок промывают водой для удаления очень мелких частиц и высушивают.

Осаждение радиоактивного олова в виде сульфида (с использованием неактивного олова в качестве носителя), растворение осадка в соляной кислоте, осаждение примесей в виде сульфидов в присутствии HF , удерживающей олово в растворе, соосаждение примесей с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при введении избытка NaOH , осаждение сульфида олова и прокаливание его до двуокиси используют при активационном определении олова в железе и сталях [1501]. Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-5}$ Sn в случае чистого железа и $1 \cdot 10^{-3}$ Sn в сталях, содержащих $> 10\%$ W. Измерение проводят по β -излучению ^{121}Sn .

Определение олова по γ -активности ^{117m}Sn проводят в геологических объектах [1061], металлах [1062, 1091]; по β -излучению ^{123}Sn в горных породах [1349]; по γ -излучению ^{113m}In , образующегося при распаде ^{113}Sn путем электронного захвата, в горных породах, минералах [830, 1037, 1227], кремнии и двуокиси кремния [221], а также в галлии [1227].

При подготовке облученных проб к измерению радиоактивности изотопов олова с целью отделения радиоактивных элементов, способных мешать определению олова, часто используют дистилляцию SnCl_4 и SnBr_4 [829, 1031, 1061, 1062, 1064, 1183, 1510], экстракцию [24—26, 114, 454, 880, 964, 1037, 1227], ионный обмен [24—26, 221, 222—224, 372, 452, 454, 463, 830, 880, 1034, 1061, 1091, 1214, 1215], осаждение и соосаждение [338, 412, 829, 830, 880, 964, 1030, 1031, 1037, 1062, 1183, 1501].

Во многих случаях в ходе выделения олова в радиохимически чистом состоянии применяют два или несколько различных методов разделения. Некоторые схемы разделения элементов при нейтронно-активационном определении олова и сопутствующих элементов см. [25, 114, 222].

Изучена возможность определения олова посредством возбуждения метастабильных состояний ядер ^{117}Sn по реакции (γ , γ'). Возбуждение проводят тормозным излучением линейного электронного ускорителя на бегущей волне с максимальной энергией 4,2 Мэв и средним током на выходе 50 мка. Тормозные γ -кванты образуются в платиновой (толщиной 0,95 мм) или свинцовой (2 мм) мишени,

расположенной на расстоянии 1—4 см от выходного окна ускорителя. Возникающее в результате изомерных переходов в ядрах олова γ -излучение регистрируют сцинтилляционным спектрометром с кристаллом NaJ(Tl). При указанных условиях пороговая чувствительность определения олова оказалась очень низкой $\sim 1\%$ [262]. Изучено также активационное определение олова и ряда других элементов при облучении тормозным излучением с максимальной энергией 35 Мэв [836].

Аннотированный перечень ключевых публикаций по активационному анализу см. [348].

Рассеяние α - и β -излучения

При определении олова посредством измерения обратного рассеяния β -излучения в качестве источников β -лучей используют следующие изотопы: $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ [434, 630]; ^{204}Tl [49, 1313, 1314]; ^{203}Tl [1090]; $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ [434].

Регистрацию рассеянного излучения проводят с помощью счетчиков Гейгера — Мюллера [1090, 1313]; торцового счетчика МСТ-17 [434]; сцинтилляционного спектрометра с детектором из кристалла антрацена (диаметр 20 мм, высота 10 мм) и ФЭУ-13 [277].

Источник излучения и счетчик устанавливают под углом $72\text{—}75^\circ$ к поверхности пробы [422, 434].

Существенным преимуществом метода является его экспрессность и отсутствие необходимости в предварительной обработке анализируемого образца [1090, 1313]. Время анализа $\approx 5\text{—}10$ мин. [422, 434]. Ошибка анализа 1—3,1% [422, 1090, 1313, 1314]. При симметричном расположении источника излучения и детектора, когда угол между направлением первичных и обратно рассеянных β -частиц, падающих на детектор, равен 165° , достигается наименьшая статистическая ошибка за равное время измерения [277].

Метод измерения обратного рассеяния β -излучения используют для определения олова в сплавах медь — олово [630], свинец — олово [630, 1313, 1314]; оловянных припоях [1090], покрытиях [630], органических соединениях, содержащих олово [422]; продуктах обогащения руд [434].

При анализе продуктов обогащения хорошие результаты получены при одновременном измерении обратного рассеяния β -излучения и интенсивности характеристического излучения олова [491].

Для повышения чувствительности анализа двойных сплавов и измерения толщины покрытий проводят фильтрование рассеянных β -лучей через алюминиевые фильтры [630]. При увеличении толщины фильтра чувствительность возрастает по экспоненте. Оптимальную толщину фильтра, устанавливаемого перед счетчиком, подбирают экспериментально [435]. В качестве фильтра при определении Sn используют Си-пластинки толщиной 37 мг/см^2 [422].

Рассеяние α -частиц используют для определения олова [1089]. Применяемая при этом аппаратура сравнительно проста, позволя-

ет вести анализ без разрушения образца и устанавливать состав тонких поверхностных пленок. К недостаткам метода следует отнести необходимость использования сильных источников α -излучения и длительность измерения.

Использование эффекта Мессбауэра

Явление ядерного γ -резонанса (эффект Мессбауэра), наблюдающееся при облучении оловосодержащих материалов γ -излучением изотопа ^{119m}Sn ($T_{1/2} = 250$ дней) с энергией 23,8 кэв, в последние годы применяют для количественного определения олова в различных объектах [468, 626, 735, 1253].

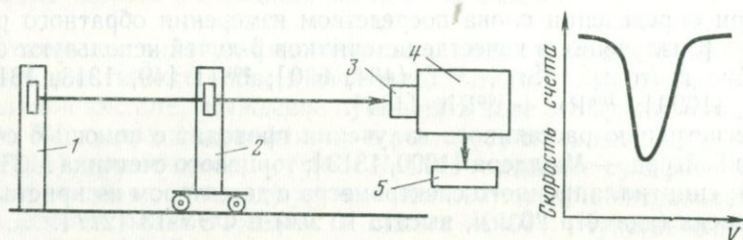


Рис. 16. Принципиальная схема прибора для измерения спектра ядерного γ -резонанса

Принципиальная схема прибора для измерения спектра ядерного γ -резонанса приведена на рис. 16 [121], где 1 — источник γ -квантов, 2 — γ -поглотитель (анализируемый образец), 3 — кристалл, 4 — фотоэлектрический умножитель, 5 — счетчик γ -квантов. На рис. 16 также изображен график зависимости скорости счета γ -квантов от скорости передвижения образца. Анализируемый образец (γ -поглотитель) движется относительно источника γ -квантов с определенной скоростью, что позволяет обеспечить условия резонанса. Излучаемые источником и прошедшие сквозь поглотитель γ -кванты воспринимаются детектором и регистрируются счетчиком. Подробности о методе ЯГР-спектроскопии см. [122].

В качестве источника резонансного γ -излучения при определении олова используют образец Pd_3Sn [1253]. Вероятно, для этой же цели может быть использован и станнат бария (BaSnO_3) [122, 436]. В качестве детектора излучения применяют кристалл NaJ(Tl) , связанный с фотоумножителем и амплитудным анализатором [626, 1253].

При применении метода для определения 0,1—60% Sn в минеральном сырье и продуктах обогащения было показано, что продолжительность анализа с момента взятия навески составляет 15 мин., а точность не уступает точности химического анализа в присутствии мешающих элементов [482]. На определение олова не влияет содержание посторонних элементов и изменение влажности об-

разцов (вплоть до 20%), но влияет степень их измельчения [626].

Интересной и важной особенностью метода является возможность не только определения концентрации олова, но и установление его валентного состояния в анализируемом образце [696, 1519].

Масс-спектральные методы

Масс-спектральные методы применяют для определения олова в металлах [678, 706, 716, 752, 1251, 1462, 1471], сплавах [1362], стали [1369, 1471] и других объектах [142, 664, 811, 997].

Анализ проводят с помощью масс-спектрометров и масс-спектрографов типа MX-1303 (со счетчиком ионов СИ-01) [142], MS-7 [678, 1369, 1462], MS-702 [706, 752, 1471], 21-100 [1251], Маттауха — Герцога (с двойной фокусировкой) [116, 1055]. Для образования ионного пучка используют искровой источник [116, 678, 706, 752, 1055, 1369, 1471], бомбардировку острофокусированным пучком ионов инертных и реакционноспособных газов [664], распыление ионным пучком с использованием каскадного масс-спектрометра (нагревание образца внутри источника ионов) [811, 997].

Чувствительность, достигнутая при масс-спектральном определении олова, характеризуют следующими данными: $3,4 \times 10^{-4}$ объемн.%, считая на SnCl_4 и $1,5 \cdot 10^{-4}$ объемн.% при определении олова в SiCl_4 и GeCl_4 [142]; $\sim 10^{-5}$ ат.% в металлическом натрии, $2 \cdot 10^{-6}$ % в металлическом цинке [1251].

Олово в количестве $(5-10) \cdot 10^{-9}$ г определяют в водных растворах после нанесения их на вольфрамовую ленту (мишень) и выпаривают досуха [811]. Чувствительность метода $10^{-10}-10^{-11}$ г (с высокочастотным искровым источником) [116]. Точность анализа при определении олова в натрии составляет 10—20% [706], при анализе меди среднеквадратичное отклонение результатов анализа равно 0,12 [678]. Для повышения точности анализа масс-спектральным методом применяют модуляцию ионного пучка [752, 1471]. Частоту модуляции в разных случаях используют различную (10^3-10^6 гц). При определении олова в алюминии используют частоту модуляции ионного пучка 100 кГц. Показано, что применение модуляции ионного пучка позволяет в большинстве случаев уменьшить в 2—3 раза ошибку воспроизводимости по сравнению с немодулированным пучком. В оптимальных условиях ошибка воспроизводимости определения олова этим способом не более 10% (при анализе алюминия и стали) [1471].

Анализ реакторного металлического натрия можно осуществить двумя способами с помощью масс-спектрографа типа MS-702.

Первый вариант. Образец расплавляют и с помощью трубки из нержавеющей стали (внутренний диаметр 3,2 мм) с плунжером отбирают часть пробы. После затвердевания пробу выдавливают в графитовый стакан. Эти операции проводят в сухой камере, заполненной аргоном высокой чистоты. Подго-

товленные таким образом электроды переносят в прибор в специальных контейнерах, заполненных аргоном, и устанавливают в источнике (также в атмосфере аргона). Далее прибор вакуумируют до остаточного давления 10^{-7} мм рт. ст., и электроды охлаждают жидким азотом. Для этого в верхней части камеры источника расположен сосуд Дьюара, к которому на металлическом кольце крепят алюминиевый держатель графитового стакана. Время охлаждения электродов приблизительно до -190°C составляет ~ 18 мин. Обыскривание стержня из анализируемого металла, помещенного внутри графитового стакана, проводя, используя в качестве контрольного золотую проволоку диаметром 1,6 мм. После предварительного обыскривания, проводимого для удаления поверхностных загрязнений с электродов, фотографируют масс-спектр образца с различными экспозициями в интервале $(3-10) \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-14}$ кулон. Длительность импульсов искрового разряда поддерживают равной 25 мксек, а частоту варьируют в зависимости от экспозиции 300—10 гц [705].

Второй вариант — применение для анализа двух электродов из исследуемого образца в виде стержней. Охлаждение электродов осуществляют с помощью петелек из медной ленты, соединенных с сосудом Дьюара. Равновесная температура электродов равна примерно -50°C . Для оценки полученных спектров применяют визуальный способ (метод линий равной интенсивности) или фотометрирование пиковых почернений линий. Полученные результаты согласуются с данными эмиссионного спектрального анализа [705].

При определении олова (и ряда иных элементов) в меди с использованием масс-спектрометра MS-7 с целью устранения влияния неоднородности проб на результаты анализа применяют вращающиеся электроды [678]. Исследуемые образцы готовят в виде цилиндров (диаметры 2—3 мм, длина 10 мм). Была изменена геометрия источника ионов, который был дополнен двумя приспособлениями для вращения электродов от синхронных моторов. Передачу вращения в вакуум осуществляют с помощью магнитных муфт. Электроды устанавливают боковыми поверхностями друг против друга на расстоянии 0,2 мм с перекрытием 1,5 мм. Напряжение на электроды (30 кв) подают от вторичной обмотки катушки Tesla. Частоту импульсов варьируют в пределах 10—1000 гц, продолжительность импульсов в пределах 100—200 мксек. Спектры регистрируют при ускоряющем напряжении 20 кв и токе магнита 206 ма. Скорость вращения электродов изменяли от 60 до 250 об/мин: Исследования показали, что применение техники вращающихся электродов позволяет снизить границу обнаружения примесей и обеспечить настолько большую стабильность ионного тока, что становится возможным электрическое измерение ионного тока. Кроме того, при таком способе наличие поверхностных загрязнений отражает характеристику всей поверхности пробы и эти загрязнения могут быть устранены путем предварительного обыскривания поверхности. Недостатки метода: для анализа можно применять электроды только цилиндрической формы; необходимо точно устанавливать электроды (эксцентриситет 0,01 мм), меньший ионный ток и соответственно большее время экспозиции спектров.

ОТДЕЛЕНИЕ ОЛОВА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Большое число элементов, мешающих определению олова многими методами, а также необходимость концентрирования олова для увеличения чувствительности анализа часто делают необходимым проведение отделения олова перед его определением.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И СООСАЖДЕНИЯ

Отделение олова от сопутствующих элементов осаждением его в виде различных труднорастворимых соединений в ряде случаев оказывается весьма эффективным.

Осаждение и соосаждение неорганических соединений

Из неорганических соединений, наиболее часто используемых для этой цели, следует упомянуть гидрат окиси олова(IV), его основные соли, сульфиды и металлическое олово.

Осаждение гидрата двуокиси олова и его основных солей при относительно высоких содержаниях олова в анализируемых объектах рассмотрено в разделе «Гравиметрические методы». При определении олова в латуни и бронзе осаждением оловянной кислоты, процесс соосаждения железа можно выразить уравнением Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n},$$

где x — количество адсорбированного железа, мг; m — количество SnO_2 , мг; C — равновесная концентрация неадсорбированного железа, мг/мл; K и n — постоянные для данной системы [1112].

Для отделения олова от щелочных и щелочноземельных элементов и ионов NH_4^+ гидроокиси олова(II) и олова(IV) могут быть осаждены с помощью $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [971].

При выделении олова из медных сплавов его часто осаждают аммиаком [365]. Улучшение разделения, достигаемого при осаж-

дении гидрата двуокиси олова аммиаком, имеет место при предварительном введении в кислый раствор комплексона III.

В присутствии *комплексона III* происходит отделение Sn(IV) от Cu, Bi, Cd, Hg, Pb, As, Zn и In [715, 831, 1107, 1268]. Не отделяются Sb, Ti, Be, U, Cr(III) и Hg(I) [660].

Гидролитическое осаждение Sn(IV) из ацетонового раствора иодидов применяют для его отделения от свинца [1418], меди [1421], кадмия и висмута [1419], а также примесей, содержащихся в металлическом олове [1417].

Осаждению гидрата окиси олова аммиаком может предшествовать осаждение неамфотерных гидроокисей металлов избытком щелочи. Так, при определении олова в минералах железа сначала переводят его в щелочной раствор, а затем осаждают аммиаком после предварительного подкисления [1228].

Основной сульфат олова(IV) даже в условиях гомогенного осаждения [941] (когда образуется компактный осадок этого соединения) захватывает большие количества присутствующих в растворе ионов [939, 940, 942, 1499], что ограничивает возможности его использования для отделения олова. Интересен метод разделения, основанный на использовании разницы температур, при которых начинается термическое разложение нитратов металлов [1480]. В качестве растворителей применяют расплавы нитратов щелочных металлов. Наиболее удобны эвтектика $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ (65 мол. % KNO_3 , т. пл. 132°C) и эвтектика $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ (эквимолекулярного состава, т. пл. 218°C). В результате термического разложения нитратов металлов осаждаются окислы металлов, которые отделяют фильтрованием. В работе [1480] описаны устройства для фильтрования расплавов. Метод используют для разделения свинца и олова.

Осаждение сульфидов олова сероводородом. Несмотря на известные неудобства работы с сероводородом, все еще достаточно широко используют его для отделения олова. Использование сульфида натрия в среде 1,5—2%-ной HCl также позволяет осадить Sn(II), однако для количественного анализа такое осаждение непригодно [476].

Осаждение сероводородом из кислого раствора (например, H_2SO_4 [1 : 10]) позволяет отделить олово от железа и ряда других элементов, не осаждающихся в этих условиях [486].

Исследование влияния кислотности и температуры при выделении Sn(II) и Sn(IV) осаждением сероводородом из 2—5%-ных растворов хлорид- или нитрат-ионов показало, что оптимальная кислотность для осаждения олова $\text{pH} < 1$ [720]. Присутствие нитрат-ионов мешает, так как при этом Sn(IV) осаждается даже при нагревании медленно и не полностью. Количественное осаждение сульфида олова может быть достигнуто за 5 мин., если вначале пропускают сероводород (при перемешивании) через слабокислый раствор на холоду. Из солянокислых растворов Sn(IV) и Sn(II) осаждается количественно (при комнатной температуре) при кон-

центрациях HCl соответственно 2 и 0,3—0,5N. В то же время As(V) может быть осажден за 8 мин. при пропускании сероводорода в нагретый до 70°C раствор, содержащий 6—7N HCl. Из 5N HCl Sb(III) осаждают при комнатной температуре. Различие в поведении As(V), Sb(III) и Sn используют для разделения этих элементов [700]. Разделение Sb и Sn в виде сульфидов рассмотрено в [1340, 1341, 1467].

Исследовано осаждение сульфидов Zn, Co и Fe с сульфидами Sn(II) и Sn(IV). Осаждение проводят из 0,3N HCl при 18—20°C. При низком содержании в растворе Zn, Co и Fe (по сравнению с содержанием олова) в осадке SnS₂ обнаружено 10; 17,2 и 1,81% этих металлов соответственно. В осадке SnS найдено 2,20% Co и 0,50% Fe. При эквимолекулярном содержании в растворе Zn, Co, Fe и Sn(IV) соосаждение этих трех элементов с Sn(IV) составляет 3,0; 8,1 и 8,9% соответственно, а с сульфидом олова(II) — 1,9; 1,5 и 2,0% соответственно. Соосаждение Co и Fe с SnS₂ превышает соосаждение этих элементов с сульфидами Hg(II), Cu(II), Cd, Bi, Sb(III), As(III), Pb и Ag; с SnS соосаждение невелико. Большая разница в соосаждении сульфидов Co и Fe с SnS₂ и SnS объясняется тем, что SnS₂, CoS и FeS имеют гексагональную кристаллическую решетку, а SnS — ромбическую [471].

При осаждении олова из слабокислых растворов сероводородом в осадок могут попадать металлы, гидролизующиеся в таких средах. Поэтому для отделения олова в виде сульфида от Nb, Ta, W, Ti, Zr, V и Fe осаждение проводят при pH ~ 3 в присутствии винной или лимонной кислоты, связывающей перечисленные металлы в растворимые комплексы [387, 388, 1502].

Для отделения Sn(IV) от металлов, осаждающихся в виде сульфидов, из кислых растворов сначала выделяют олово в виде SnS₂, затем растворяют осадок в HCl и осаждают примеси в виде сульфидов в присутствии HF [770, 1501].

В щелочном растворе олово в присутствии тартрат-ионов отделяют от висмута и свинца осаждением последних в виде сульфидов [478a].

Для осаждения SnS₂ при отделении олова хорошие результаты дает использование *тиоацетамида* [642, 644, 765, 829, 973, 1425] и *тиоформамида* [1199].

Малые количества олова выделяют в осадок введением в раствор различных коллекторов. Для осаждения гидрата двуокиси олова в качестве коллектора применяют *гидрат двуокиси марганца* [93, 509, 935, 1206].

При быстром определении олова в стали используют метод его отделения соосаждением с *двуокисью марганца* [198].

2,5 г образца разлагают 40 мл HNO₃ (1 : 1), к раствору прибавляют 10 мл 5%-ного раствора MnSO₄, разбавляют водой до 350 мл, добавляют по каплям 3 мл 3%-ного раствора KMnO₄ и затем при кипячении еще 2 мл этого же раствора. Осадок MnO₂ отфильтровывают, промывают горячей водой, разлагают

20 мл HCl (1 : 1) в присутствии 1—2 мм 3%-ной H_2O_2 , разбавляют до 100 мл водой и кипятят с 50 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,18) и 50 мл HCl (1 : 1) для разложения H_2O_2 . При дальнейшем объемном иодометрическом определении с предварительным восстановлением Sn(IV) гипофосфитом, определению олова после такого отделения не мешают Cu, Cr, а также Ti, Mo и W при содержании их до 12,5 мг; влияние ванадия устраняют переосаждением MnO_2 .

Обычно соосаждение олова с MnO_2 проводят из 1,2M HNO_3 [14, 1231, 1307] или из растворов с pH 3—3,5 [387]. Сорбционная способность MnO_2 зависит как от вида кислоты, содержащейся в растворе, так и от ее концентрации. Если концентрация $HNO_3 < 1N$, то при однократном осаждении достигается отделение 98% Sn. В смеси $H_2SO_4 + HNO_3$ соосаждение олова уменьшается с увеличением содержания свободной H_2SO_4 , а при ее концентрации $> 0,6N$ даже двукратное осаждение не дает удовлетворительных результатов. Из сопутствующих олову ионов на двуокиси марганца в небольшой степени сорбируются Mo(VI) и V(V). При их высоком содержании в сталях затрудняется сорбция Sn(IV). Поэтому соосаждение с MnO_2 не может быть рекомендовано для анализа высокохромистых сталей, плохо растворяющихся в одной азотной кислоте [352].

По данным [943, 996], после двух последовательных добавок $Mn(NO_3)_2$ к раствору $KMnO_4$ с образовавшейся MnO_2 соосаждается $\sim 97\%$ Sn.

При соосаждении олова с MnO_2 достигается отделение олова от железа [14, 387, 747], меди [130а, 387], свинца [388, 1307], висмута [388, 1231], алюминия [387], никеля [762] и ряда других металлов. Соосаждение олова с гидратом двуокиси марганца используют для отделения олова при его определении в рудах и продуктах обогащения [93]; цинковых концентратах [943, 996]; алюминии [1048а]; железе [747, 946, 1159, 1353]; ниобии [388]; свинце [937]; кадмии и его соединениях [1438]; сплавах ниобия [388], свинца [937], алюминия [537], цветных металлов [986а]; легированных сталях [352, 1048а]; чугуна [14]; сталях [198, 747, 944, 1017, 1077, 1159, 1353]; ферровольфраме [130а, 1077]; ферроникеле и феррохроме [1077].

Гидрат двуокиси олова соосаждает также с гидроокисями: алюминия [388, 442, 639, 641, 642, 682, 1144, 1311, 1451, 1518], трехвалентного железа [174, 302, 411, 509, 589, 817, 830, 943, 955, 996, 1048а, 1056, 1077, 1357, 1451], висмута [472, 671], циркония [640, 641], трехвалентного хрома [441], магния [641] и бериллия [14, 92, 227, 247, 353, 480, 481, 523, 524, 644, 1197, 1336]. В последнем случае осаждение часто ведут в присутствии комплексона III, удерживая в растворе металлы, образующие прочные комплексоны. В некоторых случаях, наоборот, удерживают в щелочном растворе олово, соосаждая примеси с $Fe(OH)_3$ [770, 1501].

Сопоставление эффективности соосаждения гидроокисями Be, Mg, Al, Cr, Zn, La, Ce и Th, используемыми в качестве соосаждителей

олова и сурьмы перед их полярографическим определением, показало, что наиболее пригодной для этой цели является *гидроокись тория*, количественно извлекающая олово и сурьму из раствора [567].

Для отделения олова от молибдена и железа при анализе ферромолибдена используют его соосаждение с HSbO_3 [485].

Олово соосаждается также с *гидратом окиси тантала*, вследствие чего при определении олова в касситеритах в присутствии тантала получают заниженные результаты [956].

Для выделения Sn(IV) используют также его соосаждение с $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутствии аммиачного раствора комплексона III [230].

В качестве соосаждателей для сульфида олова нашли применение в аналитической практике *сульфиды меди* [641, 642, 1509], *ртути* [644], *кадмия* [364, 784, 1502], *молибдена(VI)* [818], а также гидроокись алюминия [559]. В последнем случае соосаждение олова достигает 80—90%, в то время как использование в качестве соосаждателя сульфида кадмия позволяет увлечь в осадок 90—100% Sn [494].

Осаждение металлического олова или сопутствующих металлов электролизом и цементацией в ряде случаев оказывается весьма эффективным способом отделения или концентрирования олова.

При химико-спектральном определении олова, висмута, свинца и таллия в цинке и его сплавах используют электролитическое выделение этих металлов на катоде из цинка [1358].

Хорошие результаты получают при электролитическом разделении не только в том случае, когда в растворе отсутствуют металлы, способные осаждаться одновременно с оловом, но и в ряде случаев, когда присутствуют Bi, Sb, Cu, Pb, Zn и Cd — элементы, способные восстанавливаться на катоде до металлов [32, 39, 117, 209, 210, 212, 213, 254]. При этом обычно электролиз ведут в условиях, при которых олово остается в растворе, а на катоде осаждаются отделяемые металлы.

Для разделения Cu, Cd и Sn был применен внутренний электролиз. Сначала выделяют медь из солянокислого раствора, содержащего желатин, при использовании свинцового анода и сетчатого платинового катода. Затем выделяют Cd и Pb из уксуснокислой среды с использованием Al-анода, после чего вводят HCl и осаждают олово, установив предварительно новый сетчатый Pt-электрод [927].

Для получения чистых препаратов ^{113}Sn и ^{125}Sb выделяют сурьму из раствора, содержащего 7N HCl, цементацией в течение 15 мин на вращающейся спирали из железной проволоки. За это время успевает выделиться ~99% Sb, а присутствующий в растворе теллур выпадает в осадок, который отделяют центрифугированием [1070]. Олово можно отделить от любых количеств Cu, Sb и As введением в солянокислый раствор 5 г Fe, восстановленного водородом [444]. Отделение олова от сурьмы осаждением последней восстановленным железом протекает практически количественно [943, 996].

Аналитическое выделение олова проводят из сернокислого раствора на ртутном катоде. Образовавшуюся амальгаму олова разлагают при встряхивании с конц. HCl [784].

Олово (и ряд других металлов) можно отделить от висмута анодным окислением амальгам в хлорнокислых растворах [263].

Осаждение и соосаждение органических соединений

Для отделения и концентрирования олова осаждением и соосаждением применяют ряд органических препаратов: *соединения, содержащие мышьяк* [202, 292, 295, 338, 448, 449, 602, 643, 734, 813, 1073, 1265, 1266, 1364, 1426, 1449], *тионалид* [442, 1512].

Т а б л и ц а 10

Условия осаждения фениларсонатов металлов (начальная концентрация солей металлов 0,011—0,013 моль/л, фениларсоновой кислоты 0,033—0,040 моль/л) [1204a]

Осаждаемый ион	HCl, M		Осаждаемый ион	HCl, M	
	начало осаждения	конец осаждения		начало осаждения	конец осаждения
Ta	12	8	Sn(II)	1,4	0,5
Nb	10	9	Sb(III)	0,6	0,3
Ti	9	8	Th	0,3	0,01
Zr	6	6	U(VI)	0,2	0,03
Sn(IV)	2,0	1,4	Fe(III)	0,1	0,07
Sb(V)	2,2	1,9	Bi	0,03	0,003

купферон, *N-бензоилфенилгидроксиламин* и *висмутиол II* [386, 1171], *фитин* [586], *дитиокарбаматы* [278, 914], *2-меркаптобензимидазол* [1482], *7,8-диокси-4-метилкумарин* [1247], *метиловый фиолетовый* и *таннин* [239, 296], *дитизон* и *2,4-динитроанилин* [192, 298], *бензолсульфиновая кислота* (и ряд других органических соединений с общей формулой RSO_2H) [903], *фениларсоновая кислота* [1196] и др. [331].

Отделение олова с использованием *арсоновых кислот*, состав которых может быть представлен общей формулой $R-AsO(OH)_2$, основано на малой растворимости соответствующих соединений олова в растворах сильных кислот. В табл. 10 приведены данные об условиях осаждения фениларсонатов некоторых металлов. При осаждении Sn(IV) из растворов, содержащих 0,6N HCl, в осадок вместе с оловом переходят Ta, Nb, Ti, Zr и Sb(V). В присутствии перекиси водорода титан не осаждается. Остаются в растворе Sb(III), As(III), Cu, Pb, Zn, Fe(III), Ni, Al и Cd.

В аммиачно-ацетатной среде Sn(IV) отделяют от Al, Ce(III) и редкоземельных элементов. Одновременно с оловом осаждаются Th, Ti, Zr, Hf, Ce(IV) [611].

Таблица 11

Условия отделения и концентрирования олова при осадении некоторыми органическими реагентами

Реагент	Условия осаждения	Элементы		Примечание	Литература
		отделяются	не отделяются		
N-БФГА	1—8% конц. HCl	Cu, Pb, Zn	—	—	[1331]
Фитин (C ₆ H ₆ [OPO(OH) ₂] ₆ , гексафосфорный эфир мезоинозита)	0,2—1N HClO ₄ ; в присутствии Fe(II) осадение почти количественное; сосаждение Fe небольшое, уменьшающееся с повышением кислотности	Be, Al, V(IV), Cr(III), Mn, Co, Ni, Zn, Cu, Ge, As(III), Y, Mo, Sb(III), La, Ce(IV), W, U(VI), Pb, Bi	Ti, Zr, Nb, Ta, Th	Из растворов HCl и H ₂ SO ₄ осадение менее полное	[586]
2-Меркаптобенз- имидазол	11 мл раствора + 1 мл 1,5%-ного раствора реагента в этаноле; смесь выдерживают 48 час. при 5°C	В тех же условиях (pH 1—5) сосаждение Ce, Co, Cr, Cs, Fe, In, Ir, Mn, Sb, Sc, Sr, W, Y, Zn < 10%. При pH 1—3 сосаждение Tl и Zr < 10%	Соосаждение при pH 1—5 Ag, Au, Hg, Hf, Ru, Se, Ta, U > 10%. При pH ₅ сосаждение Tl и Zr ≥ 10%	Соосаждение Sn при pH 1—92,3%; pH 3—91,2%; pH 5—99,8%	[1482]
7,8-Диокси-4-метилкумарин	pH 4—6,8 В присутствии комплекса III	— Zr, Ge, Th, W	Nb, Ta, Ti, Zr, Ge, Th, W Ti, Nb, Ta	— —	[1247]

Таблица 11 (окончание)

Реагент	Условия осаждения	Элементы		Примечание	Литература
		отделяются	не отделяются		
7,8-Диокси-4-метилкумарин	В присутствии пирока- техина и $H_2C_2O_4$ или винной кислоты	Ta, Nb	Ti, W	Ta и Nb осаждаются, а Sn, Ti и W — нет	
Метилловый фиоле- товый + таннин	0,6N H_2SO_4	Для отделения от про- чих элементов предвари- тельно соосаждают Sn с CuS	—	При разбавлении 1:2 · 10 ⁹ соосаждается 100% Sn	[296]
Дитизон и 2,4-ди- нитроанилин	pH 2,5, через 0,5 часа повышают до pH 6—7, введя предварительно цитрат натрия, ацетат- ный буферный раствор (pH 6—7) и снова добав- ляют дитизон и 2,4-ди- нитроанилин	Fe, Al, Ca, Mg	Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Вместо дитизона можно применять 8-меркапто- хинолин, диэтилдитио- карбаминат Na, α -нит- розо- β -нафтол	[192, 298]
Бензолсульфиновая кислота ($C_6H_5SO_2H$)	0,5N HCl	PЗЭ и многие другие ионы	Ag, Hg(I), Hg(II), Pd(II), Fe(III), U(IV), Zr, Bi, Ti	Частично осаждаются Cu(II), Pb и Pt(IV), ана- логично ведут себя не- которые другие соеди- нения типа RSO_2H	[903]

Тионалид осаждает из 2*N* растворов минеральных кислот Sn, Cu, Ag, Au, Hg, As, Bi, Pt и Pd; из щелочного раствора, содержащего цианид- и тартрат-ионы, осаждаются, кроме олова, Au, Th, Pb, Sb и Bi [703]. Тионалид используют для соосаждения микроколичеств олова [1104].

При отделении олова от основной массы вольфрама, содержащегося в ферровольфраме, осаждение проводят из 4—6*N* H₂SO₄ в присутствии винной кислоты. Совместно с оловом в этом случае осаждаются Cu, Bi, Sb и Mo [480]. Эти же условия используют и для выделения олова осаждением тионалидом при анализе железа и стали [481].

Осаждение олова тионалидом дает хорошие результаты при анализе жаропрочных сплавов [385, 386, 509], ферровольфрама [305], ферротитана [332]. Имеется, однако, указание [1502], что тионалид не следует использовать в качестве осадителя олова для отделения его от титана. В этом случае осаждение олова проводят в виде сульфида при pH 3—4 в присутствии винной кислоты (в качестве носителя можно использовать сульфид кадмия).

Купферон. Условия осаждения купферонатов олова и ряда других металлов рассмотрены в разделе «Гравиметрические методы». Отделение олова осаждением в виде купфероната позволяет определять его в электролитическом хrome [1506], легированных сталях и алюминии с полярографическим окончанием анализа [1048a]. Осаждение купфероната олова является одной из операций отделения олова в ходе его нейтронно-активационного определения [75, 770, 1030, 1031, 1183].

Условия отделения и концентрирования олова осаждением и соосаждением с некоторыми органическими реагентами приведены в табл. 11.

В некоторых случаях органические реагенты используют для осаждения отделяемых от олова элементов в условиях, при которых олово остается в растворе.

Так, для отделения олова от сурьмы применяют осаждение сурьмы *пирогаллолом* [411a].

К солянокислому раствору, содержащему Sb(III), прибавляют 10-кратное количество пирогаллола и разбавляют водой до 200 мл. Если не наблюдается появления осадка в течение ~1 мин., раствор нейтрализуют аммиаком. Через 1—2 часа осадок отфильтровывают и в фильтрате определяют олово.

Отделение вольфрама от олова достигается осаждением первого из солянокислого раствора цинхонином [92a].

Для отделения олова использование осаждения труднорастворимых соединений олова или других элементов, см.: щелочные металлы [298]; Cu [32, 241, 254, 302, 387, 444, 586, 927]; Be [586]; Mg, Ca [298]; Ba [8]; Zn [39, 254, 586]; Cd [927]; Y, La, Ce [586]; PЗЭ [903]; Th [278, 1247]; U [278, 586, 1451]; Al [278, 298, 387, 480, 481, 586]; In [1107]; Ti [278, 387, 480, 481]; Zr [278, 387, 480, 481, 1247]; Ge [278, 586, 1247]; Pb [8, 388, 523, 524, 586, 927, 1307,

1480]; V [480, 481, 586]; Nb, Ta [387, 480, 481]; As [278, 444, 586, 700]; Sb [39, 209, 210, 278, 444, 480, 481, 586, 700, 943, 996, 1070, 1340, 1341, 1467]; Bi [212, 263, 388, 986]; Cr [523, 524, 586, 641]; Mo [480, 481, 487, 586, 639, 641, 642, 818]; W [586]; Fe [14, 291, 387, 487, 586, 641, 747]; Co [586] и Ni [302, 586, 640, 641, 762].

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

С целью отделения олова от веществ, препятствующих его определению теми или иными методами, а также для получения концентратов с повышенным содержанием олова, весьма эффективными являются экстракционные методы. Известно большое число соединений олова, извлекаемых из водного раствора различными по своей природе органическими растворителями.

Экстракция неорганическими реагентами

Экстракция из растворов фтористоводородной кислоты.

При исследовании экстракции различных элементов из растворов фтористоводородной кислоты было установлено, что при 4,6М HF и извлечении диэтиловым эфиром (предварительно приведенным в равновесие с водной фазой, не содержащей металла) наблюдается 100%-ная экстракция как двух-, так и четырехвалентного олова (отношение объемов органической и водной фаз 4 : 1) [1069]. В случае Sn(IV) количественное извлечение наблюдается при концентрации фтористоводородной кислоты в водной фазе в пределах 1,2—4,6 моль/л. Эти данные, однако, не нашли подтверждения в проведенном позднее исследовании [725]. При экстракции диэтиловым эфиром из водных растворов, содержащих 1—20М HF и 0,1 г-ион/л металла, было обнаружено, что извлечение олова, как и ряда других металлов, увеличивается с повышением концентрации кислоты, однако даже из 20М HF извлекается лишь 4,9% Sn(II) и 5,2% Sn(IV). (Здесь и далее, где это не будет специально оговорено, отношение объемов фаз равно 1 : 1.) Одновременно с оловом из фторидных растворов извлекаются также Nb(V), Ta(V), Re(VII), As(III) и As(V), Te(IV), Ge(IV), P(V), Se(IV), V(III) и V(V), Mo(VI) и Sb(III) (первые три элемента экстрагируются более чем на 50%).

Из раствора, содержащего 6М HCl и 0,4М HF, четырехвалентное олово не экстрагируется диизопропилкетонем [1407]. Не извлекается также оно и из водных растворов 10М HF, 6М H₂SO₄ и 2,2М NH₄F метилизобутилкетонем [1181]. В последнем случае возможно отделение олова от тантала и ниобия, которые в указанных условиях полностью экстрагируются. Влияние олова на экстракцию ниобия и тантала из фторидных растворов и коэффициенты распределения его при извлечении из растворов HF (различных концентраций) гексаном и из растворов HF—HCl, HF—H₂SO₄ и HF—HNO₃ гексаном изучены в [408].

При разделении Sn(II) и индия экстракцией последнего из растворов серной кислоты бензольным или толуольным раствором смеси изоамилфосфорных кислот, Sn(IV), образующееся при окислении Sn(II) и попадающее в экстракт, извлекают из органического слоя промывкой раствором HF (1 : 1) [319]. Коэффициент распределения Sn(IV) в этих условиях $< 0,01$, поэтому органическую фазу достаточно промыть очень малым объемом раствора фтористоводородной кислоты ($1/30 - 1/40$ объема органической фазы).

Интересен факт совместной экстракции ионов фтора при извлечении Sn(IV) из сернокислых растворов 0,5N *ди-2-этилгексил-о-фосфорной кислотой* в различных разбавителях [251]. При содержании в водной фазе 5 мг F и отношении Sn(IV) : F = 2 : 1 экстракция олова сопровождается извлечением 25—89% F (в зависимости от используемого разбавителя). Аналогичное явление имеет место при экстракции Zr, Th, Ti, Be, Al, Fe(III), Nb и U(VI).

Экстракция из растворов соляной кислоты. Олово относится к элементам, которые частично экстрагируются в форме хлоридных комплексов [379]. Аналогично ведут себя Sb(III), As(V), Co(II), In и Te(IV). Хорошо экстрагируются из хлоридных растворов Sb(V), As(III), Ga, Ge, Au(III), Fe(III), Hg(II), Mo(VI), Nb(V), Pt(II), Po(II), Pa(V), Tl(III), Sc(III) и U(VI).

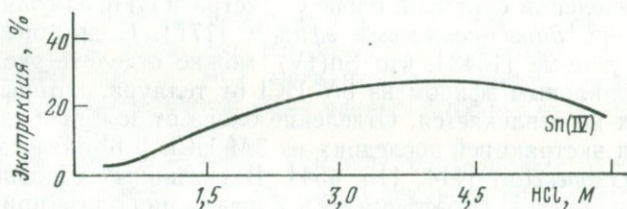


Рис. 17. Влияние концентрации HCl на экстракцию SnCl_4 диэтиловым эфиром

Зависимость экстрагируемости SnCl_4 равным объемом *диэтилового эфира* от концентрации соляной кислоты в водной фазе приведена на рис. 17 [1255]. Диэтиловый эфир экстрагирует Sn(IV) из 6M HCl на 17% [1200]; в этих же условиях Sn(II) экстрагируется на 15—30% [1353].

При исследовании соэкстракции Sn(IV) (при его концентрации в 6N и 7N HCl, равной ~ 16 мкг/мл) с хлоридами Fe(III), Ga и Sb(V) (0—38 мг/мл) установлено, что при экстракции диэтиловым эфиром коэффициент распределения олова значительно повышается, когда экстрагируемым микрокомпонентом являются железо и галлий. При экстракции сурьмы явление соэкстракции Sn(IV) не наблюдается [232].

При определении примеси олова (а также Al, Bi, Mg, Zr, Ti) в техническом железе предложено использовать непрерывную экстракцию Fe(III) из 6N HCl диэтиловым эфиром [1458]. Для уда-

ления железа из 5 г образца необходимо 180 мин. (экстрагируется 99,98 % Fe). При этом, однако, могут возникнуть существенные потери олова как вследствие его заметной экстракции в указанных условиях, так и вследствие его соэкстракции с железом.

Такое же замечание должно быть сделано относительно методики, предложенной для определения олова в металлическом галлии высокой чистоты [1091], где галлий и железо отделяют от олова (и некоторых других элементов) экстракцией диэтиловым эфиром из 6*N* HCl.

Безводные комплексные галогенокислоты Sn(IV), Sb и In образуют с простыми эфирами полисольваты в виде жидких или твердых фаз, нерастворимых в эфирах в отсутствие воды. Из тяжелых жидких фаз при охлаждении выделяются твердые сольваты. Эти сольваты в случае Sb и In являются дисольватами, а SnCl₄ образует более сложное соединение. В присутствии воды сольваты растворяются в эфирах. Количество воды, которое необходимо для устранения второй фазы, пропорционально количеству металла [375].

Этилацетат извлекает из 6*M* HCl лишь 0,12—0,6 % Sn(IV), что используется при отделении его от хорошо экстрагирующейся в этих условиях Sb(V) [170]. При экстракции Sb(V) из 6,9*M* HCl *изоамилацетатом* фактор обогащения Sb—Sn равен 9,5 [1083]. При определении сурьмы в олове ее экстрагируют из серноокислого раствора *диизопропиловым эфиром* [171]. С другой стороны, имеются данные [1043], что Sn(IV) можно отделять экстракцией диизопропиловым эфиром из 8*N* HCl от теллура, который в этих условиях не извлекается. Отделение олова от золота и таллия достигается экстракцией последних из 3*M* HCl *β,β'-дихлорэтиловым эфиром (хлорексом)* [114, 115, 454]. В указанных условиях олово не экстрагируется. (Коэффициент распределения олова при экстракции хлорексом из 11,4*M* HCl равен 0,63, а в присутствии 50 мг Fe/мл его величина снижается до 0,25 [25].) Аналогично отделяют Sn от Fe, Sb и Ga экстракцией последних хлорексом из конц. HCl [24—26, 118].

Более эффективным растворителем, чем перечисленные выше, при экстракции Sn(IV) из хлоридных растворов является *метилизобутилкетон*. При встряхивании в течение 0,5 мин. раствора, состоящего из равных объемов 7*N* HCl и метилизобутилкетона в органическую фазу переходит ~93 % Sn [858]. Одновременно с оловом экстрагируются Fe, Ga, ~94 % In, ~96 % Mo, ~81 % V, ~13 % Cd, 6 % Zn, 4 % Cu и 3 % Co. Железо из органического слоя реэкстрагируют раствором аскорбиновой кислоты в 7*N* HCl. При извлечении олова из раствора, содержащего 7*N* LiCl вместо 7*N* HCl, экстрагируется ~91 % Sn.

Исследовано поведение Sn(IV) при экстракции метилизобутилкетон из 7,5*N* HCl в присутствии 100 мг Fe. При первоначальном содержании в водной фазе 5 мг Sn в органическую фазу переходит 63 % Sn. Одновременно с оловом в тех же условиях экстрагируется

100 % Fe(III). Кроме того, при начальном содержании в водной фазе до 5 *мкг*, в органический слой переходят 100 % Au(III), Ga, Sb(V) и Tl(III); 93 % Ge, 92 % Mo(IV), 74 % Pb, 73 % Re, 75 % Te, 61 % W(IV), 67 % In, 39 % Se, 16 % As(V), 10 % Zn, 9 % Hf, 8 % K, 5 % Pb(II), 4 % Cu(II), 1 % Co (II), Cr(III) и Na. Практически не экстрагируются Ba, Bi(III), Mn(II), Ni(II), Sc, La, Nd, Pr [228].

При экстракции равным объемом метилизобутилкетона из солянокислых растворов Sn(II) не извлекается, не экстрагируются также Fe(II), Cr(III), Mn(II), V(IV), U(VI), Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Ta, B, W, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, P, Bi, La, Ce, Pr и Th, содержание в водном слое перечисленных металлов ~10—50 *мг*. В оптимальных условиях из солянокислых растворов экстрагируют метилизобутилкетонам 99 % Sn(IV) [947, 948]. Практически полное извлечение олова может быть осуществлено из 3,5*N* HCl и 7*N* H₂SO₄ [271].

Экстракцию олова метилизобутилкетонам используют при анализе чугуна [271], цинка и его сплавов [271, 821], циркония и его сплавов [531], алюминиевых сплавов [271, 308], фосфористой бронзы [585], при определении хрома в олове высокой чистоты [437], при прерывном противоточном экстракционном разделении Pb, Hg; As, Bi, Sb, Zn, Cd, In, Sn, Ga, Fe, Au и Tl [739]. По использованию метилизобутилкетона в технической анализе в металлургической промышленности для экстракции ряда элементов (в том числе и олова) имеется обзор [130]. Можно отделять олово экстракцией из 6*N* HCl метилизобутилкетонам, реэкстрагируя затем его из органической фазы равным объемом воды, содержащей немного аммиака [518].

Повышение температуры снижает коэффициент распределения Sn(IV) при извлечении его из 2*N* раствора HCl метилизобутилкетонам [3].

При экстракции Sn(IV) из солянокислых растворов различных концентраций смесями некоторых кетонов с CCl₄ наиболее эффективным экстрагентом оказалась смесь *этилметилкетона с четыреххлористым углеродом* (3 : 2) [916]. Смеси циклогексана с изоамилацетатом, CHCl₃, CCl₄ и C₆H₅Bг изучены в качестве экстрагентов из солянокислых растворов [252]. Смесь циклогексана с изоамилацетатом (1 : 4) легче, а смесь циклогексана с хлороформом (3 : 2) и с C₆H₅ Bг (1 : 1) тяжелее водной фазы. 2 *мкг* Sn (а также 1 *мкг* Mo) извлекаются тремя последовательными экстракциями. Несколько менее полно извлечение 1 *мкг* V. Железо извлекается на 99 %. Не экстрагируются Ni, Co, Cu, Al, Bi, Pb и Mn.

При исследовании распределения Sn(IV) между растворами HCl и *n*-амиловым и *n*-октиловым спиртами, диэтил- и дипропилкетонам, этилацетатом и ди-*n*-бутиловым эфиром относительно хорошая экстракция олова наблюдается только в случае спиртов [201].

Изопропиловым спиртом Sn(II) экстрагируется из насыщенного раствора хлористого натрия [1163]. В обычных условиях изо-

пропиловый спирт смешивается с водой во всех отношениях, однако когда водная фаза насыщена, например хлористым натрием, изопропиловый спирт может служить экстрагентом. При исходной концентрации $\sim 0,1$ мг/мл олово экстрагируется приблизительно так же, как Ce(III), Fe, Ga и V(V) (коэффициент распределения 1—3). В указанных условиях (при 24°C) лучше всего экстрагируется Au(III), коэффициент распределения равен 125, а также Ti и V(IV), для которых он равен 6,8 и 10,6 соответственно. Коэффициент распределения Mg, Ca, Cr(III), Co, Ni, Cu, Zn, Cd, In, Sb(III), Pt(IV), Hg(II), Tl(I), Pb, Bi, Th и U(VI) меньше 1.

При экстракции Sn(IV) из 3*N* HCl (начальная концентрация Sn(IV) 5,94 мг/мл) 1*M* растворами три-*n*-бутилфосфата в хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле, ксилоле, керосине, *n*-гептане и *n*-октане коэффициенты распределения соответственно равны 13; 4,24; 10,5; 12,4; 13,7; 37,7; 30,6 и 32,4 [934].

Данные по экстракции микроколичеств Sn(II) и многих других элементов 100%-ным три-*n*-бутилфосфатом при концентрации HCl в водной фазе 1—12*N* приведены в [1021].

Экстракция из растворов бромистоводородной кислоты. Двух- и четырехвалентное олово относится к числу элементов, хорошо экстрагируемых из растворов бромистоводородной кислоты диэтиловым эфиром [379, 726, 1224].

Экстракция Sn(II) и Sn(IV) (в %) из растворов бромистоводородной кислоты диэтиловым эфиром с исходной концентрацией олова 0,1г-ион/л при равных объемах фаз характеризуется следующими данными [379, 722]:

	HBr, M					
	1	2	3	4	5	6
Sn(II)	32	64	79	84	78	36
Sn(IV)	11,5	45,2	73,6	85,4	77,4	45,1

Кроме Sn(II) и Sn(IV) диэтиловый эфир хорошо экстрагирует также Au(III), Ga, In, Tl, Sb(V) и Fe(III). В меньшей степени извлекаются Sb(III), Se (IV) и Mo (VI), а Cu(II) и Zn — весьма слабо. Все другие элементы, за исключением Tl(I), Ir(IV), Re(VII) и Cu(I), не экстрагируются. Поведение Sn(II), Sn(IV) и ряда других металлов при экстракции из водных растворов, содержащих HBr и (или) NH₄Br, метилизобутилкетонотом такое же, как и при экстракции диэтиловым эфиром [842].

В аналитической практике экстракция олова из бромидных растворов не нашла достаточно широкого применения.

Экстракция из растворов иодистоводородной кислоты. Экстракцию олова из растворов иодистоводородной кислоты используют в аналитической практике очень широко. Двухвалентное олово полностью извлекается диэтиловым эфиром (4-кратным объемом) из 6,9*M* HI [1058]. При этом оно может быть отделено от K, Cs, Ba, Ca, Fe(II), Ni, Cr, Co, Mn, Ti, Zr, Pb, Th, Al, Ga, Be, U, V, Pt,

Pd, Ir, Os и Ru. Не отделяются Sb(III), Cd, Au(III), Hg(II) и малые количества таллия. Одновременно с оловом могут частично извлекаться Bi, Zn, Mo(VI), Te(IV) и In.

В ряде случаев при экстракции иодидных комплексов олова(II) вместо разлагающейся при хранении иодистоводородной кислоты применяют серноокислые растворы, в которые вводят определенное количество KJ или NaJ. Так, из 1,5N H₂SO₄ и 1,5N KJ двухвалентное олово извлекают диэтиловым эфиром на 100% [1016]. Так же полно при этом экстрагируются Cd и In; экстракция некоторых других элементов из такого раствора следующая: 0% Be и Fe(II); 0,1% Al; 1,0% Mo(VI) и W(VI); 10% Bi и Cu; ~33% Zn и Hg; 50% Sb.

Для извлечения миллиграммовых количеств олова из растворов, содержащих 4N H₂SO₄ и 0,5M KJ, применяют 2-этил-1-бутанол, 4-метил-2-пентанол и 1-бутоксид-2-пропанол. Использовались смеси 20 мл спирта с 25 мл CCl₄. В указанных условиях 2—3-кратная экстракция равным объемом экстрагента позволяет полностью извлечь олово, в то время как Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rh, Th, U количественно остаются в водной фазе [915]. Четырехвалентное олово частично экстрагируется из иодидных растворов, содержащих 5% HCl, метилизопропилкетон [1489].

Разницу в способности экстрагироваться из иодидных растворов Sn(II) и Sn(IV) используют при выделении изотопов олова из продуктов деления [880a]. При этом Sn(II) экстрагируют метилизобутилкетон из водного раствора, содержащего серную кислоту и иодистый калий, а затем реэкстрагируют в виде Sn(IV) при тех же условиях.

Для экстракции SnJ₄ из серноокислого раствора, содержащего KJ, используют изопропилацетон [964].

Концентрирование и отделение микрограммовых количеств Sn(IV) от большого числа мешающих его определению элементов в последние годы успешно выполняется с помощью экстракции SnJ₄ бензолом и некоторыми другими растворителями. Отделение индикаторных количеств Sn(IV) от таких же количеств Sb(III) и In проводят экстракцией Sn(IV) из 4—6M HJ бензолом. При этом фактор обогащения в 4M HJ для Sn — Sb равен 15 800, а для Sn — In — 19 000; в случае 6M HJ значения фактора обогащения для этих же пар соответственно равны 24 000 и 13 800 [1083].

Изучено влияние концентрации иодид-ионов на экстракцию Sn(IV) и Sb бензолом из 9N H₂SO₄ [629]. При концентрации KJ, равной 0,005M, и соотношении фаз 5 : 1 извлекается 99% Sb и 4% Sn(IV), а при соотношении фаз 20 : 1 — 98% Sb и <1% Sn. В присутствии 0,05M KJ извлекается 96% Sn.

При содержании в водной фазе 2,5M NaJ и HClO₄ коэффициент распределения Sn(IV) составляет 2100, при 0,06M NaJ и 3,5M HClO₄ и ионной силе 5, создаваемой с помощью NaClO₄, он равен 300. При прочих равных условиях повышение концентрации олова в водной фазе приводит к снижению коэффициента распределе-

ния, что, возможно, указывает на образование многоядерных комплексов в водной фазе (в бензольном растворе SnJ_4 существует в виде мономерных молекул). Увеличение концентрации ионов водорода в водной фазе приводит к возрастанию коэффициента распределения олова, что особенно заметно лишь при малых концентрациях ионов иода [вследствие подавления гидролиза иона Sn(IV)]. Одновременно с оловом экстрагируются Ge и As(III), но при снижении кислотности раствора до $1,5M \text{HClO}_4$ извлечение германия падает до 1%, что практически исключает его влияние на определение олова многими методами.

Четырехвалентное олово экстрагируют из 15—30 мл раствора, содержащего HClO_4 , NaJ и NaClO_4 в концентрациях 1,5; 0,5 и 3 M соответственно, 5 мл бензола. При содержании до 0,1 мг Sn обычно достаточно однократной экстракции. Если содержание олова в анализируемом растворе превышает 0,1 мг, экстракцию повторяют [925].

Экстракцию SnJ_4 бензолом проводят из раствора, содержащего 20—25 мл 4N NaJ, 20 мл 4N раствора NaClO_4 и 10 мл 70%-ной хлорной кислоты в объеме 55 мл [1404]; из раствора, содержащего 3 мл конц. HClO_4 , 17 мл воды и 20 г NaJ [1368]; из сернокислого раствора, содержащего 0,5M NaJ [после восстановления Fe и Cr(VI) титаном (III)] [534]; из раствора, содержащего 6 мл 2,5M H_2SO_4 и 3 мл 70%-ной HClO_4 , 3,8 мл 4M NaJ и 12 г $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в объеме 30 мл [1441]; из 9N H_2SO_4 и 0,5M KJ [1053]; из сернокислого раствора, содержащего винную кислоту [1336]. При определении олова в вольфрамовых концентратах его экстрагируют из иодидно-перхлоратных растворов [48].

При исследовании наиболее благоприятных условий проведения экстракции олова бензолом было найдено, что при общей кислотности 6,6N раствор должен содержать 4,66M HClO_4 и 1M H_2SO_4 . Концентрация иодида калия 0,5M. При этих условиях в органическую фазу переходит 99,7% Sn. Продолжительность перемешивания 30 сек., хотя полнота экстрагирования достигается уже через 15 сек. Титан, ванадий, сурьма и висмут в обычных для сталей и ферросплавов концентрациях не экстрагируются. Извлекаются, хотя и незначительно, молибден и железо. Влияние последнего при последующем определении олова часто удается устранить путем восстановления аскорбиновой кислотой, молибден мешает определению олова [1114].

Для выделения олова из бензольного слоя удаляют бензол при нагревании на кипящей водяной бане в присутствии 0,25M H_2SO_4 [925a] или предварительно вводят воду и 4 мл HCl [1404]; отгоняют бензол при 70 °C при пониженном давлении (водоструйный насос) в присутствии HCl (1 : 20) [675a]; реэкстрагируют олово 0,8N H_2SO_4 [645], а также 0,25M H_2SO_4 [48, 1114, 1441] или 1—2N HCl [534] и 0,5N HCl [1053].

Кроме бензола для экстракционного отделения Sn(IV) используют и другие бескислородные растворители: толуол [663, 767,

897, 1117, 1219]; *циклогексан* [1435] и *иодистый этил* [1248].

Экстракцию до 30 мкг Sn(IV) толуолом проводят из раствора, содержащего 9N H₂SO₄ и 0,5N KJ [1219]. Время проведения экстракции 2 мин. Толуольный слой промывают раствором, приготовленным смешением 25 мл 9N H₂SO₄ и 2,5 мл KJ. Реэкстракцию олова проводят раствором NaOH до обесцвечивания толуольного слоя. При концентрации 4M H₂SO₄ и 1M NaJ четырехвалентное олово извлекается количественно *циклогексаном* [1435].

Экстракцию SnJ₄ иодистым этилом проводят из раствора 0,2M HCl, содержащего ~4M KJ [1248]. При однократной экстракции извлекается 95 % Sn. Если в анализируемом образце содержатся медь и свинец, их предварительно отделяют. Совместно с оловом экстрагируются сурьма и мышьяк. Содержание висмута в анализируемом растворе допускается не выше 0,001 г-ион/л; Co, Ni, Cr(III), Mn(II), Al, Hg(II), Cd и Zn до 0,05 г-ион/л (100 : 1 по отношению к олову).

Экстракция из роданидных растворов. Четырехвалентное олово — один из наиболее хорошо экстрагируемых из роданидных растворов элементов [379].

При экстракции из 1, 3, 5 и 7M растворов NH₄SCN + 0,5 M HCl извлекается Sn(IV) в количествах 99,3; 99,9; >99,9 и >99,9 % соответственно. Кроме Sn(IV), *диэтиловым эфиром* хорошо извлекаются Be, Zr, Co, Sc, Ga, In, Ti(III), Fe(III) и Mo(V). В меньшей степени экстрагируются Al, V(IV) и U(VI), Li, Cu, Cd, Hg(II), Se, As(III) и As(V), Sb(III), Bi, Cr, Ni и Pd — совсем незначительно. Хорошо экстрагируются Sn(IV) и Mo(V) в широких пределах концентрации роданид-ионов, тогда как извлечение некоторых других металлов в значительной степени зависит от концентрации NH₄CNS в растворе. Так, экстракция Fe и Zr падает с повышением концентрации роданид-иона, извлечение Co, Be, Ga и Al повышается. Извлечение Ti(III), In, U(VI) и V(IV) с ростом концентрации роданид-иона в водном растворе проходит через максимум.

Для экстракции роданида олова(IV) используют различные кислородсодержащие растворители [379]. Изучена, в частности, зависимость экстракции *этилацетатом* комплексов олова с роданидом от концентрации последнего в присутствии серной, фосфорной, шавелевой, винной и этилендиаминтетрауксусной кислот [536]. На основании проведенного исследования предложен метод отделения Sn(IV) при определении его следовых количеств в металлической сурьме.

Образец растворяют в смеси, содержащей 1 M роданид аммония, 0,5 N H₂SO₄ и винную кислоту, после чего экстрагируют олово этилацетатом. Определение олова проводят фотометрически с фенилфлуором. Из испытанных 24 ионов (в том числе Sb, Bi, Ge, Ti, Mo и др.) определению олова этим методом мешает только молибден. Для разделения олова и молибдена проводят

экстракцию этилацетатом роданидного комплекса молибдена из раствора, содержащего этилендиаминтетрауксусную кислоту, олово в этих условиях не экстрагируется.

Экстракцию Sn(IV) *изобутилкетон*ом используют, в частности, для выделения олова при анализе сталей и чугунов. Олово экстрагируют из раствора, содержащего 2,4 г KSCN в 50 мл 0,5N HCl. Для предотвращения извлечения железа в раствор вводят аскорбиновую кислоту [974].

Данные об экстракции комплекса роданида олова(IV), *три-н-бутилфосфатом*, *метилизобутилкетон*ом, *изоамиловым спиртом*, *изобутилацетатом* и 25%-ным раствором *три-н-бутилфосфата* в *хлороформе* в зависимости от концентрации NH_4SCN и pH приведены в [1320].

Экстракция из хлорно- и сернокислых растворов. Из хлорнокислых растворов *пентаацетат* извлекает 70% Sn(IV). Одновременно экстрагируются 100% Fe(III) и 80% Mo(VI). В этих условиях Pb, Bi, Ni, Co и ряд других элементов не экстрагируются [1275]. При концентрации 5 г Sn(IV)/л оно не извлекается из 8N H_2SO_4 *гексанол*ом, в то время как коэффициент распределения Sn(II) равен 1,57 [1160]. Экстракцию Sn(IV) *метилизобутилкетон*ом из сернокислого раствора используют для отделения олова при анализе циркония и его сплавов [531].

Экстракция из щелочного раствора. Для отделения трифенилолова от дифенилолова и неорганических соединений олова применяют экстракцию *хлороформом* гидроокиси трифенилолова. Экстракцию проводят из раствора, содержащего $\sim 0,05N$ NaOH и 0,1M виннокислый натрий. Дифенилолово и неорганические соединения олова в этих условиях не извлекаются [723].

Экстракция органическими реагентами

Экстракция алкилфосфорными кислотами. Четырехвалентное олово и ряд других элементов экстрагируют *раствором смеси ди-н-бутилфосфорной и монобутилфосфорной кислот* (4,5 : 1) в ди-н-бутиловом эфире. При суммарной концентрации в органической фазе бутилфосфорных кислот 0,06M, концентрации HNO_3 в водной фазе 1M, продолжительности экстракции 5 мин. и соотношении объемов фаз 1 : 1 из водного раствора, содержащего 3 мкг Sn(IV)/мл, в органический слой переходит 50% Sn. Повышение концентрации бутилфосфорных кислот в органической фазе до 0,6M приводит (при тех же прочих условиях) к увеличению фактора извлечения олова до $>95\%$ [1345].

В этих условиях одновременно с Sn(IV) количественно экстрагируются Zn, Nb (в отсутствие в водной фазе H_2O_2), Y и In, а также значительные количества Ta (85%) и Mo (23%). Менее чем на 5% извлекаются Sb, As. При экстракции Sn(IV), содержащегося в водной фазе в концентрации 1 мкг Sn(IV)/мл и составе водной фазы:

1M H_2SO_4 , 2,5M $(NH_4)_2SO_4$, 0,004M $H_2C_2O_4$, 6% H_2O_2 фактор извлечения Sn(IV) 0,06M раствором бутилфосфорных кислот равен 15% (продолжительность экстракции 15 мин.). В тех же условиях, но при концентрации бутилфосфорных кислот в органической фазе 0,6M, через 5 мин. извлекают 50% Sn.

Фактор извлечения Sn(IV) раствором смеси 2-этилгексилфосфорных кислот в октане или изооктане (2 : 3) возрастает при экстракции из растворов $HF \ll HCl \ll HBr$ [318]. Четырехвалентное олово количественно экстрагируется алкилпирофосфорными кислотами из растворов HBr (см. рис. 18), поэтому оно практически не реэкстрагируется HBr из органической фазы, содержащей алкилфосфорные кислоты. Не реэкстрагируется оно также растворами KJ. Это свойство использовано при разработке метода одновременного определения сурьмы, висмута и железа в оловосодержащих материалах [612].

Экстракция триалкилфосфинокисями. Четырехвалентное олово может быть полностью экстрагировано 0,1M раствором три-*n*-октилфосфинокиси в циклогексане из 1N HCl. В этих же условиях количественно извлекают Ce(VI), Au(I), Hf, Fe(III), Mo(VI), U(VI) и Zr. Несколько хуже экстрагируются Sb(III), Bi(III), Cd, In, Hg(II), Pt(II) и Zn. Олово полностью извлекается из 7N HCl. В этих условиях одновременно с ним полностью могут быть извлечены Sb(III), Cr(VI), Ga, Au(I), Hf, Fe(III), Mo(IV), Ti(IV), U(VI), V(IV) и Zr. Экстракционная способность три-(2-этил-*n*-гексил)фосфинокиси ниже, чем три-*n*-октилфосфинокиси, но при этом первая более избирательна. Так, 0,1M раствор три-2-этил-*n*-гексилфосфинокиси в циклогексане полностью экстрагирует из 1N HCl,

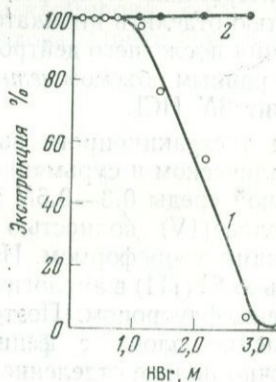


Рис. 18. Зависимость экстракции Sb(III) (1) и Sn(IV) (2) алкилпирофосфорными кислотами от концентрации HBr

кроме Sn(IV), лишь Au(I) и U(VI). Из 7N HCl олово извлекается также полностью, но также полно при этом извлекается Ga, Hf, Fe(III), Mo(VI), U(VI) и Zr [1491]. Установлено, что экстрагируется продукт присоединения 2 молей три-(2-этилгексил)фосфинокиси и 1 моля $SnCl_4$. В отсутствие ионов хлора экстракция не идет,

HNO_3 мешает экстракции. Экстракцию олова с три-(2-этил-*n*-гексил)фосфинокисью применяют для определения его в сплавах на основе Pb, Zn, Cu, Fe и Zr [1318].

К анализируемому раствору, содержащему 10—100 мг Sn(IV), добавляют столько HCl и H_2SO_4 , чтобы получить 5 мл водной фазы, 1 M HCl и 2—3 M H_2SO_4 . Вводят 5 мл 0,01 M раствора три-(2-этилгексил) фосфинокиси в циклогексане и взбалтывают 10 мин. После полного разделения фаз экстракт отделяют. Экстракт промывают раствором 1 M HCl и 2 M H_2SO_4 для удаления Sb, Fe, Ga, Mo и Zr, способных в той или иной степени экстрагироваться совместно с оловом.

Изучению экстракции Sn(IV) и многих других элементов из азотно- и солянокислых сред 5 %-ным раствором три-*n*-октилфосфинокиси в толуоле посвящена работа [1020]. Известно, что в отсутствие ионов хлора олово не экстрагируется. Это свойство использовано при определении Zr и Hf, отделяемых экстракций (из азотнокислого раствора) с помощью раствора три-*n*-октилфосфинокиси в циклогексане [1514].

Экстракция купферонатов. Олово(IV) количественно осаждается *купфероном* из разбавленных кислых растворов. Купферонат олова(IV) экстрагируется *хлороформом* и *этилацетатом* [677, 913].

Экстракция купферонатов олова является в ряде случаев эффективным средством отделения олова от элементов, мешающих его определению. В работах [379, 486] приведены условия экстракции Sn(II) и Sn(IV) и ряда других элементов в виде купферонатов. При экстракции купфероната олова(IV) удалось практически полностью отделить индикаторные количества ^{113}Sn от индия после облучения последнего дейтронами [712]. Экстракцию проводят двукратно равным объемом *четырёххлористого углерода*. Водная фаза содержит 3N HCl.

Для экстракционного выделения олова при его определении в металлическом и сурьмянистом свинце используют в качестве оптимальной среды 0,3—0,6N HNO_3 . При такой кислотности купферонат олова(IV) полностью извлекается в результате трехкратной экстракции *хлороформом*. Из всех примесей, находящихся в свинце, только Sb(III) в аналогичных с Sn(IV) условиях взаимодействует с фенилфлуороном. Поэтому если предусматривается конечное определение олова с фенилфлуороном, необходимо обеспечить достаточно полное отделение сурьмы. Это может быть легко достигнуто, если перед извлечением олова перевести сурьму в пятивалентное состояние. Из 0,5N HNO_3 пятивалентная сурьма совершенно не извлекается. Присутствие свинца влияет на полноту экстракции купфероната олова(IV), поэтому при извлечении олова из ~20 мл раствора берут навеску свинца, не превышающую 0,5 г [134, 135].

Отделение олова в виде купфероната предложено при его определении в цинке [1300].

Зависимость фактора извлечения купферонатов Sn(II), Sn(IV) и Sb(III) хлороформом от концентрации HCl в водной фазе приведена в работе [1139]. Экстракция Sn(II) и Sn(IV) падает с увеличением кислотности водного раствора, достигает минимума, а затем при увеличении концентрации HCl выше 8 и 5M соответственно для Sn(II) и Sn(IV) снова возрастает. Оптимальными условиями для извлечения олова при его концентрации до 1 мг/мл являются: для Sn(IV) — 0,5M HCl (исходная кислотность до введения купферона), концентрация купферона 6 %, время экстракции 6 мин.; для Sn(II) — 1M HCl (исходная кислотность), остальные условия те же, что и для Sn(IV). При указанных условиях и однократной экстракции равным объемом хлороформа в органический слой переходит 51,8 % Sn(IV) и 96,4 % Sn(II).

Неустойчивость купферона и его водных растворов при хранении делает особенно перспективным использование в качестве экстракционных реагентов купферонатов других металлов, многие из которых вполне устойчивы и сравнительно хорошо растворяются в органических растворителях. Так, изучены *купферонаты железа(III) и меди(II)* как экстракционные реагенты в отношении Sn(IV), Zr, Mo(VI), Sb(III), Ta и Nb. Оба купфероната устойчивы при хранении в негерметичной посуде на свету, растворы этих комплексов в органических растворителях также довольно стабильны. При извлечении олова *раствором купфероната железа* равновесие не достигается даже в течение 1 часа. *Раствор купфероната меди* в хлороформе извлекает Sn(IV) из 1N H₂SO₄ практически полностью, одновременно полностью извлекаются Fe(III), Sb(III), Mo(VI) и Zr [190].

Экстракция аналогами купферона. *N-Бензоилфенилгидроксиламин* (N-БФГА), являющийся аналогом купферона, также используют для экстракционного отделения олова. Преимуществом этого

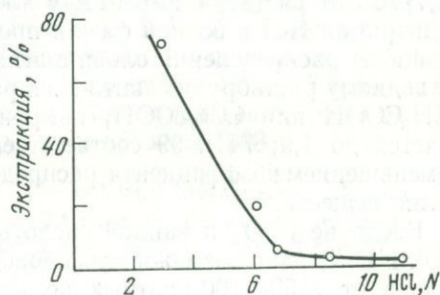


Рис. 19. Зависимость экстракции Sn(IV) 0,05M раствором N-бензоилфенилгидроксиламина в CHCl₃ от концентрации HCl

реагента перед купфероном является большая его стабильность. Экстракция олова растворами N-БФГА в хлороформе изучена рядом авторов [12, 158, 466, 904]. На рис. 19 представлена зависимость экстракции Sn(IV) 0,05M раствором N-бензоилфенилгидроксиламина в хлороформе от концентрации соляной кислоты. На рис. 20 приведена зависимость экстракции Sn(IV) и Sb от концент-

рации N-БФГА в хлороформе [466]. Из солянокислых растворов экстрагируется комплекс состава SnCl_2A_2 , где А — анион N-БФГА [1044].

Оптимальными условиями при извлечении Sn(IV) по данным [1139] являются 0,8M HCl, 1%-ный раствор N-БФГА в хлороформе, перемешивание 10 мин., максимальная концентрация олова 10 мг в 10 мл. При этом равным объемом органической фазы извлекается 94,4% Sn. При экстракции из растворов хлорной кислоты

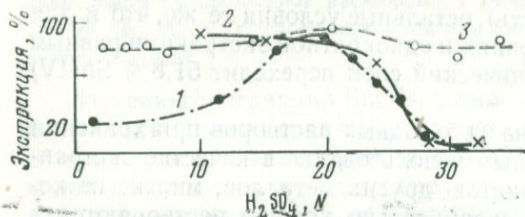


Рис. 20. Зависимость экстракции Sn(IV) (1, 2) и Sb(3) раствором N-бензоилфенилгидроксиламина в хлороформе от концентрации H_2SO_4 и N-БФГА

1 и 3 — $[\text{R}] = 0,05 \text{ M}$; 2 — $[\text{R}] = 0,4 \text{ M}$

оптимальная концентрация последней — 4M. Остальные условия те же, что и в случае экстракции из растворов HCl. Извлечение 96,1%. Для разделения Sn(IV) и Sb(V) рекомендуют извлекать Sn(IV) раствором N-БФГА в хлороформе из 0,8M HCl (фактор обогащения 100). От висмута отделяют олово экстракцией 1%-ным раствором N-БФГА в хлороформе из 4M HClO_4 . Фактор обогащения при этом равен 900. Иной вариант предусматривает совместное отделение олова и сурьмы от висмута экстракцией первых двух элементов 1%-ным раствором N-БФГА в хлороформе из раствора, содержащего 9M $\text{HClO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Отделение олова от сурьмы проводят затем, как указано выше.

При исходной концентрации Sn(IV) в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-4}$ г/мл (30 мкг/мл) максимальное извлечение олова равным объемом $4,7 \cdot 10^{-3}$ M раствора N-БФГА в хлороформе имеет место при концентрации HCl в водной фазе в пределах 0,2—0,5M [1044]. Коэффициент распределения олова в этих условиях равен 0,62. Если же к водному раствору добавить 1 мл раствора N-БФГА в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3COOH или CCl_3COOH , коэффициент распределения увеличивается до 4,9; 74 и 99 соответственно, что, возможно, связано с уменьшением коэффициента распределения N-БФГА в присутствии этих веществ.

Введение H_2O_2 и винной кислоты в раствор, содержащий 0,2—0,5M HCl, дает возможность проводить экстракционное отделение олова от ~50—100-кратных количеств Ti, V(V), Cr(VI), Zr, Hf, Nb, Ta, Mo(VI), W, Ce(IV) и Sb(V) [1044].

Четырехвалентное олово образует с N-фурил-N-фенилгидроксиламином бесцветный хелат, экстрагирующийся при кислотности раствора 1N H_2SO_4 — pH7. Было изучено экстракционное поведение большого числа металлов, что позволяет осуществить оценку возможности использования данного реактива в качестве экстрагента при проведении различных разделений [433a].

Экстракция высокомолекулярными аминами. Высокомолекулярные амины, поведение которых аналогично анионообменным смолам, находят применение при экстракционном отделении олова.

Из 2M HCl раствор *N*-додецилтриалкилметиламина (амберлит LA-1) в ксилоле экстрагирует 70% Sn(IV). Одновременно извлекается свинец (~40%) и практически не экстрагируется германий. С повышением концентрации HCl в растворе до 4,5—6M экстракция олова достигает максимального значения 97%. Экстрагированное олово может быть реэкстрагировано 0,5—1,0M раствором HNO₃ [1203].

Экстракцию Sn(II) проводят 0,1M раствором три-*n*-октиламина в бензоле, насыщенным 2N HCl из 2—4N HCl [89].

К анализируемому раствору (2—4 N HCl) прибавляют 50—60 мг аскорбиновой кислоты и 2—5 мл экстрагента (соотношение фаз 1 : 2 или 1 : 5), встряхивают 3—5 мин. (при экстракции из 2 N HCl операцию извлечения повторяют).

При экстракции 0,5M раствором диметилбензилалкиламмония в дихлорэтаноле из 0,2M HCl олово остается в водной фазе, а в органическую переходят Pt, Pd, Ir, Au, Tl, Ag, W, Mo, Zn, Cd и Re. Олово извлекается тем же экстрагентом при повышении концентрации HCl до 6M [118].

Изучена экстракция цитратных комплексов Sn(II) в присутствии трибутиламина изоамиловым спиртом и показано, что из водных растворов, содержащих 0,1—0,2M лимонную кислоту, 0,1—0,3M трибутиламин и имеющих pH 2—7, олово (а также свинец) не извлекается в отличие от экстрагирующихся в большей или меньшей степени Cu, Zn, Cd, Al, Ti, Sb(III), Bi Co, Ni, Ru(IV), Pd(II), Ir(IV) и Pt(IV), VOSO₄, (NH₄)₂MoO₄, K₂WO₄ [460].

Раствор *N*-лаурилтриалкилметиламина (амберлит LA-2) в ксилоле извлекает 96—98% Sn(IV) из 5—9 M HCl. Свинец практически не извлекается, когда концентрация HCl превышает 8M. Установлено, что для количественного разделения Sn и Pb оптимальная концентрация 7—8M HCl [399]. При определении олова в медных сплавах его отделяют следующим образом [398].

20 мл анализируемого раствора (7—8 M HCl) взбалтывают 2 раза с 20 мл 10%-ного раствора амберлита LA-2 в ксилоле. Объединенные экстракты промывают 20 мл 7—8 M HCl и взбалтывают 3 раза с 30 мл 0,5 M HNO₃, реэкстрагируя олово.

Аналогичный метод предложен для выделения олова из никеля высокой чистоты [993], рафинированного и сырого свинца [994].

Для отделения олова от сурьмы используют экстракцию 5%-ным раствором три-(изооктил)амина в метилизобутилкетоне [1185a]. Экстракцию проводят из солянокислых растворов.

Экстракция диэтилдитиокарбаминатов. Опубликовано большое число работ, в которых для отделения олова используют экстракцию

диэтилдитиокарбаминатов металлов [316, 346, 393, 396, 403, 764, 789, 832, 854, 964, 1028]. На рис. 21 приведены данные об условиях экстракции диэтилдитиокарбаминатов олова(II) и олова(IV) и ряда других элементов 0,04 %-ным раствором диэтилдитиокарбамината диэтиламмония в CCl_4 ; для Mo(VI) — в смеси CCl_4 и амилового спирта (4 : 1); для V(VI) — в CHCl_3 . На рисунке штриховка — экстракция только из растворов H_2SO_4 , а в случае Sn(IV), Cr(VI) и Fe(III) — из растворов HCl; черным цветом показана экстракция из растворов серной и соляной кислот. Высота каждой клетки соответствует 100 %-ному извлечению.

В работах [729—731] было показано, что Sn(IV) количественно экстрагируется в виде комплекса с диэтилдитиокарбаминатом натрия при pH 4—6,2 *четырёххлористым углеродом*. Растворимость комплекса 0,1 г/100 мл. При pH > 7,5 Sn(IV) практически не извлекается даже в присутствии 0,01—0,03M растворов реагента. Экстракции Sn(IV) не мешают этилендиаминтетрауксусная кислота, цитрат-, тартрат- и фосфат-ионы. В качестве растворителя при экстракции Sn(IV) может быть использован хлороформ.

В кислых растворах диэтилдитиокарбаминат натрия довольно быстро разлагается [729]. Уже при pH 4,0 он разлагается наполовину за 30 сек. Поэтому в ряде случаев предпочитают использовать растворы *диэтилдитиокарбаминовой кислоты* в хлороформе [395].

Еще более удобно использовать растворы диэтилдитиокарбамината диэтиламмония в хлороформе, так как этот реагент, в отличие от натриевой соли, растворяется в указанном органическом растворителе [1516].

При экстракционном выделении олова в виде диэтилдитиокарбамината в ряде случаев используют тот факт, что из 1—10N H_2SO_4 извлекается Sn(II). Четырёхвалентное олово в этих условиях не экстрагируется. Аналогично ведут себя As(III) и Sb(III), которые экстрагируются, в отличие от не извлекающихся As(V) и Sb(V) [1516]. Это свойство позволяет в присутствии Sn(IV) извлечь диэтилдитиокарбаминаты элементов, экстрагирующиеся из сернокислых растворов. Олово при этом остается в водной фазе. Здесь же содержатся и те элементы, которые не экстрагируются в виде диэтилдитиокарбаминатов из сернокислых растворов. Отделение олова от этих элементов проводят после его восстановления до Sn(II), экстрагируя из того же раствора в виде диэтилдитиокарбамината [186, 1018, 1130, 1132]. При отделении олова от полумиллиграммовых количеств 59 различных элементов двойной экстракцией неотделенным оставался только молибден, однако количество его было настолько мало, что его вредное влияние при конечном определении олова с фенолфталеином можно было легко предотвратить маскированием перекисью водорода. В случае присутствия в анализируемом растворе больших количеств (превышающих ~1 мг) посторонних металлов обычно прибегают к дополнительным операциям отделения.

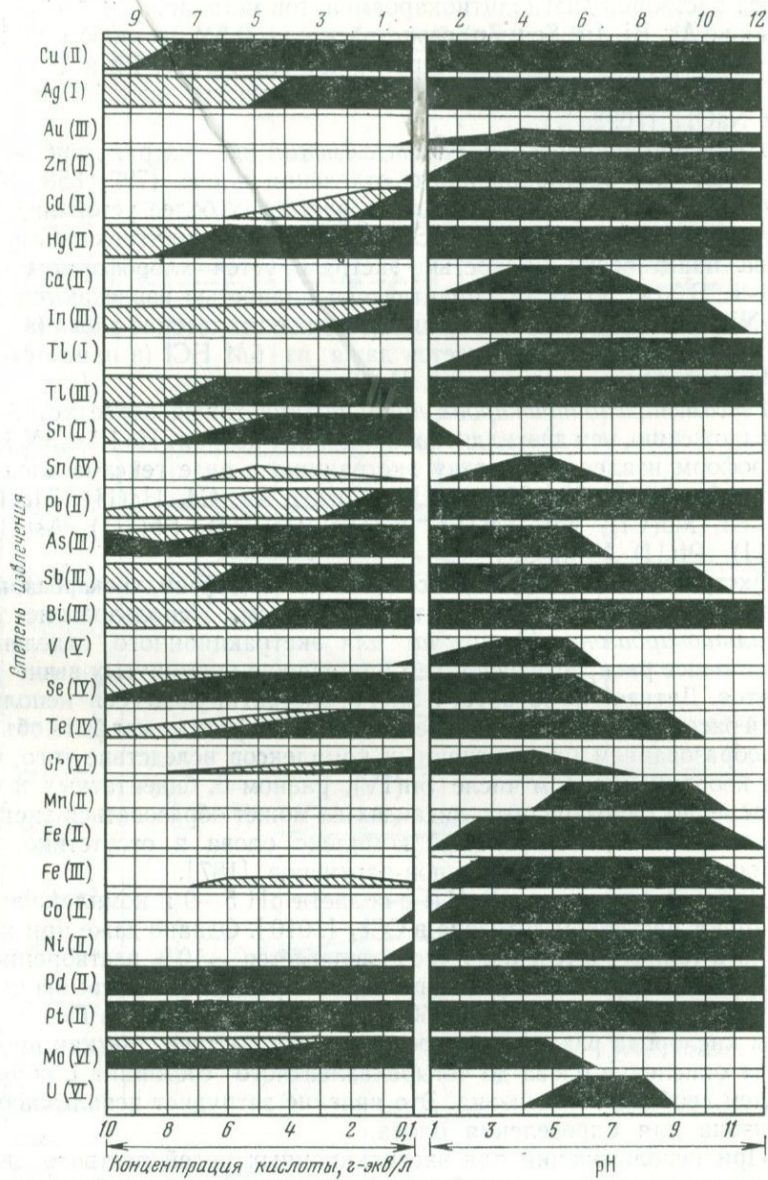


Рис. 21. Условия экстракции металлов 0,04%-ным раствором диэтилдитиокарбамината диэтиламмония

Из растворов диэтилдитиокарбаминатов металлов в CHCl_3 олово (а также As, Bi, In, Se и Zn) реэкстрагируют 0,5M раствором NaOH. В то же время Mn и Sb реэкстрагируют 1M NaOH, Pb и V — 3M NaOH; Ag, Co, Cu, Hg и Ni не реэкстрагируются даже 5M раствором NaOH [1098a].

Пирролидиндितिокарбаминат аммония (или натрия) также используют для экстракционного отделения олова [723, 858, 875, 1084, 1172]. Этот реагент в водных растворах более устойчив, чем диэтилдитиокарбаминная кислота. Пирролидиндितिокарбаминат олова практически полностью экстрагируется хлороформом при $\text{pH} \sim 1$. В этих условиях практически полностью извлекаются Fe, Co, Ni, V, Cu, As, Sb и Pb. Количественное извлечение олова (а также меди и сурьмы) наблюдается даже из 6M HCl (в присутствии 0,2%-ного раствора реагента) [1149, 1150].

Гексаметилендितिокарбаминат натрия также более устойчив к разложению, чем диэтилдитиокарбаминат натрия. Из 1,5—3N HCl хлороформ извлекает за одну экстракцию в виде гексаметилендितिокарбаминатов 98—99% Sn(II), Cu(II), Ag, Cd, Hg(II), Tl(III), Pb, Bi, Mo(VI), Nb, Se(IV), Te(IV), Re(VII), Sb(III), As(III), Pd(II), Pt(II) [84a, 88].

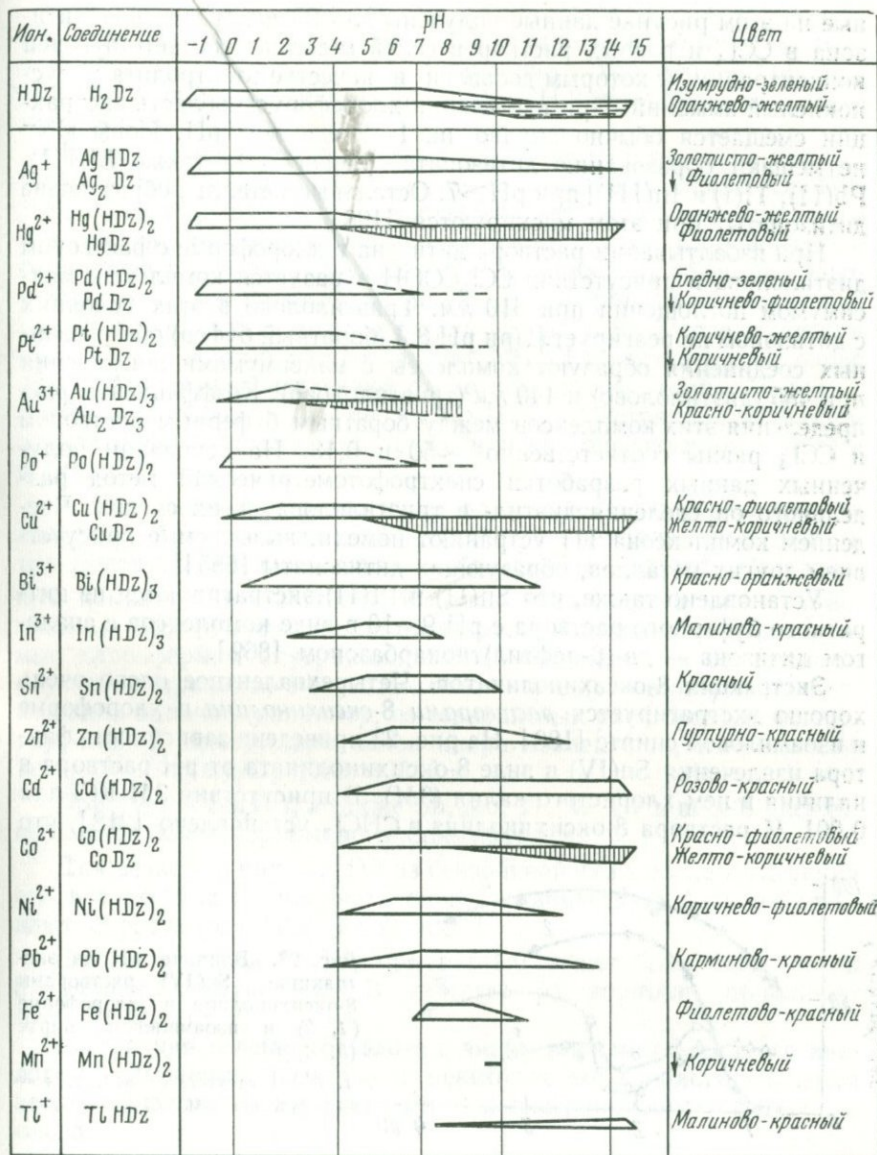
Экстракция олова в виде соединений с дифенилтиокарбазоном (дитизином) и ди-(β -нафтил)тиокарбазоном. Использование *дифенилтиокарбазона* (*дитизона*) для экстракционного отделения олова менее распространено, чем применение упомянутых выше реагентов. Дитизон не образует с Sn(IV) экстрагирующегося неполярными растворителями комплекса [196]. Этот факт может быть объяснен образованием лишь катионных комплексов вследствие того, что при координационном числе Sn(IV), равном 6, бидентатных и одновременно однозарядных лигандах не может образоваться экстрагируемый электронеутральный комплекс олова в отсутствие достаточного количества анионов-партнеров [187].

Дитизон реагирует с Sn(II) в области $\text{pH} 5\text{—}9$ и комплекс экстрагируют раствором дитизона в CCl_4 [1010]. Однако даже при хранении в темноте в течение 1 часа разлагается $\sim 10\%$ растворенного в CCl_4 дитизоната олова(II). При нормальном дневном освещении за это время разлагается свыше 50% дитизоната олова(II). Под влиянием кислорода разложение протекает еще быстрее, так как происходит окисление олова до четырехвалентного состояния с образованием свободного дитизона. Это явление затрудняет использование дитизона для определения олова.

При использовании для экстракционных целей раствора дитизона в изоамиловом спирте было обнаружено, что при взбалтывании данного экстрагента с водным раствором Sn(IV) при $\text{pH} 1,5$ образуется устойчивый комплекс с соотношением компонентов 1 : 1 [1453].

По экстракции дитизоната олова см. также [379, 508].

Схематическое изображение областей pH извлечения дитизоната олова(II) и ряда других металлов приведено на рис. 22. Приведен-



↓ 100%-ная экстракция однозамещенного дитизоната

 ↓ 100%-ная экстракция двузамещенного дитизоната

 ↓ 100%-ная экстракция H₂Dz в виде HDz-в водном растворе

 ↓ Двузамещенный дитизонат нерастворим в CCl₄

 ↓ Данные о цвете относятся к водной суспензии

Рис. 22. Схематическое изображение областей рН извлечения дитизонатов металлов четыреххлористым углеродом

ные на этом рисунке данные получены для 25 мкм растворов дитизона в CCl_4 и водных растворов солей металлов соответствующей концентрации, к которым добавлен в качестве электролита уксуснокислый аммоний. При извлечении хлороформом область экстракции смещается обычно вправо на 1—2 единицы pH. Ионы CN^- мешают образованию дитизоната олова(II) [а также Bi(III) , Pb(II) , Tl(I) и In(III)] при $\text{pH} > 7$. Остальные металлы, образующие дитизонаты, при этом маскируются [196].

При взбалтывании раствора дитизона в хлороформе с раствором диэтилолова в присутствии CCl_3COOH образуется комплекс с максимумом поглощения при 510 нм. Триэтилолово в этих условиях с дитизоном не реагирует. При pH 8,4 (боратный буфер) оба указанных соединения образуют комплексы с максимумами поглощения при 485 (диэтилолово) и 440 нм (триэтилолово). Коэффициенты распределения этих комплексов между боратным буферным раствором и CCl_4 равны соответственно ~50 и 0,13. На основании полученных данных разработан спектрофотометрический метод раздельного определения диэтил- и триэтилолова в их смесях. Введением комплексона III устраняют помехи, вызываемые присутствием других металлов, образующих дитизонаты [655].

Установлено также, что Sn(II) и Pt(II) экстрагируются из цитратного буферного раствора с pH 9—10 в виде комплексов с аналогом дитизона — ди-(β-нафтил)тиокарбазоном [869].

Экстракция 8-оксихинолатов. Четырехвалентное олово очень хорошо экстрагируется растворами 8-оксихинолина в хлороформе и изоамиловом спирте [188]. На рис. 23 приведена зависимость фактора извлечения Sn(IV) в виде 8-оксихинолината от pH раствора и наличия в нем хлористого калия (3M). В присутствии 3M KCl для 0,001 M раствора 8-оксихинолина в CHCl_3 установлено [218], что

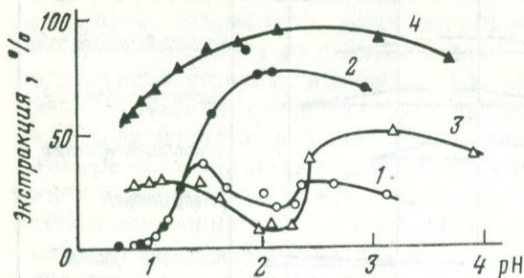


Рис. 23. Влияние pH на экстракцию Sn(IV) растворами 8-оксихинолина в хлороформе (1, 2) и изоамиловом спирте (3, 4)

1, 3 — в отсутствие KCl; 2, 4 — в присутствии 3M KCl

pH 50%-ной экстракции равен ~1,5, а при использовании изоамилового спирта — 0,0. При более высоких концентрациях 8-оксихинолина (0,1 M) в органических растворителях фактор извлечения олова достигает 100% [188]. Введение HCl улучшает экстракцию. В этих опытах в качестве буферного раствора используют смесь HCl + KCl, что оказывает влияние на экстракцию Sn(IV) 8-оксихинолином.

Из сульфатных растворов ($H_2SO_4 + Na_2SO_4$), к которым для предотвращения гидролиза олова добавляют винную кислоту, равный объем 0,1M раствора 8-оксихинолина в хлороформе при $25 \pm 0,5^\circ C$ экстрагирует при pH 1,05—6%; pH 2,96 — 29%, pH 3,55 — 29% Sn(IV) [189].

В отсутствие ионов галогенидов из серноокислого раствора при pH 0,85 раствор 8-оксихинолина в хлороформе не извлекает Sn(IV). Этот факт использован при разработке метода определения олова и молибдена при совместном присутствии в сталях, циркониевых и бериллиевых сплавах, окислах тория и урана. Молибден экстрагируют раствором 8-оксихинолина в хлороформе из серноокислого раствора, свободного от галогенидов при pH 0,85. После отделения молибдена в водный раствор вводят NH_4Cl и экстрагируют олово [876]. Аналогично извлекают олово при анализе горных пород, а также металлических Al, Fe, Ni, Co [1271]. Экстракция оксихинолината олова использована также при его определении в железе и стали [1473].

Четырехвалентное олово имеет по отношению к кислороду или азоту координационное число 6 и может, в принципе, присоединить три молекулы 8-оксихинолина с образованием $SnOx_3^+$. Нейтральный комплекс не может образоваться из-за недостатка координационных мест (8-оксихинолин бидентатен). Поскольку экстрагируемые хлороформом внутрикомплексные соединения в большинстве случаев нейтральны, 8-оксихинолинат олова(IV) в отсутствие подходящих анионов (например, из серноокислых растворов) не экстрагируется. В присутствии ионов хлора извлекается, по-видимому, комплекс $Sn(Ox)_2Cl_2$ [189, 1054].

При pH 9,4 Sn(IV), а также Sb, Mo, Tl, W и V в виде 8-оксихинолинатов хлороформом не экстрагируются.

Для реэкстракции Sn(IV) из бензольной фазы после извлечения его в виде 8-оксихинолината олова органическую фазу взбалтывают с раствором HCl (1 : 2) [337].

Для экстракции Sn(IV) при pH 1,0 может быть использован 5,7-дибром-8-оксихинолин. В качестве растворителя применяют изобутанол [1324].

Экстракция комплексов олова с диантипирилметаном и его аналогами. Диантипирилметан и некоторые его гомологи являются весьма эффективными реагентами для экстракционного выделения олова.

Извлечение олова (а также Pb, U и молибденовой кислоты) из солянокислых сред менее полное, чем Fe(III), Cu(I), Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Bi и Sb, а такие металлы как Zr, Hf, Th, Cr, Mn и Ni практически не извлекаются. Не извлекаются Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Al, Sc, Y, La и Ti [160]. По степени экстрагируемости хлороформом из 2N HCl диантипирилметан-хлоридные комплексы металлов располагаются в ряд: $Sn(II) \approx Fe(III) > Bi > Sb(III) > Sb(V) > Hg(II) > Cd > Zn > Cu(II) > Co(II)$. Состав выделенного в кристаллическом

виде комплекса олова(II) соответствует отношению Sn : Cl : диантипирилметан = 1 : 3 : 1. Этот комплекс растворяется в органических растворителях и хорошо извлекается хлороформом и дихлорэтаном. Соответствующий комплекс олова(IV) с соотношением Sn : Cl : диантипирилметан = 1 : 6 : 2 (выделенный из 6N HCl) плохо извлекается хлороформом. Однако малые количества Sn(IV) извлекаются весьма полно [164, 539].

Четырехвалентное олово хорошо извлекается хлороформным раствором диантипирилметана в виде тройного комплекса из иодидных растворов [164]. Экстракцию проводят из сернокислых сред в присутствии NH_4J и небольших количеств аскорбиновой кислоты, вводимой для предотвращения окисления J^- . Кроме олова в тех же условиях хорошо экстрагируются Bi, Sb, Cd, Hg и Cu—элементы, способные образовывать металлоидные комплексы. Не экстрагируются Zn, Cr(III), Mn, Fe, Co и Ni. Соотношение олова и диантипирилметана в экстрагируемом соединении равно 1 : 2 [162]. Оптимальные условия экстракции: высокая концентрация KJ ~20%, среда 1—2N H_2SO_4 , аскорбиновая кислота, экстрагент — хлороформ, содержащий в 15 мл 0,7 г диантипирилметана (на 30 мг Sn). В присутствии Cd, Pb, Ge, Sb(III) и Ti количество диантипирилметана доводят до 1,5 г. Время экстракции 8—10 мин.

Для отделения Sn от Al, Fe, Mn, Zn, Ni и Co применяют экстракцию иодидного комплекса олова с диантипирилметаном смесью $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CHCl}_3$ [165].

Довольно полное извлечение олова (а также Cu, Co, Zn, Cd, Fe(III), Bi и Sb) наблюдается в присутствии роданид-ионов [37]. В хлороформный слой при определенных концентрациях кислот могут переходить также Zr, Hf, Th, U, Mo, W, V [160]. Изучена экстракция 1—10 мкг Sn в виде тройного комплекса с роданидом и диантипирилметаном из солянокислых растворов, содержащих 1 г Cr [140].

Образование трехфазных экстракционных систем при использовании диантипирилметана в качестве экстракционного реагента несколько осложняет процесс разделения элементов. («Третья фаза», однако, использована при спектрохимическом определении олова и некоторых других элементов [85]). Изобутилдиантипирилметан имеет меньшую склонность к образованию таких систем. Поэтому *изобутилдиантипирилметан* используют для экстракции олова [161, 163]. Было установлено, что олово извлекается на 96—99% при концентрации HCl в водной фазе 0,5—9N, 5—6-кратном избытке изобутилдиантипирилметана и при использовании хлороформа в качестве растворителя [161]. Соотношение в экстрагируемом соединении олово : изобутилдиантипирилметан равно 1 : 2.

К анализируемому раствору, содержащему до 30 мг Sn, добавляют HCl (до концентрации от 2 N и выше, в присутствии Sb и Pb концентрация HCl должна быть 6—8 N), несколько кристалликов аскорбиновой кислоты, раствор 1 г изобутилдиантипирилметана в 15 мл хлороформа (в присутствии Zn, Cd,

Pd, Ge, Cr, Hg и Mo количество изобутилдиантипирилметана повышают до 1,5 г), встряхивают 3—5 мин. и отделяют органическую фазу. Водную фазу промывают 5—7 мл хлороформа, органическую фазу присоединяют к основному экстракту, фильтруют через сухой бумажный фильтр и реэкстрагируют олово раствором комплексона III, перемешивая фазы 3—5 мин. [161].

Количественное изучение экстракции металлов из роданидных растворов с использованием изобутилдиантипирилметана позволило расположить элементы в следующий «роданидный ряд» (в порядке уменьшения экстрагируемости): $\text{Sn(II)} > \text{Sn(IV)} > \text{Zn} > \text{Co(II)} > > \text{Mo(VI)} > \text{W(VI)} > \text{Ga} > \text{Fe(III)} > \text{In} > \text{Ti(IV)}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Th}, \text{Hg(II)}, \text{U(VI)}, \text{Sb(III)}, \text{Bi(III)} > \text{Sc} > \text{V(IV)} > \text{Cd} > \text{Mn(II)}$ [163]. Олово, расположенное в начале ряда, является наиболее легко экстрагируемым элементом в указанных условиях. Это позволило предложить высокоизбирательный метод определения олова, при котором возможно определение этого металла в объектах, содержащих Pb, Bi, Sb, Cu, Zn, Cd, Zr, Th, Ti, Fe, Co, V и другие (> 60) элементы. Этот метод, названный «методом промежуточного элемента», заключается в том, что при разделении элементов А и Б, значительно различающихся по своей экстракционной способности (А — хорошо, Б — слабо экстрагирующиеся элементы), вводят «промежуточный» элемент В, извлекающийся хуже, чем элемент А, но значительно лучше, чем элемент Б. Будучи взят в значительных количествах, он, не мешая извлечению А, полностью препятствует экстракции элемента Б, так как вслед за элементом А и даже (в какой-то степени) вместе с ним (в зависимости от соотношения коэффициентов распределения) извлекается в органический растворитель, образуя комплекс с избытком реагента, оставшегося после извлечения элемента А. Выбор такого элемента В часто бывает затруднительным, так как этот элемент должен удовлетворять не только сформулированным выше «экстракционным» требованиям, но и не создавать помех дальнейшему определению элемента А. В случае экстракционного определения олова и последующего его комплексонометрического определения успешно используют в качестве «промежуточного элемента» цинк [163].

Изучено экстракционное поведение большого числа элементов при извлечении их из хлоридных, иодидных, роданидных и нитратных растворов диантипирилметаном [159]. Экстракция Sn(II) хлороформом в виде тройного комплекса в системе Sn(II) — SCN⁻ — органическое основание исследована в [38]. В качестве органических оснований используют не только диантипирилметан, но и пиридин, хинолин, антипирин, пирамидон.

Экстракция прочими экстрагентами. Для отделения олова предложено большое число различных экстракционных систем, использование которых до настоящего времени по различным причинам еще не получило широкого распространения.

Подробно изучена экстракция изоамиловым спиртом комплексов Sn(II) и Sn(IV) и других металлов с *морин*ом в зависимости от кис-

лотности раствора [66]. На рис. 24 показано влияние рН на экстракцию комплексов Sn(II), Sn(IV) и Pb с морином изоамиловым спиртом. Экстракция комплексов Sn(IV) и Pb с морином, по-видимому, может оказаться эффективной для проведения экстракционных разделений многих элементов. В частности, при рН 2 можно ожидать отделения Sn(II) от Pb, Be, Al, РЗЭ, Cu(II), Zn, Cd, Cr(III), Mn(II), Co и Ni. Интенсивная окраска комплекса Sn(IV) с морином в органической фазе позволяет проводить экстракционно-фотометрическое определение олова.

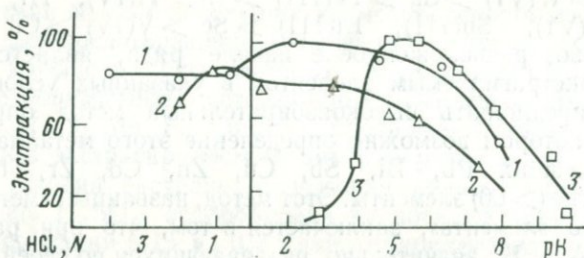


Рис. 24. Влияние рН на экстракцию комплексов Sn(II) (1), Sn(IV) (2) и Pb (3) изоамиловым спиртом в присутствии морины (соотношение объемов водной и органической фаз 2:1)

Соединение олова(IV) с *кверцетином* экстрагируют метилизобутилкетон [579], смесью этилацетата с CCl_4 (4 : 1) [1052], смесью изоамилового спирта и эфира (1 : 1) [397], бензолом — из ацетатного раствора при рН 4,8—5,5 [1336].

Комплекс Sn(IV) с *галлеином* экстрагируется органическими растворителями, что находит применение при экстракционно-фотометрическом определении олова [382, 1169].

Экстракцию комплекса Sn(IV) с *люмогаллионом* проводят *n*-бутанолом из азотнокислого раствора при рН 1. Мешают экстракции этилендиаминтетрауксусная и щавелевая кислоты, ионы фтора и в меньшей степени винная и лимонная кислоты. Не мешает тиомочевина, с помощью которой маскируют Cu, Bi и Pb [347].

Экстракция Sn(IV) из солянокислых растворов раствором *хлорида тетрафениларсония* в хлороформе характеризуется наличием максимума на кривой зависимости коэффициента распределения от концентрации HCl в водной фазе [1460]. Это связано, вероятно, с тем фактом, что данный экстрагент не извлекает катионных комплексов металлов, а анионные комплексы экстрагируются тем легче, чем меньше их отрицательный заряд. Экстрагент практически не извлекает щелочные и щелочноземельные металлы, редкоземельные элементы, Sc, Y, Ti, Cr(III), Mn(II), Co, Ni, P, S и Th. Наиболее легко экстрагируются Hg, Tl(III), Ga, Fe(III), Au, Re, Os, Tc и Pa.

Отмечено образование экстрагирующихся комплексов олова с *пирокатехиновым фиолетовым* и ионами тетрафениларсония при pH 4,6 [728]. В этих условиях извлекаются также Fe(III), Mo(VI), W(VI), Nb, Ta, V(IV) и V(V), Ti, Bi, Sb(III), Th, Zr и Ga. Частично экстрагируются Cr(III), In и Tl(III).

Двухвалентное олово экстрагируют при pH 4,3 *толуол-3,4-дитиолом* в присутствии иодида тетрагексиламмония [964a]. В качестве растворителя используют хлороформ. При этом образуется окрашенное соединение. Окрашенные соединения в тех же условиях образуют Bi, Co, Cu(II), Mo(VI), Pd, W(VI), Fe(III), V(V) и Ni; экстрагируются, не окрашивая экстракт In, Cd, Hg(II), Zn и Zr. Экстракция U(VI) протекает медленно с образованием окрашенного экстракта. Не экстрагируются Cr(III), Ru(III) и La. При pH 4,5 толуол-3,4-дитиол в присутствии фенантролина также образует экстрагируемое хлороформом окрашенное соединение с Sn(II). Окрашенные комплексы в экстракте образуют также Ni, Pb, Cd, Tl(III), U(VI), Co, Mo(VI), In, Ga, Bi и Fe(III).

Экстракцию метилизобутилкетонем комплексов олова(II) с *диэтилдитиокарбаминатом* и *дитиолом* используют для выделения олова при его определении в свинцовых сплавах атомно-абсорбционным методом [724]. Дитиолат олова практически не экстрагируется петролевым эфиром [658].

Четырехвалентное олово экстрагируют нитробензолом в виде ионного ассоциата: катион — хелат *трис-(1,10-фенантролин)* с Fe(II) и анион — *трис-(оксалат)* Sn(IV)[Fe(Phen)₃]²⁺ · [Sn(C₂O₄)₄]²⁻ [591]. Экстракция проводят при pH 0,8—1,8 в присутствии большого избытка щавелевой кислоты.

Ионный ассоциат комплексного катиона Sn(IV) с *8-оксихинолином* и аниона — метилового оранжевого экстрагируют 2,1-дихлорэтаном [465]. Экстракция Sn(IV) в виде ионных ассоциатов состава A₂[Sn(ДНП)₃], где ДНП — 3,5-динитропирокатехин, А — катион органического основания (бриллиантовый зеленый, метиловый фиолетовый, нильский голубой А, метиленовый голубой, основной голубой, малахитовый зеленый, феносафранин, родамин В, родамин 6Ж) изучена в [394].

Элементы Ag, Ru, Pd, Hg могут быть отделены от Sn(IV) экстракцией *анилином* из среды ацетатного буферного раствора с pH 5,4. В этих условиях коэффициент распределения олова равен $2 \cdot 10^{-2}$ [755].

Для экстракции Sn(II) используют образование ионного ассоциата [SnCl₃]⁻ с катионом *кристаллического фиолетового* в солянокислой среде (максимальное извлечение из 0,3М HCl) [870]. В качестве органического растворителя используют 4-гептанон. Четырехвалентное олово восстанавливают до Sn(II) посредством Ti(III) в присутствии купферона. Не мешают сульфат- и нитрат-ионы. При концентрации 0,05М HCl, ионной силе раствора, равной 2, и концентрации кристаллического фиолетового 10⁻³ М бензол из-

влекает 42% Sn(II) [648, 649]. Фактор экстракции реагента кристаллического фиолетового в виде хлорида при этом равен 0,1%.

Двухвалентное олово в виде ионных ассоциатов $[\text{SnCl}_3]^-$ с катионами трифенилметановых красителей при концентрации 0,05M HCl в водной фазе, ионной силе 2 и концентрации красителя 10^{-3} M частично (на 22—60%) экстрагируется бензолом [648, 649].

Четырехвалентное олово извлекают с помощью *родамина В* из 2N HCl этилацетатом [1089]. Экстракция Sn(II) и Sn(IV) с *бутил-родамином С* в присутствии купферона из сернокислых растворов, не содержащих Ti(III), происходит одинаково [627]. Для экстракции Sn(IV) используют ализариновый синий [990]. Извлечение проводят из солянокислого раствора смесью равных объемов циклогексанона и этилацетата.

Олово экстрагируется частично (<75%) 0,1M раствором ацетилацетона в бензоле при pH 3—9 и 0,1M раствором бензоилацетона в бензоле при pH 3—7 (<70%) [1405a].

2-Теоилтрифторацетон извлекает Sn(IV) полностью при концентрации реагента 0,5M в метилизобутилкетоне и содержании в водной фазе >0,5M HCl. Для реэкстракции Sn(IV) применяют 1M винную кислоту; Fe и U при этом остаются в водной фазе. Этот метод был использован для выделения радиоактивного олова из продуктов деления (для маскирования циркония применяют ~0,6M H_2SO_4) [1407a] и при определении олова в горных породах нейтронно-активационным методом [1349].

8-Меркаптохинолин (тиооксин) образует с Sn(II) комплекс, хорошо растворяющийся в органических растворителях. Аналогично ведут себя Cu(II), Zn, Hg(I), Tl(I), Pb, As(III) и As(V), Sb(III), Bi, V(V), Mo(VI), Mn(II), Fe(III), Co, Ni и Pd(II). Менее растворимы хелаты Au, Cd и W(VI); комплексы Ag и Hg(II) растворяются только в пиридине и хинолине [50, 297].

Повышение специфичности экстракции тиооксинатов металлов может быть достигнуто при применении следующих маскирующих веществ: концентрированной HCl (для маскирования Sn, а также Fe, Mo, Hg, Ag, Sb, Bi и Cd), тиомочевины (для маскирования Cu, Ag, Au, Pt, Hg, Ru и Os), фтористого натрия (для маскирования Fe и Sn) и цианистого калия (для маскирования Fe, Ag, Au, Pt, Ru, Os, Ir, Pd, Ni и Co) [50].

Ди-*n*-бутилтиофосфорная кислота, растворенная в CCl_4 , хорошо экстрагирует Sn(II) из соляно- и сернокислых растворов [115, 965, 967]. 0,22M раствор реагента в CCl_4 из 0,01N HCl извлекает ~99% Sn (кислотность 50%-ной экстракции из сернокислых растворов равна 0,5N) [967]. Отделение Sn от Ag и Cu с использованием экстракции ди-*n*-бутилтиофосфорной кислотой достигается на стадии реэкстракции. Для этой цели используют 1M HCl. Олово переходит в водную фазу (а также Zn, Cd, In, Fe и Ca), Ag и Cu остаются в органическом слое [115].

Еще более эффективными экстрагентами по отношению к Sn(II) являются *дибутилдитиофосфорная* и *диэтилдитиофосфорная* кис-

лоты. Из 0,1N HCl, содержащей натриевую соль диэтилдитиофосфорной кислоты (1 мг/мл раствора), четыреххлористый углерод количественно извлекает Sn(II) [86, 732]. По данным [966] 99,9% Sn(II) извлекают 0,207M раствором дибутылдитиофосфорной кислоты в CCl₄ из 0,1N HCl или H₂SO₄. Щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы, Al, Cr(III), Ir(III), Pt(IV), Ru(IV), V(V), Mn и Fe(II) не экстрагируются.

Изучено также экстракционное поведение олова с использованием дифенилкарбазона [681a], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола [795], селеноксина [1359], фенилдитиоуксусной кислоты [19], изооктилового эфира тиогликолевой кислоты [909a], некоторых тройных комплексов [460, 964a] и других реагентов [87, 377, 549, 914, 952, 1196].

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ионообменная хроматография

Использование катионитов

Из-за склонности олова к гидролизу необходимо использовать для его ионообменного отделения сильноокислые растворы или растворы, содержащие достаточно эффективные комплексообразователи [596]. Весовой коэффициент распределения Sn(IV) — D_w (отношение количества олова, поглощенного 1 г сухого ионита, к его содержанию в 1 мл раствора) для катионита дауэкс-50X8 при различной концентрации HCl равен 10⁴ для 0,1N HCl; 45 для 0,2N HCl; 6 для 0,5N HCl; 2 для 0,1N HCl; 1 для 2,0N HCl. Некоторые данные о поглощении олова катионитами приведены в работах [506, 1007]. Оксалатные комплексы Sn(IV) не адсорбируются смолой дауэкс-50 в NH₄-форме [1391], 5%-ный раствор оксалата аммония вымывает Sn(IV) из колонки, заполненной катионитом пермутит Q [1080a]. Коэффициент распределения Sn(IV) между катионитом биорад AG-50X8 и жидкой фазой уменьшается на несколько порядков с увеличением содержания диметилсульфоксида и HCl в жидкой фазе [718].

Значения коэффициентов распределения для 65 элементов, включая Sn(IV), между катионитом дауэкс-1X8 (100—200 меш) и 4—17,4M растворами CH₃COOH при 25° C см. [1456].

Для выделения олова при его определении в H₂O₂ используют катионит цео-карб-225. Кислотность раствора устанавливают ~0,03M H₂SO₄. Поглощенное олово элюируют 5M HCl [1306]. Для определения олова и некоторых других элементов в сахарах рекомендуют проводить предварительное концентрирование с помощью катионообменивающих полистирольных сульфосмол [1344]. Осаждают олово на катионите в H-форме, а затем выделяют его при промывке колонки в обратном направлении [1087]. Разделяют Sn, Sb и U на фосфате циркония, находящемся в колонке, с использованием в качестве подвижной фазы 1M HCl [1158].

Таблица 12
Катионообменное отделение олова

Отделяемые элементы	Катионит и условия поглощения	Последовательность элюирования и элюент	Примечания	Литература
Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Ca	Церолит-225, Н-форма, 0,2N HCl	Sn—0,5N HCl; Ca элюируют 4N HCl, остальные металлы — 2N HCl	Разделение бинарных смесей с Sn; продолжительность разделения 2—3 часа	[763]
Ag, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr(III), Cu, Fe(II) и Fe(III), Ga, Hg(II), In, La, Mg, Mn(II), Ni, Pb, Sr, Th, V(IV), Y, Zn	Дауэкс-50W X8	Sn—0,1M HF	Совместно элюируются Al, Cd, Mo(VI), Nb, Sc, Ta, Ti, U(VI), W(VI), Zr; As(III) и Sb(III) отделяются частично	[909]
Ag, Be, Bi, Ca, Co, Cr(III), Cu, Fe(II), In, La, Mg, Ni, Pb, Th, Y	Дауэкс-50W X8	Sn—1M HF	Совместно количественно элюируются Al, As(III), Ba, Cd, Fe(III), Ga, Hg(II), Mn(II), Mo(VI), Nb, Sb(III), Sc, Sr, Ta, Ti, U(VI), W(VI), Zn, Zr, VO ²⁺	[909]
Cu, Fe, Zn, Co, In, Ag, Cd, Hg, Ga	КУ-2, Н-форма, 1N HNO ₃ +1N HF	Sn не сорбируется	При этих условиях не сорбируются также As, Sb, Re	[463]
Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Ag, Cd, Ga, In, Cr(III), Mn(II), щелочные, щелочноземельные элементы и РЗЭ	КУ-2, Н-форма, 0,1N HF	Sn не сорбируется	—	[224]
In	Дауэкс-50X4, Н-форма; 12M HBr, 60°C	Sn(IV) не сорбируется	После отделения олова индий удаляют из смолы 2M HBr	[1216]
Sb(V), Zr, Nb, Ru	Дауэкс-50, Н-форма; 0,1—0,2N HCl+Br ₂	Ru, Sb — вода; Sn(IV), Te(IV), Cd—0,1—1N HCl	Zr и Nb извлекают из колонки 0,5—5%-ным раствором H ₂ C ₂ O ₄	[1182]
Sb(V)	КУ-2 или Дауэкс-50, Н-форма; конц. HCl	Sn(IV) не сорбируется	—	[453, 1085]

Таблица 12 (окончание)

Отделяемые элементы	Катионит и условия поглощения	Последовательность элюирования и элюент	Примечания	Литература
Sb(III)	Амберлит IR-120	Sb(III) — винная кислота, pH 1	Sn(II) задерживается ионитом.	[241a]
Mn(II)	Дауэкс-50WX8, Н-форма	Mn(II)—2 <i>N</i> HCl, Sn—8 <i>M</i> HCl	—	[653a]
Cu, Co, Ga, In, Zn, Fe, Cd, Mn, Ni, Cr, Ag, P3Э, Ca, Sr, Ba, Na, K, Rb, Cs	KУ-2X15, Н-форма, 1 <i>N</i> HNO ₃ + +0,1 <i>N</i> HF	Sn, Sb, As, W, Mo, Ta, P—0,5 <i>N</i> HF (или 0,1 <i>N</i> HF); Cu, Co, Ga, In, Zn, Fe, Cd, Mn, Ni, Cr, Ag, P3Э, Ca, Sr, Ba, Na, K, Rb, Cs—4 <i>N</i> HCl	—	[221]

Катиониты нашли применение для отделения олова от многих элементов: Cu, Fe(III), Co, Zn [224, 463, 763]; In [224, 463, 1216]; Ni [224, 763]; Ag, Cd, Ga [224, 463]; Cr(III), щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов [224]; Sb [224, 1158]; Zr, Nb, Ru [1182]; Mg, Ca [763]; Hg [463]; Mn [224, 763] и U [1158] (см. табл. 12).

Использование анионитов

Анионообменные методы оказались весьма эффективными при отделении олова от многих элементов, мешающих его определению [484]. Наибольшее распространение при этом получили хлоридные растворы. Зависимость коэффициента распределения Sn(II) и Sn(IV) от концентрации HCl в растворе для некоторых типов анионитов приведена в [483, 506, 552, 1086].

Анионообменное разделение Sn, Cr, Co, Zn, Cd и Sb с помощью ионита амберлит CG-400X8 осуществляют путем поглощения указанных металлов из раствора, содержащего 8*M* HCl, с последующим элюированием хрома—8*M* HCl; кобальта—3*M* HCl; олова (совместно с железом) — раствором, содержащим 4*M* HCl+2*M* HF; цинк и кадмий элюируют последовательно 3*M* раствором [(NH₄)₂C₂O₄ + H₂C₂O₄], pH 4; сурьму — 0,1*M* HClO₄ [719].

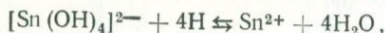
Хорошо сорбируется Sn(II) на анионите АВ-17 даже в присутствии разбавленной HCl. Анионит АН-2Ф сорбирует олово в значительно меньшей степени [285]. Изучена сорбционная активность соединений Sn(II) и Sn(IV) из растворов 1—10*N* HCl по отношению к анионитам АВ-17, АВ-18, АН-25 и АН-31 [588]. Максимальное различие в сорбируемости олова и других элементов наблюдается для анионита АВ-17 в 2*N* HCl. В этих условиях олово прочно удерживается анионитом. Полная динамическая обменная емкость анионита АВ-17 по [SnCl₄]⁻² равна 3,8 мг-экв/г.

Из 2N HCl сорбируются слабо и легко элюируются Sb(V), Cu, Pb, Fe(III) и W(IV) (в присутствии винной кислоты), Ge, V(V), Nb(V), Ta, Ga и Co. Анионит АВ-17 из 2N HCl не сорбирует кремневую, фтористоводородную и фосфорную кислоты, а также As(III), As(V), Ni, Zr, Mn(II) и Cr(III). В условиях сорбции Sn(IV) анионит АВ-17 прочно удерживает Bi(III), Zn, Cd и Hg(II).

Для десорбции олова из растворов HCl, H₂SO₄ и HClO₄ наиболее подходящим оказался раствор H₂SO₄ (1 : 6). В этом случае для количественного извлечения олова требуется минимальный объем элюента. Элюент H₂SO₄ (1 : 6) одновременно с оловом вымывает Bi, Zn, Cd и Hg(II). В указанных условиях происходит количественное отделение 0,5 мг Sn(IV) от 100 мг Sb(V), As(V), Cu(II) и W (в присутствии 3%-ной винной кислоты); 2 мг Ge, 20 мг Pb, 1 г Fe(III), 750 мг SiO₂ и 300 мг F. Метод позволяет отделять олово от сопутствующих элементов при анализе минерального сырья [588].

Условия сорбции олова из солянокислых растворов анионитом ЭДЭ-10П приведены в [501].

Из сернокислых растворов Sn(II) сорбируют как катионо-, так и анионообменными смолами, если концентрация H₂SO₄ не превышает 1N. При более высокой концентрации серной кислоты адсорбция имеет место только на катионитах. Такое поведение Sn(II) может быть объяснено существованием в растворе при низкой кислотности катионов и анионов в соответствии с реакцией



а при высокой — $[\text{Sn}(\text{HSO}_4)]^+$ [208].

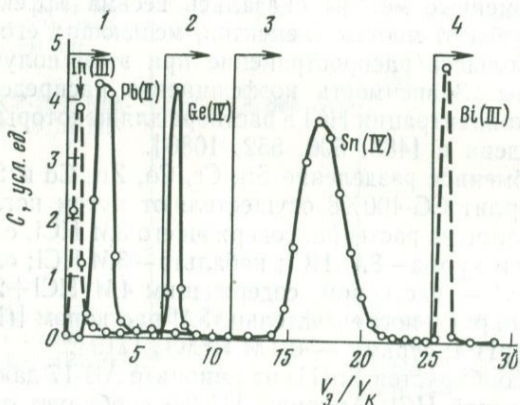


Рис. 25. Анионообменное разделение In, Pb, Ge, Sn(IV) и Bi

1 — 0,1 M HCl + 1 M HF;

2 — 6 M HCl + 1 M HF;

3 — 2 M HCl + 3 M HF;

4 — 1 M NH₄Cl + 1 M NH₄F.

C — концентрация металла;

V₃ — объем элюата;

V_K — объем колонки

Четырехвалентное олово хорошо сорбируется из разбавленных растворов HNO₃ анионитом дауэкс-1X8, в присутствии концентри-

рованных растворов HNO_3 сорбция уменьшается. Аналогично ведут себя Mo, Tc, Re, Ru, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Ge и Hg. В указанных условиях совсем не сорбируются или сорбируются слабо щелочные и щелочноземельные металлы, а также Ag, Cu, Zn, Cd, Ga, In, Zr, Nb, Cr(III), Mn, Fe(III), Co и Ni [1008].

Коэффициент распределения Sn(IV) между смолой дауэкс-50 в оксалатной форме и раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при pH 1,4 и 4,2 равен 5800 и 6700 соответственно [1391]. При этом теллур не адсорбируется, а Sb(V) имеет коэффициент распределения от 42 (pH 1,4) до 15 (pH 4,2). При pH 7,4 и 8,8 не адсорбируются Sn(IV), Te, Sb(V).

Для предотвращения гидролиза Sn(II) в фазе смолы при элюировании растворами муравьино- или уксуснокислого аммония значение pH раствора не должно превышать предельной величины 3,7—4,5.

Хорошие результаты могут быть получены при анионообменном выделении олова с применением смесей $\text{HCl} + \text{HF}$. На рис. 25 приведены результаты разделения In, Pb, Ge, Sn(IV) и Bi с использованием анионита дауэкс-1 (с 10% дивинилбензола) и хлоридно-фторидных растворов [1217].

Предложено быстрое анионообменное отделение олова [1028a], а также разделение Sn от Ge [1033a], Fe и Cd [1182]; Sb, As и Hg [156, 329]; Pb [336]; W [182] и выделение олова из поваренной соли [488] и других элементов (см. табл. 13).

Т а б л и ц а 13
Анионообменное отделение олова

Отделяемые элементы	Анионит и условия поглощения	Последовательность элюирования и элюент	Примечания	Литература
Co, Cu, In, Zn	Дауэкс-1, F-форма, 6N HF	Co, Cu, In, Zn—6M HF; Sn(IV), Te, As—17M HF	—	[24—26, 454]
Te, Sb	Дауэкс-1, форма оксалатная	Te, Sb—0,1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; Sn—1M H_2SO_4	—	[1391]
As, Sb	Дауэкс-2, OH-форма; раствор тиосолей	Sn — 0,5N KOH	Сульфиды Sn, As и Sb растворяют в полисульфиде Na	[1071]
Sb(III), Mo(VI)	Дауэкс-1X8; SCN-форма, сернистый раствор	Sb(III) — 1N H_2SO_4 ; Sn(IV) — 0,5M NaCl+0,5M NaOH; Mo(VI) — 0,5M NaCl+0,5M NaOH	Sn и Mo вымываются последовательно	[214]
Sb, Cu	Дауэкс-1X8, SCN-форма, 3N H_2SO_4	Sb — 1N H_2SO_4 ; Sn — 0,5N NaCl+0,5N NaOH;	Достигается количественное разделение	[215]

Таблица 13 (продолжение)

Отделяемые элементы	Анионит и условия поглощения	Последовательность элюирования и элюент	Примечания	Литература
Sb, Cu		$\text{Cu} - 2N \text{NH}_4\text{Cl} + 2N \text{NH}_4\text{OH}$		
Sb, Pb	Амберлит IRA-400, малонатная форма, малоновая кислота, рН 4,8	$\text{Sb(V)} - 3\%$ -ный раствор малоновой кислоты, рН 4,8; $\text{Sn(IV)} - 9N \text{H}_2\text{SO}_4$	Pb не сорбируется	[833, 834]
Ta, Sb, Au, Co, Cu, Cd, Ga, In	AB-17, F-форма, фторидный раствор	Co, Cu, Cd, Ga, In — 6,0N HF; Sn, Mo, W, As — 17N HF	Ta, Sb, Au задерживаются смолой	[223]
Au	AB-17X8, ClO_4 -форма	Sn и другие элементы — HF + $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (1:1:1); Au — 1N раствор тиомочевины	В [224] анализируемый раствор, вводимый в колонку, содержит HF + HClO_4 (1:1)	[221, 221a, 224]
As, P, W	AB-17, Cl-форма; 8N HCl + 1N HF	As, W, P — 8N HCl + 1N HF, затем — 4N HCl + 1N HF; Sn, Sb(III), Mo, Ta — 0,3N HCl + 1N HF, затем — 3,3N HClO_4	—	[221, 222]
Sb(III), Mo, Ta	AB-17, Cl-форма	Sb(III) — 0,3N HCl + 1N HF; Mo — 1N HCl; Sn — 2N $\text{HNO}_3 + 2N \text{HF}$; Ta — 0,5N винная кислота + 2N NH_4NO_3	В [221a] для элюирования Sn используют 2N $\text{HNO}_3 + 1N \text{HF}$, Ta — 3N HClO_4 , однако при этом ~30% Ta остается в смоле	[221a, 222]
Cr, Sc, P, As(V), Cu, In, Cd, PЗЭ, Na, K, Rb, Cs, Mn, Ag, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, As(III), Co, Nb, Ge, W, Fe, Ga, Mo, Zn, Au, Hg, Tc(VII), Sb(V), Pt-металлы	Дауэкс-1X8, Cl-форма, 12M HCl	Cr, Sc, P, As(V), Cu, In, Cd, PЗЭ, Na, K, Rb, Cs, Mn, Ag, Ca, Sr, Ba — 12M HCl; Zr, Hf, As(III) — 9M HCl + 0,025M HF; Co, Nb, Ge, W, As(III) — 5M HCl + 0,5M HF; Fe, Ga, Mo — 1M HCl; Sn, Sb(III) — 2M HCl + 3M HF; Zn — 0,01M HCl,	Au, Hg, Tc, Sb(V), Pt-металлы остаются в колонке	[1034]
Ag, As, Cu, Fe, Ga, Zn, Cd, Au	AB-17, Cl-форма, 8N HCl	Ag, As — 8N HCl; Cu — 8N HCl; затем 4N	Метод используют при радиоактивном оп-	[452, 453]

Таблица 13 (продолжение)

Отделяемые элементы	Анионит и условия поглощения	Последовательность элюирования и элюент	Примечания	Литература
Ag, As, Cu, Fe, Ga, Zn, Cd, Au		HCl; Fe, Ga — 2N HCl; Zn — 0,25N HCl; Cd — H ₂ O; Sn — 0,1M H ₂ C ₂ O ₄ + 1N NH ₄ NO ₃ ; Au — 1M тиомочевина	ределения примесей в алюминии	
Ni, Al, Mn	Дауэкс-1X8, SCN-форма, 3N H ₂ SO ₄	Ni, Al, Mn — 0,5N H ₂ SO ₄ , Sn, Zn — 0,5M NaCl + 0,05M NaOH	При анализе медных сплавов вместе с Sn и Zn в раствор попадает немного Cu	[216]
Sc, Fe, Ga, Zn	Дауэкс-1X8	Sc — 6N HCl; Fe, Ga — 2N HCl, Sn — 2N HCl + +3N HF; Zn — 0,005N HCl	—	[1091]
As, Te	Дауэкс-1; Cl-форма, 6,5N HCl	As — 11N HCl; Te — 0,1M H ₂ C ₂ O ₄ ; Sn — 0,2M H ₂ C ₂ O ₄ + +2M NH ₄ NO ₃	—	[24—26, 454]
Bi, Sb, Ti, Fe, Cu, Al, As, Mn, Ca, Mg	Вофатит L-150, Cl-форма, 2,5M HCl	Ti, Fe, Cu, Al, As, Mn, Ca, Mg — 2,5M HCl; Sn, Zn — 0,3M HCl	Bi и Sb не вымываются 0,3M HCl и остаются в смоле	[1511]
Cu, Fe, V, Ni, Pb	ЭДЭ-10П, Cl-форма, 3N HCl	Cu, Fe, V, Ni — 3N HCl; Sn — 0,5M HCl; Pb — 0,02M HCl	Отделение Sn при анализе металлов, руд и сплавов с высоким содержанием Pb	[97]
Cu, Fe, Cr, Ni, Al, Mn	Анионит ТМ, Cl-форма, 3N HCl	Cu, Fe, Cr, Ni, Al, Mn — 3N HCl; Sn(IV) — 0,5N HCl	Отделение Sn при анализе жаропрочных сплавов, хрома и цинковых сплавов	[306, 378, 510, 620]
	AB-17, Cl-форма; 2,5N HCl	Cu, Fe, Cr, Ni, Al, Mn — 2,5N HCl; Sn(IV) — 2N H ₂ SO ₄	—	[510]
Pb	ЭДЭ-10 или АН-1, Cl-форма, 4N HCl	Sn — 4N HCl; Pb — 0,002N HCl	—	[46]
As, Se, Ge, Te, Sb, Mo, Re, Tc, Au	Дауэкс-1 или AB-17, Cl-форма, конц. HCl	As(V) — 11,2N HCl; Se — 6,6N HCl; As(III), Ge— 3N HCl; Te — 3N HCl + 0,3M H ₂ C ₂ O ₄ , затем 0,1M H ₂ C ₂ O ₄ ; Sb(III) — 0,3M	В отсутствие Mo для вымывания Sb применяют 0,3M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,2M NH ₄ OH. Разделение Sn и Sb не вполне четкое. В колонке	[453a]

Таблица 13 (продолжение)

Отделяемые элементы	Анионит и условия поглощения	Последовательность элюирования и элюент	Примечания	Литература
As, Se, Ge, Te, Sb, Mo, Re, Tc, Au		$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,1\text{M}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; Sn — $2\text{M NH}_4\text{NO}_3 +$ $+ 0,2\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	после вымывания Sn остаются Mo, Re, Tc, Au; Sb отделяется частично	
Pb, Sb, Cu	Амберлит IRA-400, Cl-форма, 7N HCl	Pb — 7,2N HCl; Cu — 1,56N HCl; Sb — 1N HF + $+ 0,3\text{N HCl}$; Sn — 6N NaOH	После извлечения Sb (перед элюированием Sn) колонку промывают 7N HCl (для удаления HF)	[672]
Ni, Cu, Pb, Fe, Zn	Дауэкс-1X8, Cl-форма, 3,4M HCl	Ni, Cu, Pb — 3,4M HCl; Fe — 0,5M HCl; Zn — 0,5M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; Sn — 1M HNO_3	Отделение Sn от компонентов латуни	[921]
As, Sb, Hg	Дауэкс-1X8, Cl-форма, 7M HCl	As — 7M HCl; Sb — 10%-ный раствор аскорбиновой кислоты в 0,4N HCl или 10%-ный раствор NH_4F в 0,5N HCl; Sn — 22N H_3PO_4 ; Hg — конц. HNO_3	—	[1061]
As, W, Mo	AB-17, Cl-форма; 11,0N HCl	As — 11N HCl; W — 8N HCl + $+ 1\text{N HF}$; Mo — 1N HCl; Sn — 2N HCl + 3N HF или 1N HCl + 3N HF	—	[223]
Cu, Co, Fe, Cd, Bi	Анионит OAL, Cl-форма, 1M HCl	Cu, Co, Fe — 1M HCl; Sn(IV), Pb, Zn — 0,1M HCl; Cd — H_2O ; Bi — 5%-ная HNO_3	Возможно отделение от больших количеств Cu, Co, Fe(III)	[1129]
Pb, Ni, Cu, Co, Fe, Mo, Te, Bi, Cd, Tl	Анионит AG1-8, Cl-форма, 30%-ная HCl	Pb, Ni — 30%-ная HCl; Cu, Co — 4N HCl; Fe, Mo, Te — 0,6N HCl; Sn, Zn — 0,1N HCl; Bi, Cd — 1N H_2SO_4 ; Tl — 5—6%-ный раствор SO_2 , затем 1N H_2SO_4	—	[1209]
Sb, Te, In	Дауэкс-1X4, дауэкс-1X8, АСД-2 или амберлит	Sb, In — 3N HCl; Te — 1N HCl; Sn — 1,8—2,0N HClO_4	Ионит предварительно промывают раствором Br_2 в конц. HCl во из-	[1342, 1409]

Таблица 13 (окончание)

Отделяемые элементы	Анионит и условия поглощения	Последовательность элюирования и элюент	Примечания	Литература
Sb, Te, In	IRA-400, Cl-форма, 3N HCl		бежание восстановления Sb(V) до Sb(III). Загрязнение каждой фракции другими элементами $\leq 0,03-0,05\%$	
Sb(III), Bi, Pb, Tl, Zn, Cu(II)	ЭДЭ-10П, Cl-форма, 5N HCl	Sn(IV), In, Te(IV) — 2N HCl	Sb(III), Bi, Pb, Tl, Zn, Cu(II) задерживаются смолой	[180, 500]
Sb(III), As(III)	ЭДЭ-10П, Cl-форма, 5N HCl	As(III) — 5N HCl; Sn(IV) — 0,5N HCl; Sb(III) — 5N H ₂ SO ₄	Метод используют при определении олова в бронзе	[179]

Прочие ионообменные методы отделения олова

В присутствии 0,2M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при pH 6—10 четырехвалентное олово количественно сорбируется из раствора силикагелем. В отсутствие сульфата аммония даже из раствора, содержащего 1 мг Sn в 100 мл, адсорбируется менее 40% Sn. Увеличение скорости пропускания раствора до 20 мл/мин (диаметр колонки 10 мм, высота 100 мм) при использовании Na_2SO_4 (0,1—1,0M) вместо $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, промывание колонки 600 мл воды не влияет на результаты. В этом случае из раствора, содержащего 100 мкг Sn в 2 л, на силикагеле адсорбируется 94% Sn. Свинец маскируют комплексом III [138].

Из лимоннокислого раствора с pH 5,5 олово избирательно сорбируется силикагелем. При этом происходит отделение олова от щелочных и щелочноземельных металлов, Sb(V), Cu, Ag, Cd, Zn, Hg(II), Fe(III), Cr(III), Mn(II), Ni, Co и Al. Эти элементы не сорбируются силикагелем в указанных условиях [1422]. Изменение концентрации лимонной кислоты в пределах 0,1—0,5 M при pH 5,5 или введение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не влияют на сорбцию Sn(IV). 8 мл силикагеля с размером зерен 0,06—0,2 мм, находящихся в колонке длиной 8 см, сорбируют до 10 мг Sn при скорости пропускания анализируемого раствора 5 мл/мин. Десорбцию олова осуществляют с помощью HCl (1 : 1) или H₂SO₄ (1 : 3).

Для выделения олова из металлической сурьмы используют его адсорбцию на силикагеле в колонке (поперечное сечение 1 см² и длина 30 см, размер зерен силикагеля 0,20—0,38 мм) или в микроколонке (длина 20 мм и диаметр 3,5 мм, размер зерен силикагеля

0,05—0,18 мм). Двухвалентное олово количественно адсорбируется на силикагеле в присутствии лимонной кислоты при pH 5,0—10,0 или винной кислоты при pH 7,0—10,0 [1179].

Сорбцию Sn(IV) силикагелем из лимоннокислого раствора с pH $5,5 \pm 0,1$ (в присутствии комплексона III) используют для отделения олова при его определении в свинце и Pb—Sb-сплавах [1042].

Изучена возможность использования двух типов хелатных смол хелкс-100 и пермутит S-1005, содержащих иминодиуксусные группировки, для концентрирования следов элементов из морской воды. При этом извлекается 85—90% Sn(IV) [1312].

Другие методы хроматографического отделения и определения олова

Отделение олова от многих элементов, его открытие, полуколичественное и количественное определение может быть выполнено с помощью различных вариантов хроматографических методов.

Разделение смесей Cd — Sn(II), As(III) — Sn(II), As(III) — Sb(III) — Sn(II) может быть осуществлено при использовании стерженьков из CaSO_4 [1361].

На стерженек из CaSO_4 на расстоянии ~ 5 см от конца наносят 2—3 капли анализируемого раствора и опускают стерженек этим же концом в стакан с водой (подкисленной HCl) так, чтобы место нанесения раствора находилось на 2,5—3,7 см выше уровня жидкости. Стерженек вынимают из раствора сразу же по достижении фронтом воды верхнего его конца. Вода, поднимающаяся вверх по стерженьку, вызывает разделение ионов с образованием четко ограниченных зон, которые проявляют, выдерживая влажные стерженьки в токе H_2S , или опрыскивают жидкими реактивами (после предварительного высушивания) для качественного обнаружения элементов.

Для разделения As(III), Sb(III) и Sn(II) используют стебли джутовых растений, лишенные волокон путем специальной обработки [1362].

Применение адсорбционной хроматографии на Al_2O_3 , с использованием в качестве проявителя раствора K_2CS_3 , позволяет разделять Sn(II), Sn(IV), Bi(III), Hg(II), Pb, Cu(II), Cd, As(III), As(V), Sb(III) и Sb(V) [1388].

Дитизонаты металлов, растворенные в CCl_4 и CHCl_3 , адсорбируются окисью алюминия в следующей последовательности (в порядке убывания сорбируемости): [Sb(III), Sn(II), Ni, Mn] > Cu(II) > Cd > Fe(II) > Co, Zn > Hg(I) и Hg(II) [882].

В качестве адсорбента применяют бумагу, обработанную гидроксидом алюминия [69, 902]. По адсорбируемости на бумаге катионы располагаются в следующем порядке: H^+ , Sn(IV), Sb(III), Ti, Bi > Sn(II), As(III) > Fe(III), Cr(III), Hg(II) > U(VI) > Pb > V(IV), Al > Ag > Cu(II) > Zn > Cd > Co, Ni, Fe(II) > Tl(I) > Mn(II).

Каплю анализируемого раствора наносят на полоску бумаги на расстоянии 1—3 см от края, затем опускают этот конец в воду и держат до тех пор, пока раствор не поднимется на высоту 10 см. Хроматографические зоны, содержащие элементы, обнаруживают с помощью соответствующих реагентов.

Распределительная хроматография с обращенными фазами в системе трибутилфосфат — HCl позволяет разделять Sn(II) и Sn(IV), а также Sn(II), Te(IV) и Sb(V) [363]; Au и Sn [653]. Метод распределительной хроматографии используют для отделения олова от многих элементов [128, 843].

Осадочная хроматография также нашла применение для отделения и определения олова [416, 1402].

Многочисленные варианты отделения олова от других элементов возможны при использовании **хроматографии на бумаге**.

Изучено поведение Sn(II) при хроматографировании на бумаге в различных условиях. На величину R_f двухвалентного олова существенное влияние оказывает присутствие в растворе рафинозы, мальтозы, галактозы, L-аскорбиновой, яблочной, щавелевой и янтарной кислот. В то же время в присутствии лимонной и винной кислот R_f двухвалентного олова остается постоянным [342—344]. На R_f двухвалентной меди из перечисленных кислот значительно влияет только L-аскорбиновая кислота, что позволяет использовать эти кислоты для разделения двухвалентных олова и меди.

Сильное влияние на величину R_f четырехвалентного олова оказывает наличие больших количеств Fe(III) [401].

Возможность отделения олова от ряда элементов методом хроматографии на бумаге видна из данных табл. 14.

Растворитель А (см. табл. 14) готовят растворением 5 г бензоилацетона в 50 мл *n*-бутилового спирта. Раствор встряхивают с 50 мл 0,1 *N* HNO₃ и верхний слой используют для хроматографических разделений.

Растворитель Б готовят встряхиванием 2,4,6-коллидина с равным объемом 0,4 *N* HNO₃, используют верхний слой.

Растворитель В получают растворением 1 г антипирина в смеси 100 мл чистого диоксана + 1 мл конц. HNO₃ + 2,8 мл H₂O [1268].

Растворитель Г представляет собой смесь конц. HCl + ацетон + ацетилацетон (насыщенный водой) в соотношении 1 : 50 : 150 (по объему) [766].

Для хроматографического отделения олова от других элементов применяют различные сорта бумаги: Ватман № 1 [688, 822, 892, 1207, 1272, 1288, 1290] и № 4 [1284]; Шлейхер и Шюль № 2043/А [822] и № 2043В [1102]; Тойо-рочи № 50 [1012]; Итон-Дайкмен № 301 и 950 [1365]; Эдерол № 202 [1259]; ионообменная бумага SB-2 [679, 1366]; анионообменная бумага Ватман АЕ-30 и ВЕ-20; катионообменная бумага Амберлит SA-2 [679]; фильтровальная бумага [401]. Кроме того, используют фильтровальную бумагу, пропитанную различными органическими реагентами: 8-оксихинолином [194], бромгидратом или иодгидратом три-*n*-октиламина [1286], три-(*n*-бутил)-, три-(*n*-октил)- и три-изо-

Т а б л и ц а 14

Значения R_f для некоторых элементов в различных растворителях

Элементы	R_f в растворителе				Элементы	R_f в растворителе			
	А	Б	В	Г		А	Б	В	Г
Ag	0,10	0,78	0,08	—	Cr(III)	0,03	0,0	0,01	—
Hg(I)	0,24	0,0	0,43	—	Fe(III)	0,95	0,0	0,10	—
Pb	0,03	0,0	0,15	—	Zn	0,05	0,75	0,08	—
Hg(II)	0,31	0,0	0,42	—	Mn	0,07	0,71	0,09	—
Bi	0,02	0,0	0,63	—	Co	0,06	0,74	0,05	—
Cu	0,22	0,76	0,24	—	Ni	0,03	0,76	0,05	—
Cd	0,05	0,76	0,18	—	Ca	0,05	0,52	0,10	—
As	0,43	0,65	0,18	0,2	Sr	0,04	0,40	0,04	—
Sb	0,0	0,38	0,65	0,5	Ba	0,02	0,26	0,02	—
Sn(II)	0,58	0,0	0,77	1,0	Mg	0,06	0,65	0,04	—
Sn(IV)	0,55	0,0	0,58	—	K	0,05	0,32	0,03	—
Al	0,03	0,0	0,03	—	Na	0,06	0,42	0,04	—

октиламином [1283], раствором три-*n*-октилфосфинсульфида в циклогексане [878], раствором фенолбензогидроксамовой кислоты в смеси 2-октанон + этанол [911]; раствором HF [1285] и вольфрамом титана [1003].

Разделение Sn, As, Sb, Cu, Bi, Cd, Hg и Pb для целей качественного анализа выполняют с помощью двухмерной бумажной хроматографии [114] с использованием в качестве растворителей сначала смеси 82 мл изобутанола + 3 мл конц. HCl + 15 мл воды, а затем смеси 60 мл пиридина + 40 мл воды. Для проявления хроматограммы используют H_2S и раствор $AgNO_3$.

Двухмерная хроматография на целлюлозной бумаге (пропитанной сильноосновным анионитом амберлит SB-2 в Cl-форме) позволяет получать хорошее разделение Cu, Fe, Zn, Sn, Pb и Ni для последующего количественного определения этих металлов. Элюирование проводят 2M HCl, затем высушивают бумагу и продолжают элюирование 8M HCl в перпендикулярном направлении к первоначальному, после чего элюируют вновь в первоначальном направлении 5M HF [1366].

Разделение Sn, As и Sb методом нисходящей бумажной хроматографии может быть достигнуто вымыванием этих элементов *n*-бутанолом и его смесью с азотной, соляной, лимонной кислотами и NH_4OH [777].

Хорошие результаты разделения Sn(II), As(III) и Sb(III) получены в [1439]. В отличие от обычного метода восходящей хроматографии в данном случае под прямыми углами к вертикальной бумажной полоске закрепляют равностоящие друг от друга горизонтальные полоски. Полученные таким способом хроматограм-

мы отличаются отчетливостью, хорошей воспроизводимостью, отсутствием перекрывания зон. В условиях разделения R_f для As(III), Sb(III) и Sn(II) соответственно равны 0,64; 0,80 и 0,98.

Разделение Sn, Sb, Bi и As (и отделение их от всех других катионов IV и V аналитических групп) может быть достигнуто при применении в качестве растворителя системы изоамиловый спирт + HNO_3 + H_2O [1059]. Смесь уксусная кислота + ацетилацетон + вода (8 : 1, 5 : 2,5) позволяет разделять As, Sb и Sn на дисках из бумаги Ватман № 1 [688]; смесь *n*-пропанол + $1N$ HCl (1 : 1) пригодна для разделения Sn(II) и Sb(III) или Sn(IV) и Sb(V) методом восходящей хроматографии [1207]. Полное разделение Sn(II), Sb(III) и As(III) в виде их оксалатных, тартратных или цитратных комплексных соединений на бумаге Ватман № 1 получают при применении в качестве проявителя раствора 0,64—0,96*N* щавелевой + 0,15—0,64*N* винной + 0,62*N* лимонной кислот в 60%-ном этиловом спирте [1385]. В качестве растворителя используют 60%-ный раствор этанола для разделения Sn(II), Sb(III) и As(III) в работе [719a]. Применение этилендиаминтетрауксусной и щавелевой кислот в качестве комплексообразующих веществ с применением кольцевой бани не дало четкого разделения As(III), Sb(III) и Sn(II) [1387] и As(III) и Sn(II) [1386].

В течение 20 мин. отделяют Sn(IV) от Sn(II) и от других 40 катионов металлов (включая Sb, As, Fe, Zr, Ge и Cu) при элюировании смесью 0,5*M* CH_3COOH + 0,1*M* CH_3COOH на бумаге, пропитанной вольфрамом титана [1003].

Хорошее разделение микроколичеств Sn, U(VI), Cu(II), Hg(II), Cd, Fe(III), Bi, Sb(III) и As(III) достигают методом нисходящей хроматографии при элюировании смесью (9 : 1) метилэтилкетона или циклогексанона и водного 1—5%-ного раствора HCl [962].

При использовании метода восходящей хроматографии на бумаге Ватман № 1 и растворителей — смесей муравьиной кислоты и одноатомных предельных спиртов (метанола, этанола, пропанола, бутанола, пентанола и октанола) с различными значениями диэлектрической проницаемости даже при минимальном значении последней (~ 12) величины R_f для Sn(II), а также As(III) и Sb(III) $\geq 0,2$. В то же время для Cd, Bi, Pb, Cr(III), Fe(III), Al, U(VI), La, Zn, Ni, Mn(II), Cu(II), Ca, Ba, Sr, Mg и Ce(IV) $R_f = 0$ даже при применении растворителей с диэлектрической проницаемостью, равной 22—25. Лишь при дальнейшем увеличении диэлектрической проницаемости начинается возрастание R_f [1290].

При использовании в качестве неподвижной фазы растворов HCl и ее солей, а в качестве подвижной — 0,1*M* раствора солянокислого три-*n*-октиламина в бензоле на линии старта остаются: Be, Sc, Y, La, Ti, Zr, Th, Cr(III), Mn(II), Ir(III), Ni, Al и Tl(I), а Sn(II), Pd, Pt(IV), Re(VII), Au(III), Cd, Hg(II), Tl(III), Bi и Sb(III) мигрируют с фронтом подвижной фазы (при концентрации HCl в неподвижной фазе в пределах 0,112—5,2*M*), из чего видны возможности отделения Sn(II) от ряда элементов [1284].

Когда в качестве неподвижной фазы применяют растворы HF (0,12—7,8M), а подвижной — 0,1 M раствор гидрофторида три-*n*-гексилamina или амберлита LA-2 в бензоле, вместе с фронтом подвижной фазы мигрируют Re(VII), Pd(II), Pt(IV), Tl, Au(III) и Cr(VI). На линии старта остаются не экстрагирующиеся органической фазой металлы 1-й и 2-й аналитических групп (за исключением Be), Sc, Y, La, Th, Cr(III), Mn(II), Co, Ni, Cu(II), Ag, Zn, Cd, V (IV), Hg(II), Ga, In, Tl(I), Pb и Bi. Промежуточные значения R_f имеют Sn(II) и Sn(IV), Re, Ti, Zr, V(V), Nb, Mo, W, U(VI), Fe(III), Al, Ge, P, As(III), Sb(III), S(VI), Se(IV), Te(IV), F⁻, Cl⁻, Br⁻ и J⁻ [1285].

В качестве неподвижной фазы при разделении Sn, Ag, Pb, Ni, Cd, Fe, Cu, Co, Bi, Hg, V, Au, As, Sb, U, Ti, Ce, Cs, Y, La, Th, Zr, Al и PЗЭ методом хроматографии на бумаге используют фенилбензогидроксамовую кислоту в виде 2%-ного раствора в смеси 2-октанон + этанол (2 : 3), которым предварительно пропитывают бумагу [911]. Подвижной фазой в этом случае являются растворы HCl и HClO₄ различных концентраций. Пропитка бумаги бромгидратом или иодгидратом три-*n*-октиламина с применением в качестве подвижной фазы растворов HBr, HJ и NaJ позволяет проводить разделение смеси Sn — Pb — As — Ge [1286]. При использовании бумаги, пропитанной три-*n*-бутил-, три-*n*-октил- и триизооктиламинол, с применением 1—7M водных растворов NH₄CNS в качестве подвижной фазы для Sn(II) установлено, что $R_f < 0,1$ [1283]. Роданистоводородную кислоту используют для отделения олова от редкоземельных и щелочноземельных элементов, которые не сорбируются анионообменными бумагами при концентрации HSCN < 1,8N [679]. Поведение Sn(IV) на бумажных хроматограмах в системе раствор NH₄SCN — *n*-амиловый спирт изучено в [1399].

Исследована распределительная хроматография на бумаге, пропитанной 0,1M раствором три-*n*-октилфосфинсульфида в циклогексаноне (после испарения растворителя количество реагента на бумаге 1,12 ммоль/см²) [831]. При применении в качестве подвижной фазы 1, 3, 5 или 7M HCl для Sn(II), Mo(VI), Cu(II) и Nb(V) значения $R_f < 1$ и понижаются при увеличении концентрации кислоты. При этом $R_f = 0$ для Hg(II), Pd(II), Pt(IV) и Au(III), а для Mn(II), Zn, Mg, Al, Ni, Co, Fe, Cr, Cd, Sr, Be, In, Sc, Ti, Zr, Hf, V(IV), V(V), Rh(III), Th и Y величина $R_f \approx 1$; для галлия в присутствии 1 и 3M HCl R_f равен 1 и уменьшается в присутствии 5 и 7M HCl.

При определении олова (а также многих других металлов) в органических соединениях после минерализации пробы ее переводят в солянокислый раствор и разделяют на кругах из бумаги Шлейхер и Шюль № 2043. В качестве растворителя используют смесь конц. HCl, ледяной уксусной кислоты, *n*-бутанола, *n*-пропанола, этанола и ацетилацетона (4 : 3 : 3 : 2 : 3 : 0,6) [822].

Хроматографическое разделение на бумаге используют при определении малых количеств олова в минеральном сырье [99].

В качестве растворителей при отделении олова методом бумажной хроматографии применяют смеси: циклогексанол — муравьиная кислота (7 : 3) [1289]; диэтиловый эфир—метанол—вода—конц. HCl (50 : 30 : 15 : 4) [1269]; изобутанол—HCl—H₂O (85 : 15 : 100) [1233]; этанол—HCl—H₂O (4 : 1 : 5) [659]; метилэтилкетон—CH₃COOH—H₂O (5 : 3 : 2) [1126]; бензиловый спирт — этанол—6*N* HCl (2 : 2 : 1) [1272]; 12*N* HCl—*n*-бутанол (3 : 1) [892]; *n*-бутанол—конц. HCl (4 : 1) [194], бутанол, насыщенный 3,4 — 3,5*N* HCl [1260]. При исследовании влияния магнитного поля на значение R_f для Sn(IV) и ряда других катионов в качестве растворителя применяют смесь *n*-бутанол — вода — уксусная кислота и этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (10 : 7 : 2 : 1) [1370].

Установлено, что асимметрия пятен на хроматограммах Sn(II), Sn(IV) и многих других катионов уменьшается в присутствии метиламина в растворах элюента [1288].

Определены значения R_f для Sn(II), Sn(IV) и ряда других элементов при использовании в качестве растворителя бутанола (насыщенного водой), насыщенного водного раствора ЭДТА или 0,1*M* водного раствора тиогликолевой, дитиогликолевой, лимонной, винной, молочной, малоновой, салициловой, щавелевой, янтарной кислот [668].

Отделение олова от многих элементов может быть осуществлено при использовании методов тонкослойной хроматографии. При этом для изготовления тонких слоев применяют силикагель [106, 107, 529, 656, 687, 750, 1040, 1301, 1367], целлюлозу [687, 749, 1523, 1524], полиамид [1115], Al₂O₃ [969], кукурузный крахмал [774], гипофосфат циркония [1080] и смеси силикагеля с целлюлозой [530] и Al₂O₃ [1363].

Разделение смеси As(III) — Sb(III) — Sn(IV) достигается методом двухмерной хроматографии с использованием в качестве неподвижной фазы тонкого слоя силикагеля, импрегнированного жидким анионитом Примен J—M—T. Элюирование проводят в одном направлении 0,1*N* HCl, а затем 2*N* HCl [750]. Для разделения смесей Sn(II) с Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd и In применяют тонкослойную хроматографию с обращенными фазами на силикагеле и целлюлозе, пропитанных трибутилфосфатом. Подвижная фаза — растворы HCl различной концентрации (1—9*M*) [687]. При разделении Sn, Al, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Ag и Zn методом тонкослойной хроматографии на целлюлозе MN-300 элюирование проводят смесью 12*N* HCl и *n*-бутанола (1 : 3) восходящим способом [1523]. Для элюирования при разделении Sn(II), As(III), Sb(III) и Pb на силикагеле-G, активированном нагреванием при 110°C в течение 2 час., используют амилацетат, насыщенный HCl (50 мл амилацетата встряхивают с 5 мл конц. HCl) [1301].

Возможность анализа сложных смесей методом тонкослойной хроматографии без предварительного разделения на группы пока-

зана в [1367]. Неподвижной фазой при этом является слой силикагеля, нанесенный на полиэфирные пленки, подвижной — растворы HCl в смеси метилизобутилкетон—амилацетат (2 : 1).

Разделение и обнаружение $\sim 0,1$ — $0,3$ мкг Sn, Al, As и Sb осуществляют после экстракционного выделения этих элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатов хлороформом из 1*N* HCl. Полученный экстракт хроматографируют на слоях смеси силикагеля—Д и Al₂O₃ (1 : 1 и 2 : 1), применяют в качестве элюента смесь бензол—хлороформ (2 : 1) [1363]. Эти же элементы разделяют посредством смеси этанол—3*N* HCl (9 : 1) на слоях целлюлозы Авицел TG-104 восходящим способом или методом круговой тонкослойной хроматографии [749].

8-Оксихинолинаты Sn(II), Be, La и Zn могут быть разделены на слоях смеси силикагеля и целлюлозы (1 : 1) с использованием подвижного растворителя — смеси 2%-ной уксусной кислоты, метанола и 2-пропанола (6 : 3: 1). 8-Оксихинолинаты Sn, Zn и ZrO²⁺ разделяют смесью пропионовой кислоты и воды (1 : 4) [530]. При облучении УФ-светом (360 нм) по интенсивности флуоресценции комплексов элементов с 8-оксихинолином на тонких слоях можно открыть 0,025—1,0 мкг элемента.

Разделение пар Sn—Pb, Sn—Zn, Sn—Ga, Sn—In и Sn—Au при весе образцов 0,1—5 мг осуществляют методом восходящей тонкослойной хроматографии на слоях силикагеля, закрепленных крахмалом. Концентрация HCl в анализируемом растворе 3*M*. Для разделения олова и свинца в качестве подвижного растворителя используют *n*-бутанол и смесь *n*-бутанола, бензола, 1*M* HCl и 1*M* HNO₃ (50 : 46 : 1,4 : 2,6). При этом свинец остается на старте, а олово поднимается на некоторую высоту. При разделении пар Sn—Zn, Sn—Ga, Sn—In и Sn—Au и применении 0,1*M* HCl (подвижный растворитель) олово незначительно поднимается со старта, а Zn, Ga, In и Au концентрируются у фронта растворителя [107].

Силикагель, обработанный HCl и содержащий 5% растворимого крахмала, нанесенный на пластинку (толщина слоя 0,3 мм) используют для разделения и идентификации 24 ионов металлов (в том числе и олова) [529]. Для этого применяют три системы растворителей. Сначала разделяют Ba, Sr, Ca, Mg, Al, NH₄⁺, Na, K и Li при помощи смеси метанол—*n*-бутанол—35%-ная HCl (80 : 10 : 10), затем — Ni, Co, Cu, Fe, Mn и Cr с использованием смеси ацетон—3*N* HCl (99 : 1), после чего разделяют Sb, As (Cd, Cu), Sn, Bi, Zn и Hg смесью *n*-бутанол—бензол—1*N* HNO₃—1*N* HCl (50 : 46 : 2,6 : 1,4).

Для разделения Sn, Pb и Ge методом тонкослойной хроматографии на силикагеле в качестве подвижной фазы используют смесь изобутанол — конц. HCl — метилэтилкетон (10 : 8 : 1) [1040]. При этом по подвижности элементы располагаются в ряд: Sn > Pb > Ge.

При разделении металлов в виде диэтилдитиокарбаминатов на тонком слое силикагеля (проявление бензолом) получен следующий

абсорбционный ряд: (Ag, Bi, Mn) > (Sn, Sb) > Cd > Cr > (Co, Fe, Pb) > Ni > Cu > Zn [1192].

Двухвалентное олово отделяют от Sn(IV) в течение 15 мин. на порошке целлюлозы DSF при использовании в качестве подвижной фазы смеси *n*-бутанола и ледяной уксусной кислоты (2:1) [1172а].

Газовая хроматография

При отделении и определении олова методом газовой хроматографии обычно используют галоидные соединения олова(IV), имеющие относительно низкую температуру кипения.

В качестве твердого носителя при определении олова применяют различные пористые материалы: Галопорт F [1372], изоляционный кирпич Сил-0-Цель [1427, 1428], AlBr₃ [1428], диафорит или стерхамол [1498], полимеры трифтормонохлорэтилена и тетрафторэтилена [697, 1371]. Фторопластовый носитель Полихром-1 используют для газохроматографического анализа хлоридов металлов (в том числе и олова) [76]. Показано, что диатомитовые твердые носители непригодны для работы со смесями, содержащими HCl [1371].

При 60—190°C устойчивы по отношению к SnCl₄ неподвижные фазы: масло Kel-F-10, воск Kel-F, Апиезон L, силиконовый каучук UC-W98, силиконовое масло ДС-550, Фазепак Р и графит [1243].

В качестве неподвижной фазы также используют нитробензол [1427, 1498], *n*-октадекан [76], полимер трифтормонохлорэтилена Вольталек-108 [697], твердый полимер Kel-F-40, силиконовые масла [1428, 1498]. Однако применять силиконовые масла нежелательно, так как под действием хлора они образуют HCl [1371].

При определении примесей в SnCl₄ и анализе смесей, содержащих Cl₂, CoCl₂, SiCl₄, TiCl₄ и SnCl₄, хорошие результаты получены с апиезоновой смазкой, нанесенной на стерхамол [1498]. На колонке с силиконовым маслом FF-7100, нанесенным на диафорит (длина колонки 1 м диаметр 6 мм) при 120°C SnCl₄, выходит в виде пика с малым временем удерживания.

Методом газовой хроматографии разделяют SnCl₄ и SnBr₄ [1428]; смесь Sn, Ge, As и Fe [1427]; смесь HCl, SiCl₄, GeCl₄, SnCl₄ [76]; смесь Sn, Si, Ge и Ti (при 75°C), SnCl₄, Cl₂ и VOCl₃ (при 100°C), продукты хлорирования смеси Sn, V, Sb [1371].

Газовую хроматографию применяют для определения олова в циркаловое [697] и сплавах цветных металлов [1372].

В качестве детектора при определении олова используют катарометр и электрозахватный детектор [76], плотномер [1371]. Для этой же цели используют детектирование (с помощью жидкостного счетчика) по радиоактивному изотопу ³⁶Cl, добавляемому к твердому носителю в виде HCl [1427]. В этом случае, при прохождении хлоридов элементов через колонку происходит обмен изотопов и пики их после выхода из колонки могут быть измерены по радиоактивности. Детектирование хлорида олова возможно с помощью

пламенно-ионизационного детектора [493, 886]. Повышенной чувствительностью (по сравнению с обычным пламенно-ионизационным детектором) по отношению к олову, фосфору, фтору, хлору, бром, иоду, азоту, мышьяку и сере обладает щелочной пламенно-ионизационный детектор [868].

Интересный вариант газохроматографического определения нанogramмовых количеств двухвалентного олова и некоторых других элементов предусматривает использование комплексобразования олова с полихлорированными соединениями, содержащими хелатообразующие функциональные группы (полихлорпроизводные ксантогенатов). Выделение анализируемого элемента в виде хелата осуществляют методом тонкослойной хроматографии на силикагеле или Al_2O_3 . При $200^\circ C$ ксантогенаты металлов разлагаются, образуя летучие хлорсодержащие соединения, которые регистрируются электрозахватным детектором газового хроматографа с высокой чувствительностью (до 10^{-12} г) [1355].

Электрофорез

Изучено поведение олова при электрофорезе в растворах $H_2C_2O_4$ и $Na_2C_2O_4$ [785, 1174], лимонной кислоты и цитрата натрия [1050, 1174, 1195], β, β' -диаминодиэтил- N, N' -тетрауксусной кислоты [1488], нитрилтриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот [1173], янтарной, яблочной и винной кислот [1174, 1365], NH_4F [1365].

При определении олова в растительном сырье поступают следующим образом.

Анализируемый образец озоляют и многократно обрабатывают остаток 10%-ной HCl , полученный раствор фильтруют, фильтрат выпаривают досуха, и остаток растворяют в 1 мл 22%-ной HCl . На полоску фильтровальной бумаги Ватман № 1 (длиной 39 см и шириной 1 см) наносят 10 мкг полученного раствора на расстоянии ~ 10 см от края и подвергают электролизу при напряжении 10 в/см в течение 3 час. В качестве электролита используют раствор, содержащий 10 г лимонной кислоты, 3,5 г $NaOH$ в 1 л воды и имеющий рН 4,8. В этих условиях Sn, Fe, Cu, Zn и Pb передвигаются к аноду с соотношением скоростей, равным соответственно 1 : 0,94 : 0,79 : 0,68 : 0,52. Во взятой аликвотной части раствора определяют $\sim 0,2$ мкг перечисленных металлов после проявления соответствующими реактивами и сравнения интенсивности образующихся пятен с пятнами, полученными при использовании стандартных растворов данных металлов [1050].

При электрофорезе соли олова образуют ряд отчетливых полос, электролит — 0,5N раствор цитрата натрия. На этом фоне возможно разделение смеси $As-Sb-Sn$ [1195]. Олово и сурьма хорошо отделяются от ряда других катионов в присутствии β, β' -диаминодиэтил- N, N' -тетрауксусной кислоты при рН 3—12 [1488]. Для выделения $Sn(IV), Sb(III)$ и Tl из сложных смесей электрофорез проводят на бумаге Итон-Дайкмен № 301 и 950, в качестве электро-

лита применяют 0,5М раствор винной кислоты (напряжение 500 в на лист бумаги длиной 75 см). При применении в качестве комплексообразователя 0,5М раствора NH_4F используют напряжение на тот же лист 180 в [1365].

Для идентификации олова при анализе монет комбинируют электрофорез с методом кольцевой бани [490].

Дистилляция

Дистилляция является одним из весьма эффективных способов отделения олова от большого числа элементов. Обычно отгоняют Sn(IV) в виде галогенидов, наиболее часто — бромида. Одновременно с оловом при этом в дистиллят попадают (полностью или частично) As, Sb, Ge, Sc, Te, Tl, Bi, Mo, Re и Hg [70, 111, 206, 694, 1031, 1061, 1183, 1325]. Однако, выполняя перегонку в определенных условиях, проводят отделение олова и от этих элементов [1031, 1183, 1347, 1510].

Если перегонку ведут при температуре, не превышающей 125—127°C, олово в дистиллят не переходит, а германий и мышьяк отгоняются полностью, что позволяет провести их предварительное отделение от олова. Сурьма может быть предварительно отделена цементацией порошком железа [570]. Попадающий в дистиллят бром в тех случаях, когда он может создать помехи дальнейшему определению олова, восстанавливают аскорбиновой или сернистой кислотой.

Для дистилляции олова в виде SnBr_4 предложен ряд установок [111, 570, 757, 1466].

Разделение смеси мышьяка, сурьмы и олова дистилляцией проводят по методике, предложенной в [111, 757, 829, 1347].

10 мл анализируемого раствора, содержащего 5 мл конц. H_2SO_4 , кипятят с серным цветом или сульфатом гидразина (восстанавливают As и Sb до трехвалентного состояния). Последний вариант предпочтительнее, так как в первом случае требуется отделение избытка серы фильтрованием. При этом Sn(IV) не восстанавливается. Полученный раствор переносят с помощью 100 мл конц. HCl в перегонную колбу прибора емкостью 200 мл для дистилляции. В приемник вводят 50—100 мл воды (конец трубки холодильника должен быть погружен в воду) и пропускают через прибор ток CO_2 . Нагревают раствор до кипения и слабо кипятят, регулируя скорость пропускания CO_2 таким образом, чтобы температура раствора в процессе дистилляции поддерживалась равной 111—112°C. Когда объем раствора уменьшится до 50 мл, не прекращая тока CO_2 и нагревания, заменяют приемник (в первой порции дистиллята содержится мышьяк). Во второй приемник вводят 50—100 мл воды, прибавляют в перегонную колбу 7 мл 85%-ной H_3PO_4 и постепенно повышают температуру раствора в ней до 155°C, после чего через капельную воронку вводят в колбу 75 мл конц. HCl со скоростью 30—40 капель в минуту. При этом в дистиллят переходит сурьма. Устанавливают третий приемник. Охлаждают раствор в перегонной колбе до 140°C и, поддерживая эту температуру, вводят с той же скоростью,

что и при отгонке сурьмы, 50 мл смеси HCl и HBr (3 : 1). В полученном дистилляте, находящемся в третьем приемнике, определяют олово.

Продолжительность выделения мышьяка 40 мин., сурьмы 110 мин., олова 75 мин. [757].

Затруднения при отгонке олова возникают, если в дистилляционной колбе присутствует нерастворимый осадок. Наличие осадка вызывает толчки при перегонке и препятствует проведению отгонки при надлежащей температуре. При анализе цветных металлов осадок обычно представляет собой сульфат свинца или фосфат олова(IV). Существенное ослабление толчков может быть достигнуто введением в дистилляционную колбу 0,1—0,2 г хлопьевидного графита [111].

Перед отгонкой бромидов сурьмы и олова из раствора должен быть удален фтор, создающий помехи при дистилляции этих элементов [22].

Если содержание сурьмы в анализируемой пробе велико, то для ее отгонки требуется значительное время, при этом в дистиллят совместно с сурьмой попадает некоторое количество олова. В остатке остается основное количество олова. В этом случае дистиллят подвергают вторичной перегонке, присоединяют остаток к первому остатку после отгонки сурьмы. Из объединенных остатков отгоняют олово.

При определении олова, мышьяка и сурьмы в чугунах и сталях найдены оптимальные условия дистилляции сурьмы и олова (при навеске 2 г): сурьму отгоняют при 165°C, прибавив 160 мл конц. HCl, а олово — при 170°C, введя смесь 23 мл конц. HBr, 10 мл конц. HCl и 46 мл воды. Продолжительность дистилляции 75 мин. [936].

Если нет необходимости определять As и Sb, их можно отделить от олова совместно. Так, при определении олова в нержавеющей стали, отгонку As и Sb проводят при 150°C в токе CO₂ из раствора, содержащего H₂SO₄, H₃PO₄ и сульфат гидразина. В процессе отгонки добавляют по каплям конц. HCl. Затем отгоняют олово, вводя по каплям смесь 15 мл конц. HCl + 15 мл конц. HBr + 15 мл воды [1154].

Применяют отгонку SnBr₄ с парами HBr, генерируемыми в отдельном сосуде [1048а, 1144].

Отгонку олова в виде бромида используют при анализе различных объектов: руд, минералов [70, 1048а, 1061, 1311], продуктов с высоким содержанием вольфрама [568], молибденовых концентратов [174], сталей [796, 1048а, 1144, 1154, 1411], сплавов [282, 503, 548, 1048а], теллура (в. ч.) [206], алюминия [1062, 1064] и других объектов [829, 1031, 1183].

В работе [1518] имеется указание, что при отделении олова от мешающих элементов дистилляцией в виде SnBr₄ с последующим соосаждением с Al(OH)₃ получают заниженные результаты определения олова.

Отгонку олова в виде бромида используют для удаления олова при определении других элементов [498, 694], примесей в олове, так как после отгонки олова примеси концентрируются в остатке [335].

Меньшее распространение получил метод отгонки олова в виде хлорида. Обычно отгонку проводят после разложения анализируемого образца газообразным хлором. Так, при определении олова в объектах, содержащих платиновые металлы, для разложения проб применяют хлорирование с улавливанием образующихся летучих хлоридов Sn, Se, Te, As и Sb раствором HCl [308]. Аналогично определяют олово в оловянных шлаках. При анализе золота проводят вакуумную отгонку олова в виде SnCl_4 [1099].

Хорошие результаты получают при возгонке олова в виде SnJ_4 . Это соединение образуется при прокаливании SnO_2 и β -оловянной кислоты [769, 1238], а также руд, концентратов, почв, осадочных отложений, силикатных пород [572, 741, 1357, 1405] с NH_4J .

В ряде случаев при достаточно высоких концентрациях олова определение его может быть выполнено по потере веса остатка окислов после отгонки иодида олова [371].

Определение олова в бронзах путем отгонки его в виде SnJ_4 невозможно, если количество фосфора, содержащегося в анализируемом объекте, превышает допустимую погрешность анализа. При анализе сурьмяных бронз после переведения пробы в окислы последние прокаливают при 850°C , взвешивают, обрабатывают иодистым аммонием при 500°C и снова взвешивают. По потере веса определяют сумму $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$. Сурьму определяют отдельно иным методом, пересчитывают на Sb_2O_4 и вычитают из суммы летучих окислов, получают вес SnO_2 [711].

При анализе V_2O_5 , SiO_2 , Sb_2O_3 , MoO_3 , WO_3 и TiO_2 , содержащих 10^{-3} — 10^{-4} % примесей, для концентрирования олова и ряда других элементов, не образующих летучих фторидов (при 200 — 350°C), используют отгонку основного компонента в виде летучего фторида [580].

0,2—0,3 г анализируемой пробы помещают на фторопластовую или платиновую подложку во фторопластовую или платиновую трубку, нагреваемую в трубчатой печи до 200 — 350°C . В процессе нагревания через трубку в течение 0,5—5 час. пропускают ток HF, очищенного от кремния и механических примесей. При такой обработке концентрация олова (а также Al, Fe, Ca, Mg, Cu, Pb, Sr и других элементов) в остатке повышается приблизительно на порядок.

Метод зонной плавки позволяет сконцентрировать примесь олова при анализе висмута [272].

Высокий коэффициент обогащения олова (порядка 10^3 — 10^4) и полноту выделения (>95 %) получают при концентрировании олова (и ряда других примесей) при анализе цинка высокой чистоты с частичным растворением основы [1023].

На поверхность анализируемого образца наносят тонкий слой ртути и обрабатывают конц. HCl до получения небольшого остатка, в котором концентрируются примеси. Момент прекращения обработки образца HCl устанавливают визуально по форме остатка (растворение прекращают, как только остаток станет по форме похож на каплю чистой ртути). Ртуть (после отделения от раствора и промывки водой) и содержащиеся в ней примеси растворяют в 5 мл конц. HNO₃, H₂SO₄ или царской водки, раствор упаривают до 1 мл, разбавляют до 30 мл водой, вводят 5 мл конц. HCOOH и нагревают, при этом выделяется металлическая ртуть. Раствор декантируют, выпаривают и анализируют остаток.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Методы перевода олова в раствор [15, 111, 570]

При анализе природных объектов необходимо учитывать исключительно высокую стойкость касситерита по отношению к различным реагентам: ни кислоты (включая HF), ни сплавление с пиросульфатом калия не переводят касситерит в растворимое состояние. Станнин и другие сульфидные минералы олова разлагаются кислотами; растворяются в кислотах и коллоидные формы SnO_2 , встречающиеся в окисленных зонах сульфидных месторождений.

Для перевода касситерита в растворимое состояние применяют сплавление с Na_2O_2 , или $\text{Na}_2\text{O}_2 + 25\% \text{Na}_2\text{CO}_3$, со щелочами при добавке Na_2O_2 или металлических Na, K и Zn. Для этой же цели используют сплавление с бурой.

Для сплавления оловянной руды (не содержащей серы) с Na_2O_2 навеску 0,5—1,0 г сухой тщательно измельченной пробы помещают в никелевый или железный тигель (емкостью 50 мл), прибавляют 6—10 г Na_2O_2 , перемешивают, накрывают крышкой и осторожно нагревают до удаления влаги, затем осторожно повышают температуру до ~ 500 — 600°C . Осторожно перемешивают содержимое тигля и продолжают нагревание еще 3—5 мин. Затем охлаждают, растворяют плав в воде и подкисляют HCl.

Сплавлению со щелочными плавнями может предшествовать обработка пробы смесью HF + HNO_3 [20, 99].

Переведению в раствор может также предшествовать восстановление SnO_2 до металла нагреванием в токе водорода, аммиака, светильного газа или сплавление с KCN, с NaOH с добавкой древесного угля или Zn-пыли, после чего образовавшееся олово растворяют в HCl. Если анализируемая проба содержит сульфиды, навеску перед восстановлением необходимо обработать разбавленной HNO_3 , либо смешать с CaO и прокалить (до исчезновения запаха SO_2).

Восстановление касситерита прокаливанием в токе водорода или светильного газа не имеет преимуществ перед щелочным сплавлением. Наоборот, при этом значительно увеличивается продолжительность анализа. Кроме того, бывает затруднительно выяснить, полностью ли восстановлен касситерит [570].

Некоторые редко встречающиеся варианты разложения оловянных руд рассмотрены в работе [111]. Данные о переводе в раствор природных соединений олова приведены в разделе «Фазовый анализ».

В работе [738] сопоставлены методы сплавления геологических проб (пески, глины, гранодиориты, андезиты, диабазы) с Na_2O_2 , H_3BO_3 и NaF , H_3BO_3 и LiF и растворения пробы в смесях H_2SO_4 , HNO_3 и HF . Показано некоторое преимущество методов сплавления проб с H_3BO_3 и NaF или H_3BO_3 и LiF (для последующего полярографического определения олова).

Для быстрого количественного разложения касситерита используют цементацию олова на цинке в солянокислой среде [5]. Этот метод позволяет не только избежать операции сплавления, но и сочетать перевод олова в раствор с отделением его от пустой породы.

0,1—0,02 г пробы ($\text{Sn} > 10\%$) или ~ 1 г пробы ($\text{Sn} 1—10\%$) измельчают в тонкий порошок, смешивают с 4—5 г цинковой пыли и прибавляют при перемешивании 8—10 мл HCl (1 : 5) порциями по 1—2 мл. Через 5—6 мин. после прекращения обильного выделения водорода губчатую массу всплывшего сцементированного на цинке олова смывают с помощью 50—60 мл HCl (1 : 5) в колбу для титрования, выдерживают 30—40 мин., прибавляют 30—40 мл конц. HCl , закрывают содовым затвором, кипятят до полного растворения олова и по охлаждению титруют 0,02—0,05 *N* раствором J_2 . При определении малых количеств олова раствор перед титрованием фильтруют и довосстанавливают олово алюминием. Проведению анализа не мешают SiO_2 , сульфиды As , Bi и Mo .

Взаимодействие касситерита с NH_4J , приводящее к возгонке SnJ_4 , находит применение при разложении оловянных руд и концентратов [1004, 1357].

0,2 г тонкоизмельченной пробы (80%, 300 меш) перемешивают в пробирке из стекла пирекс с 2 г NH_4J и помещают в специальную печь, где нижняя часть пробирки нагревается при $475 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. По охлаждении растворяют возгон SnJ_4 в 30 мл H_2SO_4 (1 : 4) при нагревании [1357].

Анализ биологических материалов проводят после обработки их кислотами и последующего сплавления с пиросульфатом калия или натрия [897].

Анализ природных объектов

Ряд методов анализа руд, минералов, горных пород и других природных объектов рассмотрен в [15, 62, 63, 111, 570, 1393].

Несмотря на интенсивное развитие новых методов определения

олова, все еще часто для этой цели применяют метод иодометрического титрования, пригодный для анализа объектов с содержанием от $n \cdot 10^{-2} \%$ (и менее) до $\sim 100 \%$ Sn.

В присутствии ниобия результаты иодометрического определения олова получают завышенными вследствие частичного восстановления ниобия. Наличие в анализируемых касситеритах тантала приводит к занижению результатов анализа (часть олова сорбируется на осадке Ta_2O_5) [956].

При анализе образцов, содержащих Cu, As, W и некоторые другие элементы, мешающие иодометрическому определению олова, хорошие результаты могут быть получены при использовании методики, приведенной в работе [367].

Навеску, предварительно обожженную (в случае сульфидных руд), переносят с помощью капиллярной воронки в стеклянную трубку с шариком, смешивают с 3—4 г смеси Zп-пыли + NH_4Cl (1 : 2) и спекают при 400—600° С. Затем стеклянную трубку вместе со спеком разбивают в конической колбе, добавляют 70—80 мл HCl (1 : 2), 0,1—0,2 г $CoCl_2$ и кипятят 15—20 мин. Осадок (содержащий примеси) отфильтровывают, промывают 7—8 раз HCl (1 : 2). Фильтрат и промывные воды объединяют и добавляют 0,5—1 г порошкообразного алюминия, 20—25 мл конц. HCl , закрывают колбу пробкой с бикарбонатным затвором и кипятят до полного растворения олова. К охлажденному раствору добавляют 2—3 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют раствором J_2 . Ошибка метода от $\pm 10 \%$ (при содержании 0,01—0,02% Sn) до 0,5—0,7% (при 60—70% Sn).

Титриметрическое определение олова в оловянных рудах может быть выполнено с использованием в качестве титранта *какотелина* [474].

Определение олова в минеральном сырье фотометрическим методом с реагентом *фенилфлуороном* проводят после ионообменного выделения его [588].

0,2—1,0 г анализируемого вещества помещают в железный тигель, в который предварительно вносят 3 г Na_2O_2 . Добавляют еще 2 г Na_2O_2 и, осторожно вращая тигель, перемешивают его содержимое. Тигель помещают в муфель, нагретый до 600°С, выдерживают 20 мин., охлаждают, покрывают покровным стеклом и осторожно добавляют малыми порциями воду. Раствор из тигля переносят в стакан емкостью 250 мл, добавляют несколько капель воды и конц. HCl . Добавляют воду до объема 100 мл (если анализируемое вещество содержит до 70—80% SiO_2 , лучше разбавить водой до 150 мл, а при анализе вольфрамовых руд в щелочной раствор добавляют 3 г винной кислоты). Затем на каждые 100 мл объема для нейтрализации быстро добавляют 45 мл конц. HCl при энергичном перемешивании раствора. Если раствор мутный, то его нагревают, не доводя до кипения. Полученный раствор (2—2,5 N HCl) пропускают со скоростью 1,7 мл/мин через колонку с анионитом АВ-17 (размер зерен 0,1—0,2 мм), предварительно отделив окалину фильтрованием через стеклянную вату. Для удаления из анионита $Fe(III)$, $Sb(V)$, $Cu(II)$, Pb , Co , $W(VI)$ (в присутствии винной кислоты), Ge , $V(V)$, $Nb(V)$, Ta и (III) колонку промывают 150 мл 2 N HCl .

Десорбцию олова осуществляют промывкой колонки 150 мл H_2SO_4 (2 : 13), доводя конечный объем раствора до 250 мл водой. В элюат совместно с оловом попадают незначительные количества железа, не мешающие последующему определению олова, а также Zn, Cd, Hg и Bi, не взаимодействующие с фенилфлуороном. Аликвоту (5 или 10 мл) раствора переносят в мерную колбу емкостью 25 мл [при аликвотной части 5 мл добавляют 0,8 мл H_2SO_4 (1 : 1), в случае аликвоты 10 мл H_2SO_4 не добавляют], вводят 2,5 мл 0,5%-ного раствора желатина, тщательно перемешивают и прибавляют 5 мл 0,03%-ного раствора фенилфлуорона в этаноле, доводят объем до метки водой, тщательно перемешивают и через 1 час измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 500$ нм в кювете 10 мм. Калибровочный график строят по серии стандартных растворов, содержащих 5, 10, 15, 20 и 25 мкг Sn. Раствор сравнения проводят через все операции анализа.

Если анализируемая руда содержит примеси Mo, W и V, после растворения щелочного плава в полученный раствор вводят избыток NH_4Cl . При этом олово выпадает в осадок, а W, Mo и V остаются в растворе [423].

В песках, гранитах и концентратах олово определяют фотометрически с галлеином [1004].

0,1 г тонкоистертого образца помещают в пробирку из стекла пирекс (180×18 мм), добавляют 0,5 г NH_4J , перемешивают и нагревают дно пробирки до тех пор, пока J_2 не перестанет выделяться, а остаток в пробирке не раскалится до темно-красного цвета. После охлаждения выщелачивают остаток 10 мл 1N HCl на кипящей водяной бане в течение 30 мин., затем охлаждают и доводят объем до 10 мл, центрифугируют. Отбирают 5 мл раствора, содержащего ~1—20 мкг Sn, в мерную колбу емкостью 25 мл. Приливают ~20 мл буферного раствора (45 г $CH_2ClCOOH$, 75 мл хлорацетата натрия и 20 г $NH_2OH \cdot HCl$ в 1 л воды). Для обесцвечивания раствора мерную колбу помещают в кипящую водяную баню на 1 мин., затем охлаждают, приливают 0,5 мл 0,1%-ного спиртового раствора галлеина в этаноле, перемешивают и через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 605$ нм. Анализ не мешают Ti, Nb, Ce, Th и Zr.

Аналогичный метод предложен для определения олова в почвах и осадочных отложениях в полевых условиях [1405].

1 г пробы смешивают с 1 г NH_4J , смесь помещают в пробирку из пирекса, дно которой нагревают до покраснения, сохраняя верхнюю часть по возможности холодной. Затем охлаждают и прибавляют 5 мл 1N HCl и кипятят. После отстаивания осадка 1 мл прозрачного раствора разбавляют до 5 мл хлорацетатным буферным раствором (см. предыдущую методику), нагревают до обесцвечивания раствора, охлаждают, прибавляют 0,1 мл 0,05%-ного раствора галлеина в 50%-ном этаноле, перемешивают и через 10 мин. сравнивают окраску раствора со шкалой стандартов. В некоторых случаях используют такой же раствор галлеина, содержащий 0,0075% метиленового голубого.

Образование тройного комплекса олова с пирокатехиновым фиолетовым и бромидом цетилтриметиламмония используют при определении содержания олова в морской воде (0,6—2 мкг/мл) [1076].

К 500 мл анализируемой воды прибавляют 250 мл 6 М HCl и раствор пропускают через колонку (100×11 мм) с анионитом дауэкс-1Х8 (100—200 меш). Олово элюируют 100 мл 2 М HNO₃, к элюату добавляют 1,5 мл 1 М H₂SO₄, упаривают досуха на водяной бане и остаток растворяют в 20 мл 0,4 М HCl. Полученный раствор пропускают через малую колонку (60×10 мм), содержащую анионит дауэкс-1Х8, промывают колонку 200 мл 0,4 М HCl и элюируют олово 50 мл 2 М HNO₃. К элюату добавляют 0,75 мл 1 М H₂SO₄ и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5—7 мл воды, раствор переносят в мерную колбу емкостью 10 мл, содержащую 1 мл 3·10⁻⁴ М раствора пирокатехинового фиолетового и 1 мл 3·10⁻⁴ М раствора бромиды цетилтриметиламмония, устанавливают рН 1,6 прибавлением 1 М раствора CH₃COONa и доводят до метки водой. Оптическую плотность раствора измеряют через 15 мин. на спектрофотометре при 662 нм в кювете 5 см.

Определение малых содержаний (до 0,0002 %) олова в горных породах и рудах осуществляют экстракционно-фотометрическим методом с *бутилродамином* С [627].

0,5 г пробы помещают в платиновый тигель и обрабатывают HF в течение 1,5—2 час., затем прибавляют 2—4 мл конц. H₂SO₄ и выпаривают досуха. Остаток сплавляют с 2 г смеси Na₂CO₃ и Na₂B₄O₇ (2 : 1) при 850—900°C (при содержании олова в пробе, превышающем 0,01% проводят сплавление с Na₂O₂), плав растворяют в смеси 15—20 мл конц. HCl и 20—30 мл воды. Раствор нагревают, осаждают гидроокиси металлов избытком конц. NH₄OH, осадок отфильтровывают и растворяют в смеси 20—30 мл воды и 20 мл конц. HCl. К раствору прибавляют 10 мл 15%-ного раствора комплексона III и 0,5 мл раствора соли бериллия (10 мг Ве/мл), снова осаждают гидроокиси металлов конц. NH₄OH. Затем через 1,5—2 часа холодный раствор фильтруют, осадок промывают холодным разбавленным раствором NH₄OH и растворяют в 10 мл горячей 11,5 N H₂SO₄. Затем раствор разбавляют 11,5 N H₂SO₄ до определенного объема. 10 мл полученного раствора, содержащего 1—10 мкг Sn, переносят в пробирку, прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора *бутилродамина* С, перемешивают, вводят 10 мл бензола и 0,3 мл 4%-ного раствора купферона, встряхивают 2—3 раза, затем прибавляют 0,4 мл 2,5%-ного (по титану) раствора TiCl₃ и встряхивают 3 мин. Через 5—10 мин. отбирают 7 мл экстракта, разбавляют ацетоном до 10 мл и измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре СФ-4 при 560 нм в кювете 2 см или на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 5. Если в анализируемой пробе содержание теллура превышает содержание олова более, чем в 10 раз, проводят дополнительное отделение олова от теллура экстракцией купфероната олова *бутилацетатом*. Мешающие определению олова с *бутилродамином* С элементы Ga, Sb, Cu, Hg, Pt, In, Tl и Fe отделяются при сосаждении олова с Be(OH)₂ в присутствии комплексона III.

При определении 0,001—0,5 % Sn в рудах и концентратах фотометрическим методом с *кверцетином* его отделяют от мешающих элементов сосаждением с MnO₂ [93].

Навеску 0,2—2 г помещают в платиновый тигель и обрабатывают смесью 20—25 мл HF и 10 мл H₂SO₄ (1 : 1), дважды выпаривают до появления паров H₂SO₄, остаток растворяют в 100 мл воды и осаждают олово вместе с гидроксидами металлов NH₄OH при нагревании. Осадок отфильтровывают, промывают 5%-ным раствором NH₄NO₃ и прокаливают при 500—600°C, затем сплавляют в железном тигле с 5 г NaOH и 0,5 г Na₂O₂ и выщелачивают плав горячей водой. По охлаждении раствор нейтрализуют H₂SO₄ (1 : 1) по конго, вводят избыток 3—5 капель кислоты и фильтруют. К фильтрату прибавляют 2 мл 10%-ного раствора MnSO₄ и 1 мл 4%-ного раствора KMnO₄, кипятят 10—15 мин., отфильтровывают осадок и промывают его горячей водой, подкисленной H₂SO₄. Фильтр с осадком переносят в стакан, нагревают с 10 мл HCl (1 : 1), фильтруют, промывают остаток на фильтре горячей водой и фильтрат разбавляют до 25 мл водой. 1—5 мл полученного раствора нейтрализуют NH₄OH, прибавляют 1 мл 5 N H₂SO₄, 2 мл насыщенного раствора тиомочевин [для восстановления Fe(III)], через 15—20 мин. вводят 10 мл метанола (или этанола) и 2 мл 0,1%-ного раствора кварцетина в спирте, разбавляют водой до 25 мл и через 15 мин. фотометрируют на фотоколориметре (синий светофильтр) в кювете 1 или 2 см. Средняя ошибка определения 10—15%.

Флуориметрическое определение олова в минеральном сырье проводят по методике, предложенной в работе [629].

0,1—0,5 г пробы при нагревании разлагают в смеси, содержащей 20—25 мл конц. H₂SO₄ и 10 мл HF (1 : 1), упаривают досуха и прокаливают. Осадок сплавляют со смесью Na₂CO₃ + Na₂B₄O₇, выщелачивают 30—40 мл H₂SO₄ (1 : 10) и ею же доводят до 50 или 100 мл. В мерную колбу емкостью 50 мл помещают аликвоту, содержащую 0,05—5 мкг Sn, приливают 30 мл H₂SO₄ (1 : 1), 4 мл 1%-ного раствора KJ и воды до метки. Раствор переносят в делительную воронку, вводят 10 мл бензола и экстрагируют сурьму в продолжение минуты. Отделяют водную фазу. К водному раствору приливают 4 мл 10%-ного раствора KJ, 10 мл бензола и встряхивают в течение 1 мин. (извлекают олово). Олово реэкстрагируют 10 мл 0,05 N HCl. К реэкстракту приливают 1 мл 0,05%-ного раствора морина и флуориметрируют. Если растворы содержат более 5 мкг Sn, анализ завершают спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность раствора при 420 нм. При анализе по данной методике проб с содержанием 0,001—0,01; 0,01—0,1 и 0,1—1% Sn коэффициент вариации не превышает 30, 15 и 5% соответственно.

Применение полярографического метода в ряде случаев позволяет значительно упростить и ускорить анализ различных природных объектов.

При определении олова в железных рудах поступают следующим образом.

1 г пробы сплавляют с 6 г Na₂O₂, плав растворяют в 20 мл горячей воды и разбавляют до 100 мл. 25 мл полученного раствора упаривают до ~7—8 мл, вводят 7 мл конц. HCl, 5 мл H₂SO₄ (1 : 1), 5 мл 25%-ного раствора BaCl₂, разбавляют водой до 25 мл и полярографируют. Продолжительность определения ~50 мин. [528].

Несколько более трудоемкий, но более чувствительный метод определения олова в минералах железа предусматривает следующие операции [1228].

2 г измельченной пробы нагревают 2 мин. с 8 г Na_2O_2 в железном тигле до 500—600°C, плав обрабатывают 100 мл воды, кипятят, охлаждают, разбавляют водой до 500 мл и фильтруют. 250 мл фильтрата подкисляют HCl (1 : 1), вводят 2—3 г NH_4Cl , нагревают до кипения, прибавляют 3 капли раствора метилового красного и раствор NH_4OH до щелочной реакции, кипятят 2 мин. и фильтруют. Осадок промывают 3 раза 2%-ным раствором NH_4Cl до нейтральной реакции, растворяют в HCl (27 мл конц. HCl и 20 мл воды), разбавляют водой до 50 мл, пропускают 10 мин. N_2 и измеряют высоту волны олова при $-0,52 \text{ в}$. Определяемый минимум 20 мкг Sn . Продолжительность анализа ~ 2 часа.

Высокая чувствительность определения олова (до $n \cdot 10^{-4} \%$) в силикатах и железных рудах может быть обеспечена при использовании полярографов переменного тока, чувствительность которых по отношению к олову на порядок и более превышает чувствительность полярографов постоянного тока.

0,1—0,5 г образца помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 2 мл конц. H_2SO_4 и 10 мл 40%-ной HF и нагревают. По достижении полного растворения раствор нагревают до выделения паров H_2SO_4 (при наличии в пробе касситерита может потребоваться дополнительное щелочное плавление). Полученный раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл с помощью 50 мл раствора, содержащего 2,5 М HCl + 0,7 М винной кислоты. Затем добавляют аскорбиновую кислоту (при высоком содержании железа добавляют трижды по 0,15 г аскорбиновой кислоты через 20—30 мин. до полного обесцвечивания раствора). Раствор в колбе доводят до метки водой, перемешивают и полярографируют, используя метод добавок. Получают результат, соответствующий содержанию суммы $\text{Sn} + \text{Pb}$. Содержание свинца устанавливают из отдельной навески полярографически на фоне 1 М HBr + 1,4 М H_3PO_4 . На этом фоне определению свинца не мешают Sn и Fe . Олово определяют по разности. При большом содержании свинца проводят ионообменное разделение Pb и Sn . Анализируемый раствор (3 N HCl) пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10П в Cl -форме. Элементы Cu , Fe , V и Ni проходят в фильтрат, а Pb и Sn сорбируются анионитом. Затем олово десорбируют 0,5 N HCl , а свинец — 0,02 N HCl . Определение заканчивают полярографически [97].

В касситеритовых рудах, содержащих 0,01—3,5% Sn , концентрацию его устанавливают методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии.

0,2 г пробы (при содержании 0,5—3,5% Sn) или 0,5 г (при концентрации 0,01—0,5% Sn), измельчают до величины зерен 300 меш, смешивают с 0,5 г NH_4J и нагревают в трубке из стекла пирекс в течение 5 мин. при 500°C. Возгон растворяют в 10 мл HCl (1 : 4) при нагревании и встряхивают. Полученный раствор разбавляют до 50 (или 25) мл HCl (1 : 4) и анализируют в

пламени смеси водорода с воздухом, используя в качестве источника просвечивающего излучения лампу с полым Sn-катодом (поглощение света измеряют при 286,3 нм). Стандартное отклонение 2—5%. Определению олова не мешают 6 мг/мл Fe и 2 мг/мл Al, As, Be, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, V и Zn [977].

При использовании атомно-абсорбционного метода определения олова, с разложением пробы обработкой NH_4J и возгонкой SnJ_4 необходимо учитывать, что присутствие NH_4J в анализируемом растворе вызывает сильный эффект «памяти», выражающийся в поглощении света пламенем после прекращения распыления раствора. В этом случае перед выполнением следующего анализа необходимо тщательно промывать распылитель водой до тех пор, пока оптическая плотность пламени не будет равной нулю [741].

В пробе геологического материала весом до 3 г определяют до $2 \cdot 10^{-4} \% \text{Sn}$ с воспроизводимостью 5,5% при использовании метода атомно-абсорбционной спектрофотометрии по следующей методике [1188].

2—3 г анализируемого материала сплавляют в железном тигле с Na_2O_2 (10—15 г), выщелачивают плав 150 мл воды, вводят в раствор 1 г Na_2O_2 , кипятят и разбавляют до 250 мл. Осадок, содержащий сурьму и часть свинца, отфильтровывают. 50—100 мл фильтрата нейтрализуют HCl (1 : 1) и прибавляют 20 мл избытка этой же кислоты. Далее прибавляют 10 мл 10%-ного раствора $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 1 мл 2%-ного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл 0,2%-ного раствора PbCl_2 (если анализируемая проба не содержит свинца). Полученный раствор разбавляют до ~200 мл водой и проводят электролиз с сетчатыми платиновыми электродами при напряжении 1,2—2 в, токе 0,7—1 а и 60—80°C в течение 20—25 мин. Осадок с катода растворяют в конц. HCl, раствор разбавляют до 50 мл водой и вводят его в пламя смеси водорода с воздухом. Измеряют поглощение света при 224,6 нм отходящими от пламени газами в обогреваемом кварцевом адаптере (длина 45 см, внутренний диаметр 13 мм). В этих условиях сильное гасящее действие на поглощение олова оказывают Mo(VI), Ni и Cr. Все катионы элементов при содержании их более 1 мг/мл вызывают фоновое поглощение в области аналитической линии Sn, соответствующее оптической плотности 0,01—0,02. Элементы Na, Ca и Al дают большее фоновое поглощение, HCl увеличивает поглощение (только в адаптере), а HNO_3 и, особенно, H_2SO_4 подавляют поглощение олова.

Содержание $(1-10) \cdot 10^{-4} \% \text{Sn}$ в навеске 0,1—0,2 г горных пород определяют нейтронно-активационным методом с применением радиохимического выделения олова, продолжительность которого 1,5 часа [1349].

Навеску (0,1—0,2 г) порошкообразной пробы и стандарт (0,09 мг Sn) запаивают в полиэтиленовые пакетики, облучают 1 час в канале ядерного реактора с нейтронным потоком 10^{13} нейтрон/см²·сек и выдерживают 15 мин. после облучения. В никелевый тигель вносят 20 мг носителя Sn и радиоактивный индикатор ^{113}Sn , а затем в тигель помещают облученную пробу в пакетике и сплавляют с 2,5 г NaOH, 5 г Na_2O_2 и 3 г смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3 (1 : 1) в

течение 5 мин. на горелке Бунзена. Плав растворяют в небольшом количестве горячей воды, раствор нейтрализуют конц. HCl , устанавливают кислотность 1 N (по HCl) и прибавляют 3 мл конц. H_2SO_4 . Экстрагируют олово в течение 5 мин. 2 раза по 20 мл 0,5 M раствором 2-теноилтрифторацетона в метилизобутилкетоне, предварительно приведенным в равновесие с 1 N HCl . Экстракты объединяют, промывают 3 раза по 30 мл раствором, содержащим 1,2 N H_2SO_4 , 2 M NH_4Cl и 1% H_2O_2 . Реэкстрагируют олово в течение 5 мин. 1 M раствором винной кислоты (5 мл). В реэкстракте измеряют активность ^{123}Sn по γ -пику 160 кэВ при помощи 800-канального сцинтилляционного γ -спектрометра с кристаллом NaJ(Tl) размером 7,6 \times 7,6 см . Для определения химического выхода олова (45—50%) реэкстракт выдерживают 1 сутки и измеряют активность индикатора ^{113}Sn по γ -линии дочернего $^{113\text{m}}\text{In}$ при 391 кэВ .

АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ

Переведение в раствор олова, содержащегося в технических объектах, осуществляют различными способами в зависимости от природы анализируемого объекта и состояния содержащегося в нем олова.

Стали и сплавы на основе железа

Определение олова в сталях и других сплавах на основе железа обычно проводят после кислотного разложения навески. В работе [351] было установлено, что применение HCl и H_2SO_4 (вместо HNO_3) для кислотного разложения приводит к частичным потерям олова за счет его улетучивания. При этом применение H_2SO_4 вызывает большие потери, чем HCl , возрастающие с увеличением времени обработки образца. Поэтому для переведения в раствор чугунов и низколегированных хромовых сталей, пассивирующихся при растворении в одной HNO_3 , употребляют смесь H_2SO_4 с HNO_3 . Нерастворимые в HNO_3 высоколегированные хромовые стали растворяют в разбавленной царской водке. Это сокращает время растворения и уменьшает потери олова (по сравнению с растворением в одной HCl).

При титриметрическом определении олова в железе и стали анализ проводят следующим образом.

Навеску образца разлагают смесью HNO_3 и HClO_4 и упаривают раствор до выделения дыма HClO_4 . Осадок, содержащий SiO_2 и WO_3 , отфильтровывают, к фильтрату прибавляют избыток раствора комплексона III (для маскирования железа и других катионов) и раствор BeSO_4 . Затем вводят NH_4OH до pH 8—9 и осаждают гидроксиды олова и бериллия, отделяя олово от мешающих элементов. Осадок отфильтровывают, промывают раствором NH_4OH (1 : 50), содержащим комплексон III, растворяют в H_2SO_4 (1 : 5) и полученный раствор нагревают с KClO_3 до выделения белого дыма (для разрушения примесей комплексона III и избытка KClO_3). Остаток растворяют в воде, прибавляют аскорбиновую кислоту [для восстановления оставшихся следовых количеств Fe(III)], стандартный раствор комплексона III (в небольшом избытке

по отношению к олову) и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ до pH 2—3, после чего титруют избыток комплексона III стандартным раствором соли тория в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора [92].

При анализе чугуна соосаждению олова с $\text{Be}(\text{OH})_2$ может предшествовать соосаждение его с MnO_2 , а для обратного титрования избытка комплексона III при pH 2 используют раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ [14].

Быстрый метод определения олова в стали предусматривает разложение навески азотной кислотой, соосаждение его с двуокисью марганца, восстановление олова гипофосфитом натрия в присутствии HgCl_2 и иодометрическое титрование. Элементы Cu, Cr, Ti, Mo и W (при содержании последних трех в навеске до 12,5 мг) определению не мешают; влияние ванадия устраняют переосаждением с MnO_2 ; восстановленный мышьяк отделяют фильтрованием. Определение может быть выполнено за ~0,5 часа [198].

Титриметрическое определение олова в ферровольфраме основано на растворении пробы в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, осаждении олова в виде сульфида, восстановлении цинком и броматометрическом титровании. При наличии больших количеств молибдена проводят дополнительную операцию отделения олова соосаждением с $\text{Al}(\text{OH})_3$ [701].

Броматометрическое определение олова применяют также при анализе ферромолибдена [701a]. В этом случае сплавляют навеску с содой с добавкой Na_2O_2 , плав выщелачивают водой, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl , соосаждают олово с $\text{Al}(\text{OH})_3$, переосаждают, растворяют осадок в HCl , восстанавливают олово цинком и титруют раствором бромата калия в присутствии крахмала и КJ.

При анализе сталей, содержащих молибден и ванадий, для отделения олова используют хроматографию с обращенной фазой. Выделенное олово определяют обратным комплексонометрическим титрованием раствором соли тория при pH 2,5 в присутствии ксиленолового оранжевого [910].

Для анализа нелегированных сталей и чугунов при иодатометрическом определении олова образец растворяют в HCl , окисляют H_2O_2 , восстанавливают олово порошкообразным железом и титруют потенциометрически раствором KJO_3 . Анализ Cr—Ni-сталей проводят аналогично, используя никель в качестве восстановителя олова. При анализе Cr—Mo—W-сталей олово предварительно отделяют дистилляцией в виде SnBr_4 [1144].

Фотометрические методы определения олова в железе, сталях, чугуне и сплавах на основе железа используют весьма широко.

Один из вариантов такого определения предусматривает отделение олова осаждением сероводородом в кислой среде, экстракцию раствором диэтилдитиокарбамината диэтиламмония в хлороформе с последующим экстракционно-фотометрическим определением олова с *фенилфлуороном* (экстрагент — метилизобутилкетон) [1130]. Значительное упрощение этого метода достигнуто при использо-

вании предварительной экстракции олова в виде SnJ_4 . Этот метод применяют для анализа легированных сталей, за исключением сталей, содержащих значительные количества вольфрама [1131]. Молибден отделяется при экстракции SnJ_4 бензолом лишь частично и для его полного отделения требуется применение иных методов [1114]. Хорошие результаты могут быть получены при ионообменном выделении олова с последующим его определением с фенолфлуороном [306]. При анализе ферровольфрама олово сначала отделяют соосаждением с $\text{Be}(\text{OH})_2$ в присутствии комплексона III, а затем экстрагируют SnJ_4 бензолом, реэкстрагируют 0,8 N H_2SO_4 и заканчивают анализ фотометрическим определением с фенолфлуороном [645]. В случае ферромolibдена олово соосаждают с метасурьмяной кислотой HSbO_3 [487].

В высоколегированных сталях 0,0005—0,025 % Sn определяют экстракционно-фотометрическим методом с *кверцетином* [после отделения от больших количеств Cu, Co, Cr, Fe, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, W, V, Zr и других элементов соосаждением с $\text{Be}(\text{OH})_2$ в присутствии комплексона III, и последующей экстракции иодида олова(IV) бензолом из сернокислого раствора, содержащего винную кислоту] [1336].

Для определения $\leq 10^{-3}$ % Sn в чугуне и сталях удаляют железо экстракцией 2,5 M раствором трибутилфосфата в бензоле из 10,5N HCl, после чего извлекают SnJ_4 и заканчивают определение фотометрически с *гематерином* [1404].

Кроме указанных выше реагентов при фотометрическом определении олова в железе, стали и чугуне используют *пирокатехиновый фиолетовый* [534, 642], *3'-пиридилфлуорон* [675a], *стильбазо* [481], *какотелин* [946a], *пирролидиндитиокарбаминат натрия* [1084], *ализариновый синий* [986a, 990], *салицилиденамино-2-тиофенол* [356].

Метод полярографического определения олова менее чувствителен к помехам со стороны примесей, содержащихся в железе, стали, чугуне и ряде ферросплавов, чем многие фотометрические методы. Поэтому в ряде случаев возможно полярографическое определение олова без предварительного его отделения [641, 896, 1051, 1234]. Если же отделение бывает необходимо, то его обычно удается провести простыми способами.

Если анализируемый объект содержит свинец в количествах, значительно более низких, чем олово, возможно прямое полярографическое определение олова на сернистом фоне [1051].

Навеску стали (0,5 г) растворяют при нагревании в 10 мл 6 N HCl, охлаждают и разбавляют 4,5 N HCl до 50 мл. В полученном растворе определяют концентрацию олова после введения желатина и удаления кислорода пропусканием в течение 2—3 мин. водорода. Использование полярографа переменного тока позволяет повысить чувствительность анализа (по сравнению с постоянноточковым полярографическим методом) и уменьшить помехи со стороны элементов с близкими потенциалами полуволн.

При одновременном присутствии в стали свинца и олова анализ проводят в две стадии: сначала измеряют высоту суммарной волны $Pb+Sn(II)$ в лимоннокислом растворе с pH 0,3—0,8 (при $E_{1/2} = -0,48$ в относительно насыщенного каломельного электрода), а затем окисляют олово до четырехвалентного состояния (раствором иода) и полярографируют только свинец. Олово определяют по разности [1234].

Если нет необходимости определять свинец, его предварительно (перед определением олова) отделяют в виде сульфата свинца соосаждением с сульфатом бария [528, 641].

Навеску 0,5 г железа или стали растворяют при нагревании в 15 мл HCl (1 : 1), охлаждают, прибавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1), 2 мл 25%-ного раствора $BaCl_2$, разбавляют до 25 мл водой и полярографируют после пропускания N_2 . Продолжительность анализа ~15 мин. [528].

Проведено [390] сравнение возможностей фотометрического (с реагентом фенолфлуороном), спектрального (ДФС-13) и различных вариантов полярографического определения олова в сплавах на железо-никелевой основе после отгонки (кроме спектрального определения). Минимальная концентрация олова, обнаруживаемая этими методами, такова: фотометрический $2 \cdot 10^{-4}$, спектральный $1 \cdot 10^{-3}$, полярографический (полярограф постоянного тока ПЭ-312) $1 \cdot 10^{-3}$, осциллографический полярограф (ОП-2) $2 \cdot 10^{-4}$ и вектор-полярограф $5 \cdot 10^{-6}$ %. Кроме того, если полярографическому определению олова на электронном и осциллографическом полярографе мешает молибден, частично попадающий в анализируемый раствор в процессе отгонки олова, то при применении переменного тока вектор-полярограф (вектор-полярограф) это влияние оказывается несущественным, так как сигнал для молибдена в тысячу раз слабее сигнала для равной концентрации олова. Интересной особенностью определения олова на вектор-полярографе при концентрациях, близких к минимальным, является легкая возможность устранения помех со стороны следов свинца, попадающего в анализируемый раствор в ходе анализа из посуды и т. п. Для этого достаточно ввести в раствор желатин, в присутствии которого процесс восстановления свинца перестает быть обратимым.

Дистилляционное отделение олова при анализе сталей и сплавов на основе железа с последующим полярографическим определением олова используют также в работах [1048а, 1144, 1180]. Из дистиллята олово соосаждают с $Al(OH)_3$ [1144].

Соосаждение олова с $Be(OH)_2$ в присутствии комплексона III [131, 523, 524] или с MnO_2 [747, 946, 1017, 1048а, 1159, 1353] обычно бывает достаточно для отделения олова от элементов, затрудняющих его полярографическое определение в железе и ферросплавах. Иногда для полярографического определения олова его предварительно соосаждают в виде сульфида с сульфидами меди [641] или молибдена [818]. В последнем случае перед полярографиро-

ванием проводят отделение олова от молибдена соосаждением олова с $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В сталях и чугунах 0,001—0,25% Sn определяют методом **атомно-абсорбционной спектрофотометрии** после экстракционного отделения олова.

1 г образца растворяют в 12 мл конц. HCl и 3 мл конц. HNO_3 , добавляют 5 мл конц. HCl и нагревают. Далее прибавляют 2 мл HCOOH , нагревают до прекращения выделения NO_2 и выпаривают до влажных солей, которые затем растворяют в 25 мл раствора, содержащего 40 г аскорбиновой кислоты в 250 мл 0,5 М HCl. Полученный раствор разбавляют до ~50 мл 0,5 М HCl, переносят в делительную воронку, прибавляют 2,4 г KSCN, встряхивают до растворения соли и экстрагируют олово 50 мл метилизобутилкетона в течение 15 сек. Для промывки экстракта используют 50 мл раствора, содержащего 40 г аскорбиновой кислоты и 24 г KSCN в 500 мл 0,5 М HCl. Продолжительность промывки 2 мин. Промытый экстракт упаривают до 7 мл, разбавляют метилизобутилкетонам до 10 мл и анализируют, используя пламя смеси C_2H_2 с N_2O по аналитической линии Sn 224,6 нм. На атомное поглощение олова не влияют экстрагирующиеся совместно с ним Sb, Co, Cu, Mo, Ti, V и Zn [974].

Аналогичная методика определения олова в чугуне (а также алюминиевых сплавах и цинковых формах для литья) предусматривает экстракцию олова метилизобутилкетонам из раствора, содержащего 3,5 М HCl и 3,5 М H_2SO_4 [271]. При анализе ферросилиция олово определяют без отделения после растворения навески в смеси HF и HNO_3 [1110]. По определению малых количеств элементов (включая олово) в железе и стали атомно-абсорбционным методом имеется обзор [881].

Медь и ее сплавы

Раздельное последовательное **электрогравиметрическое** определение Cu, Sn и Zn в бронзе может быть выполнено по следующей методике.

0,5 г бронзы растворяют в H_2SO_4 при нагревании, раствор разбавляют водой до 100 мл и проводят электролиз с использованием платинового катода при 40°C и напряжении 2,0—2,2 в (осаждают медь). После отделения меди к раствору, содержащему Zn и Sn, прибавляют 1,0 г оксалата натрия и 0,5 г $\text{H}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Добавляют NH_4OH до pH 1,5 и выделяют олово при 60—80°C и напряжении 3,2 в. После отделения олова проводят определение цинка. Определение всех трех металлов может быть выполнено за 5—6 час.

При **комплексонометрическом** определении олова в сплавах на основе меди последнюю маскируют тиомочевинной, что позволяет проводить анализ без предварительного разделения олова и меди.

0,25 г образца растворяют в 3 мл конц. HCl в присутствии 5—10 капель 30%-ной H_2O_2 , прибавляют 0,01 М раствор комплексона III в избытке (на 10 мг Sn — 8,5 мл 0,01 М раствора комплексона III) и 20 мл насыщенного

раствора тиомочевины, прибавляют 2—5 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (до pH 2) и 3 капли 0,2%-ного водного раствора ксиленолового оранжевого и оттитровывают избыток комплексона III 0,01 M раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ до перехода окраски раствора из желтой в красную. Определению мешают Zr, Bi, Th, SO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Влияние Fe (III) устраняют введением в титруемый раствор аскорбиновой кислоты [1066].

Использование при комплексометрическом титровании раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ позволяет проводить анализ из серноокислых растворов. Так, при определении олова в кремнемедных сплавах поступают следующим образом [424].

Навеску образца (0,2—0,3 г) обрабатывают 10 мл HF, затем осторожно по каплям прибавляют HNO_3 (1 : 1) до полного растворения пробы и 3 мл H_2SO_4 . Раствор осторожно нагревают на песчаной бане до появления густых паров SO_3 , охлаждают и количественно переносят в колбу для титрования с помощью 20—25 мл 0,01 M комплексона III. Стенки колбы смывают ~25 мл воды, приливают 2,5 мл насыщенного раствора тиомочевины, 3 мл 4%-ной аскорбиновой кислоты и 9 г гликокола при сильном перемешивании. Стенки колбы вновь обмывают водой так, чтобы общий объем раствора составлял ~150 мл. Прибавляют 4 капли 0,5%-ного водного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,01 M раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ до изменения окраски раствора от желтой до не исчезающей розовой.

Амперометрическое определение олова в меди и бронзе титрованием раствором метиленовой сини проводят после отделения олова от меди соосаждением первого с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из аммиачного раствора. Перед титрованием олово восстанавливают до двухвалентного состояния свинцом или цинком [302].

Высокая точность определения олова в латуни может быть получена при использовании метода кулонометрии при контролируемом потенциале после отделения олова в виде β -оловянной кислоты [1509]. Применяя эту методику, следует, однако, учитывать, что повышенное содержание железа в латуни затрудняет осаждение β -оловянной кислоты (см. раздел «Гравиметрические методы»).

Другие металлы и сплавы

В магниевых сплавах часто отсутствуют компоненты, препятствующие гравиметрическому определению олова после осаждения β -оловянной кислоты. Для анализа таких сплавов навеску растворяют в азотной кислоте, отфильтровывают осадок β -оловянной кислоты, промывают его 5%-ной HNO_3 , прокаливают и взвешивают в виде SnO_2 [81].

Чаще при анализе металлов и сплавов используют различные варианты титриметрических методов.

В тройных сплавах Sn, Pb и Sb определяют за 2,5 часа иодометрическим методом с использованием трех навесок. Первую навеску растворяют в 4 N HCl. При этом в раствор переходят только олово и свинец, сурьму отфильтро-

ываают, промывают водой и растворяют в стандартном растворе иода с добавлением конц. HCl до ее концентрации 4 моль/л. При этом сурьма растворяется, переходя в Sb(III). Избыток иода оттитровывают раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, определяя при этом содержание сурьмы в анализируемой пробе. Вторую навеску растворяют в 4 N HCl, затем, не отделяя осадок сурьмы, прибавляют избыток титрованного раствора иода, окисляющего Sn(II) до Sn(IV) и металлическую сурьму — до Sb(III). Оттитровывают избыток иода тиосульфатом натрия и находят сумму Sn + Sb. Третью навеску растворяют в избытке стандартного раствора иода в 4 N HCl, оттитровывают избыток иода тиосульфатом натрия и находят сумму Sn + Pb + Sb. Ошибка определения всех трех металлов <1% [690].

В бинарном сплаве Nb—Sn определяют олово после растворения навески, содержащей 5—30 мг Sn, в смеси HF + HNO₃, упаривают с H₂SO₄, вводят HCl и HBF₄, восстанавливают железом в присутствии гранулированной сурьмы в атмосфере CO₂, охлаждают до 10—15°C и титруют 0,01 N раствором иодата иодида в присутствии крахмала [601].

Ряд методик титриметрического определения олова в различных объектах приведен в разделе «Титриметрические методы».

В циркалое олово определяют **кулонометрическим титрованием** электрогенерированным иодом [783].

0,1 г сплава растворяют в 6 N HCl, к которой добавляют немного HF, раствор переносят в редуктор, заполненный сурьмой, и восстанавливают олово, нагревая редуктор до температуры кипения раствора. Редуктор соединяют с ячейкой для кулонометрического титрования, из которой воздух предварительно вытесняют током CO₂. При определении олова применяют раствор инертного электролита, содержащий 50 мл 6 N HCl и 5 мл 1 N KJ (анодная камера) и 6 N HCl (катодная камера). Восстановленный анализируемый раствор переводят в ячейку, промывают редуктор сначала 6 N, а затем 8 N HCl, присоединяют промывные растворы к анализируемому, и проводят кулонометрическое титрование, генерируя иод на платиновом электроде.

Содержание олова в никеле высокой чистоты **фотометрическим методом с фенилфлуороном** устанавливают после экстракционного выделения олова.

1 г металлического никеля (при содержании 0,001—0,005% Sn) растворяют в HNO₃, раствор выпаривают до влажных солей, нагревают на песчаной бане и остаток растворяют в HCl (1 : 1). Охлажденный раствор встряхивают 2 раза по 5 мин. с 25 мл 10%-ного раствора N-лаурилтриалкилметиламина (амберлит LA-2) в ксилоле, экстракты объединяют, промывают HCl (1 : 1) и затем олово реэкстрагируют 0,5 N HNO₃. Резекстракт промывают ксилолом, к водной фазе прибавляют H₂SO₄ и выпаривают досуха. После разрушения следов органических веществ смесью H₂SO₄ и H₂O₂ остаток растворяют в 2 N H₂SO₄, раствор нейтрализуют NH₄OH до pH 5, приливают 1 мл 1%-ного раствора гуммиарабика, 1 мл 10%-ной винной кислоты, 1,6 мл H₂SO₄ (1 : 1), 10 мл раствора фенилфлуорона в метаноле (50 мг реагента и 1 мл конц. HCl в 500 мл метанола), разбавляют водой до 50 мл и через 30 мин. измеряют оптическую плот-

ность раствора при 530 нм. Раствор сравнения проводят через все операции анализа [993].

Отгонку SnBr_4 с последующим **полярографическим определением** олова рекомендуют для анализа самых разнообразных объектов [1048а]: Nb, Ta, Ti, W, Zr и их ферросплавов; Cu, Ni, Zn, Pb и их сплавов и Al. Литература по использованию полярографического метода для определения олова в различных объектах приведена в разделе «Полярографический метод».

При определении олова в присутствии органических веществ последние предварительно разрушают «мокрым» способом — нагреванием со смесью концентрированных серной и соляной кислот и 30%-ной H_2O_2 [999]. Анализ завершают комплексонометрическим методом. Олово в оловоорганических веществах может быть определено также без предварительной минерализации последних [389].

В колбу со шлифом емкостью 250 мл, соединенную с обратным холодильником и содержащую 50—100 мл метилэтилкетона, помещают навеску анализируемого вещества (10—20 мг Sn). После растворения навески приливают 1 мл конц. H_2SO_4 , избыток 0,025 M раствора комплексона III и кипятят содержимое колбы 3—5 мин. Затем колбу охлаждают, приливают 50 мл аммонийно-ацетатной буферной смеси с pH 5, прибавляют 50 мг смеси ксиленолового оранжевого с NaCl (1 : 100) и титруют 0,025 M раствором SnSO_4 .

Литература по определению олова в большом числе объектов физическими и физико-химическими методами приведена в соответствующих разделах.

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ РУД И СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА

Количественное определение содержания различных соединений олова при их совместном присутствии в анализируемом объекте проводят методом фазового анализа в разных вариантах.

При анализе смеси, содержащей Sn, SnO и SnO_2 , растворение пробы в конц. HCl и обработка хлором не дают достаточно надежных результатов, так как водород, образующийся в результате взаимодействия олова с соляной кислотой, в момент выделения восстанавливает не только SnO, но и SnO_2 . Хлор реагирует не только с оловом, но и с SnO. Лучшие результаты могут быть получены при взаимодействии олова с раствором брома в хлороформе при 50—60°C. Образующийся бромид олова(IV) растворяется, а SnO и SnO_2 , практически не реагирующие с бромом в указанных условиях, остаются в осадке. Дальнейшее их разделение может быть осуществлено обработкой 18%-ной HCl [94].

Иной вариант фазового анализа смеси, содержащей Sn, SnO и SnO_2 , предусматривает взаимодействие олова в течение 1—4 час. с нейтральным раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при 20°C в атмосфере CO_2 по реакции: $\text{Sn} + 4\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 4\text{Fe}^{2+}$.

Для определения металлического олова раствор Fe(II) , отфильтрованный от осадка, содержащего SnO и SnO_2 , титруют KMnO_4 в присутствии H_3PO_4 (или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии дифениламина [1403]), пересчитывают результаты титрования на олово. Осадок на фильтре обрабатывают теплой HCl , переводя в раствор SnO . Остающуюся на фильтре SnO_2 прокаливают при $950\text{--}1100^\circ\text{C}$ и взвешивают [94]. Окись олова переводят в раствор также нагреванием осадка на водяной бане в течение 1 часа с 4%-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащим 4% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Из полученного фильтрата олово затем может быть выделено электролизом [919].

Для растворения металлического олова в присутствии его окислов можно воспользоваться виннокислым раствором хлорида меди [577]. Затем извлекают SnO сернокислым раствором фторида калия. Остаток представляет собой смесь SnO_2 и промежуточного окисла олова, образующегося при диспропорционировании SnO . Отделение этого промежуточного окисла от SnO_2 достигается обработкой конц. HCl при нагревании в течение 5 мин.

Определение суммы $\text{Sn} + \text{SnO}$ в техническом SnO_2 проводят после перевода их в раствор обработкой пробы при 75°C смесью KClO_3 и 6*N* HCl [97]. Двуокись олова при этом не растворяется.

При анализе окисленного станнина проводят раздельное определение растворимого олова [переходящего в раствор при кипячении с H_2SO_4 (1:3)] и касситерита в остатке после извлечения растворимого олова. Для этого остаток предварительно сплавляют с NaOH и металлическим цинком [608].

Сульфидное олово в рудах и продуктах обогащения определяют посредством обработки оловянной руды хлором или бромом, растворенными в четыреххлористом углероде. Небольшое количество элементной серы, добавляемой к CCl_4 , ускоряет взаимодействие с хлором или бромом и обеспечивает практически полное извлечение олова, связанного со станнином [178].

К 0,5—2 г хорошо измельченной руды добавляют 1 г S , 25 мл CCl_4 , 10 мл Br_2 и перемешивают 2,5 часа (без нагревания), после чего фильтруют через сухой фильтр, промывают несколько раз CCl_4 и рекстрагируют олово из слоя CCl_4 в течение 30 мин. [встряхивают с равным объемом H_2SO_4 (1 : 1)]. Остаток на фильтре используют для определения окисленного олова.

[Способы разделения SnS , SnS_2 и отделения SnS_2 от киновари рассмотрены в [203].

Олово, содержащееся в оловянных рудах в виде станнина ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), различных окисленных коллоидных форм и касситерита можно определить раздельно [105]. Для этого переводят в раствор олово станнина и окисленных коллоидных форм кипячением пробы в течение нескольких минут с конц. HCl при добавлении KClO_3 (для окисления сульфидов) и под конец — 3-кратного объема конц. HNO_3 . Касситеритное олово остается в нерастворимом остатке. Олово станнина находят по разности между количеством олова, перешедшим в раствор после описанной выше обработки, и коли-

чеством олова, растворяющегося при кипячении с 10%-ным раствором NaOH, содержащим 1% комплексона III.

Фазовый анализ оловянных руд может быть выполнен из двух навесок следующим образом [233].

Навеску 0,5—1,0 г руды обрабатывают в течение 1 часа смесью, содержащей 1—2 мл Vg_2 , 5 мл CCl_4 и до 50 мл этанола, отфильтровывают осадок, промывают 10 мл этанола и водой. Фильтрат упаривают до удаления большей части Vg_2 и осаждают олово, добавляя NH_4OH , и определяют олово станина. Суммарное содержание олова в виде гидратов и станина находят в фильтрате после обработки второй навески конц. H_2SO_4 в течение 1 часа при температуре, близкой к температуре кипения раствора, охлаждают, разбавляют водой и фильтруют. В нерастворимом остатке содержится касситерит.

При фазовом анализе оловянных шлаков отделение металлического и сульфидного олова (совместно) от окисленного достигается хлорированием шлака газообразным хлором при 100—110°C [573].

Для определения включений SnO_2 в медных сплавах при разложении навески используют обработку раствором брома в метиловом спирте при 60—65°C или смесями 80 мл 6N HCl + 5 мл конц. HNO_3 и 80 мл 6N HCl + 30%-ный раствор H_2O_2 [598].

Фазовый анализ цинковых концентратов и продуктов их переработки для определения содержания различных соединений олова проводят по приведенной ниже методике [574].

При содержании в образце более 2% металлического олова ход анализа следующий.

0,5—1,0 г образца обрабатывают 50 мл 5%-ного раствора CuCl_2 , содержащего 1,7% винной кислоты, при непрерывном перемешивании в течение 30 мин. Фильтруют через фильтробумажную массу, осадок промывают 5—6 раз 1,7%-ным раствором винной кислоты, 2—3 раза водой и сохраняют его для дальнейшего анализа. Перешедшее в раствор металлическое олово содержится в фильтрате. Его определяют иодометрически после отделения от мешающих элементов. В осадке определяют сумму силиката и закиси олова. Для этого его обрабатывают 50 мл 0,7%-ного раствора KF в 0,5%-ной H_2SO_4 при перемешивании в течение 30 мин. В результате такой обработки в раствор переходит 100% силиката и 66% закиси олова, которые определяют иодометрически после фильтрования и 5—6-кратной промывки осадка раствором, содержащим 0,7% KF в 0,5%-ной H_2SO_4 . В остатке определяют сульфидное олово. Сульфидное олово переводят в раствор выщелачиванием 40 мл конц. HCl при кипячении в течение 30 мин. После разбавления равным объемом горячей воды, фильтрования, 2—3-кратной промывки горячей HCl (1:1) (при фильтровании и промывке остаток не переводят на фильтр) остаток в колбе заливают 30 мл конц. HCl и кипятят 30 мин. Далее разбавляют вдвое водой и поступают так же, как и после первой обработки HCl. Выщелачивание конц. HCl проводят еще раз. Остаток, содержащий касситерит, сохраняют для дальнейшего анализа, а к раствору добавляют 10 мл конц. HNO_3 , 15 мл H_2SO_4 (1:1), а затем определяют олово, как и в предыдущих случаях. Олово касситерита находят в последнем остатке. В случае анализа материалов, содержащих <2% металлического олова,

после определения последнего по приведенной выше методике последующие выщелачивания проводят каждое из отдельной навески.

Предложен простой и достаточно чувствительный метод определения олова касситерита в свободном состоянии и двуокиси олова SnO_2 , включенной в кристаллическую решетку силикатов, а также олова, содержащегося в кристаллической решетке силикатных горных пород [652].

При определении олова (не касситеритного) породу разлагают смесью 40%-ной HF + 65%-ной HNO_3 (2 : 1), переводят Sn в SnJ_4 с помощью HJ , экстрагируют SnJ_4 бензолом, реэкстрагируют 0,25 M раствором H_2SO_4 и определяют олово спектрофотометрически с фенилфлуороном. Общее содержание SnO_2 определяют после кислотной обработки в отдельной пробе, для этого сплавляют ее при 480°C с NH_4J и растворяют остаток в 2,5 M HCl . Из раствора извлекают олово в виде SnJ_4 бензолом и определяют фотометрически с фенилфлуороном. Для определения свободного касситерита сплавление с NH_4J проводят без предварительной кислотной обработки. При этом касситерит, включенный в кристаллическую решетку силикатов, не взаимодействует с NH_4J .

Определение в огарках (от хлорирующего обжига) хлоридов олова, металлического олова, смеси закись + силикат олова и касситерита см. [575].

Определение металлического олова в присутствии его окислов проводят холодным окислением с использованием образования амальгам. Пробу смешивают с ртутью и водой и встряхивают смесь с известным количеством кислорода. По расходу кислорода пошедшего на окисление олова (амальгамирование катализирует этот процесс), рассчитывают содержание металла в пробе. При навеске 0,05 г, комнатной температуре и атмосферном давлении анализ завершается через 50 мин. [960].

С целью количественного определения содержания отдельных минералов в комплексных вольфрамо-оловянно-ниобо-танталовых рудах, а также для установления формы нахождения элементов-примесей в минералах сочетают минералогические методы с избирательным растворением минералов [185].

Глава VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОЛОВЕ И НЕКОТОРЫХ ОБЪЕКТАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОЛОВА

Для определения примесей в олове и различных объектах, содержащих большие количества олова, используют физические, физико-химические и химические методы [617]. Выбор того или иного метода анализа зависит от определяемых элементов, их концентрации, требований к точности и экспрессности анализа, наличия соответствующей аппаратуры.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

При анализе олова на примеси применяют спектральный, радиоактивационный, масс-спектральный, рентгеноспектральный и некоторые другие физические методы анализа. В ряде случаев эти методы позволяют сочетать высокую чувствительность с достаточной экспрессностью анализа, а также проводить одновременное определение большого числа примесей.

Спектральный метод

Спектральный анализ нашел применение при определении многих примесей в олове и объектах с высоким его содержанием [339, 428, 483, 563, 600, 617, 619, 632, 634, 1065, 1375].

Повышение чувствительности спектрального определения Sb (до $5 \cdot 10^{-5} \%$); Bi, Zn и Tl (до $1 \cdot 10^{-5} \%$); Cu (до $5 \cdot 10^{-6} \%$); Ag и Pb (до $2 \cdot 10^{-6} \%$) в олове было достигнуто при использовании дуги постоянного тока в контролируемой атмосфере (Ar, O₂, CO₂) [1522].

Для определения примесей в олове и некоторых его соединениях применяют предварительную химическую обработку анализируемых объектов [173, 260, 339, 483, 563].

После переведения Sn в SnO₂ (обработкой HNO₃, упариванием раствора и прокаливанием остатка при 800°C), смешивания с угольным порошком и фракционного сжигания в дуге постоянного тока (220 в, 10а) получена чувствительность определения магния (279,55 нм) $5 \cdot 10^{-5} \%$, кальция (422,67 нм) $8 \cdot 10^{-5} \%$, кремния (288,15 нм)

$1 \cdot 10^{-4} \%$, алюминия (308, 21 нм) $5 \cdot 10^{-4} \%$, железа (302,01 нм) $8 \cdot 10^{-4} \%$ и меди (324, 75 нм) $5 \cdot 10^{-5} \%$. Спектрограф ИСП-28 [563]. Ряд методик спектрального анализа касситерита при определении в нем 0,03—1,0 % Nb, 0,05—2,0 % Ta, 0,001—0,5 % Y, 0,01—0,5 % La, 0,003—0,1 % Sc, 0,0005—0,1 % Ga и 0,001—0,1 % In, а также породообразующих компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO) приведены в [483]. Концентрирование Nb и Ta осаждением с отделением от макроколичеств олова для последующего спектрального определения см. [173].

Для определения индия и германия в олове используют раствор анализируемого образца, вводимый с помощью фильгуратора в разряд дуги переменного тока [260]. При регистрации спектра на спектрографе ИСП-28 (экспозиция 2 мин., сила тока 3 а, ширина щели 0,012 мм) и измерении аналитических пар линий In (410,18 нм) — Sn (380,10 нм) и Ge (265,12 нм) — Sn (270,65 нм) чувствительность определения индия и германия составляет 1 мкг/мл.

Высокую чувствительность спектрального анализа олова на примеси получают при разложении большой навески олова (до 5 г) хлором или бромом в присутствии CCl_4 , с последующей отгонкой образовавшегося галогенида олова(IV), концентрированием примесей на угольном порошке и испарением их в дуге постоянного тока (спектрограф ИСП-28) [339, 618, 619].

5—15 г Sn помещают в кварцевый стакан, вводят 20—50 мг угольного порошка (содержащего 4% NaCl), 1—2 мл CCl_4 и 2—8 мл Br_2 (порциями по 0,5 мл). Разложение пробы завершается за 15—40 мин., после чего отгоняют избыток Br_2 , CCl_4 и SnBr_4 , постепенно повышая температуру до 180—200°C. Угольный порошок с концентрированными на нем примесями помещают в кратер графитового электрода (анод), диаметром 4 мм и глубиной 3 мм. Верхний электрод затачивают на конус. Электроды предварительно обжигают в дуге постоянного тока (15 а) в течение 10 сек. Спектры возбуждают при токе 10 а в течение 30 сек. и регистрируют на спектрографе ИСП-28. В области 200—260 нм используют пластинки УФ-1, выше 260 нм — пластинки типа 1 (2—4 единицы ГОСТ светочувствительности). Для построения калибровочной кривой эталоны готовят выпариванием растворов хлоридов и нитратов металлов на угольном порошке с 4% NaCl. Калибровочные графики строят в координатах $S - \lg C$, где S — почернение линии, C — концентрация элемента.

При исходной навеске 2 г чувствительность определения равна $3 \cdot 10^{-8} \%$ Ag; $1 \cdot 10^{-7} \%$ Mn, Cu; $3 \cdot 10^{-7} \%$ Ni, Pb, Cd, Bi, Au; $1 \cdot 10^{-6} \%$ Mg, Cr, Ti, Co, Mo; $3 \cdot 10^{-6} \%$ Al, Fe, Zn; $3 \cdot 10^{-5} \%$ Ca, W, Ta. Коэффициент вариации 40—60 % для Mg, Al, Ca, Fe, а для остальных металлов 30—40 % [339].

Радиоактивационный метод

Радиоактивационный метод позволяет проводить определение ряда микро- и субмикропримесей в слюде и некоторых оловосодержащих объектах.

Определение многих микропримесей в высокочистом металлическом олове может быть выполнено по следующей методике.

0,1—1,0 г Sn облучают в потоке тепловых нейтронов, растворяют в смеси H_2SO_4 и HNO_3 , прибавляют 10 мг Au (носитель) и отгоняют бромиды Sn, As, Sb и Se в токе CO_2 при 200—220°C. В остатке γ -спектрометрически определяют 15 элементов-примесей; мышьяк и селен осаждают из дистиллята в виде сульфидов, а сурьму в виде металла (действием порошка железа). Определение выделенных элементов завершают также γ -спектрометрически [1141].

Индий и марганец в олове определяют после облучения пробы тепловыми нейтронами. Пробу растворяют в $HF + H_2O_2$ и для отделения от олова пропускают через анионит дауэкс-1X8 в F-форме. Элюируют In и Mn 5M раствором HF. Без отделения от олова эти элементы могут быть определены по их γ -пикам (^{116m}In и ^{56}Mn —1293,4 и 846,8 кэв соответственно) с использованием свинцового фильтра (толщиной 5 мм) для поглощения γ -излучения ^{125m}Sn (332 кэв) и ^{123m}Sn (160 кэв). Чувствительность определения 10^{-6} % Mn и 10^{-7} % In [1141, 1142].

Содержание $2 \cdot 10^{-5}$ % Sb в олове с относительным стандартным отклонением $\pm 1,2$ % определяют посредством активации тепловыми нейтронами по радиоизотопу ^{124}Sb с периодом полураспада 60,9 суток. В качестве внутреннего стандарта используют изотоп ^{125}Sb ($T_{1/2} = 2,81$ года), образующийся по ядерной реакции $^{124}Sn (n, \gamma, \beta^-)^{125}Sb$.

~60 мг пробы и 100 мг стандартной смеси Sb и Sn помещают в алюминиевую капсулу и облучают в ядерном реакторе с потоком тепловых нейтронов $2,0 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см²·сек в течение 180 час., выдерживают 13 суток после облучения и растворяют в царской водке. Из полученного раствора, доведенного до 8 N HCl, экстрагируют сурьму изоамилацетатом и измеряют активность ^{124}Sb и ^{125}Sb по γ -пикам 1,69 и 0,427 Мэв соответственно [1232].

Субмикросколичества меди в олове высокой чистоты определяют высокоселективным методом γ, γ -совпадений [1386, 1493], активационный анализ позволяет также установить содержание кислорода в олове [907]; микропримеси Cu, Au и Zn определяют в сплаве Te—Sn после облучения потоком тепловых нейтронов $1,8 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см²·сек в течение 8 час. [110].

Применение субстехиометрической экстракции дитизонатов Ag и Cu при нейтронно-активационном анализе олова позволяет определять эти элементы при концентрациях $\geq n \cdot 10^{-4}$ % [1094, 1423].

Прочие физические методы

При анализе олова и объектов, содержащих большие его количества, находят также применение и такие физические методы, как рентгено-флуоресцентная, пламенная и атомно-абсорбционная спектрометрия, масс-спектрометрия, измерение остаточного сопротивления и вакуум-плавление.

Рентгенофлуоресцентную спектроскопию используют для определения 0,001—0,05 % Pb и As в олове [987], а также урана—в оловянных сплавах [1469].

Метод фотометрии пламени нашел применение при определении натрия [428] и железа [631] в олове. Экстракция Fe(III) 4-метилпентанолем из 6*N* HCl с последующим введением экстракта в пламя позволяет определять в сплавах на основе олова до 0,03 % Fe [1176].

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии применительно к анализу олова и оловянно-свинцового припоя является экспрессным и обладает чувствительностью $8 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ % при определении Cd, Zn, Cu, Ag, Fe и $(1-9) \cdot 10^{-3}$ % для Ni, Au, Sb, Al, As и Bi [1006, 1450].

Навеску стружки (1 г) растворяют в 50 мл смеси 70%-ной HNO₃, конц. HF и воды (3 : 2 : 5) без нагревания и доводят объем раствора точно до 100 мл этой же смесью. В полученном растворе определяют Al и As с применением пламени смеси ацетилен — закись азота и ацетилен — воздух при определении Cd, Zn, Cu, Ag, Fe, Ni, Au, Sb и Bi.

При применении двухлучевого атомно-абсорбционного спектрометра полученные результаты не уступают по точности результатам химических и некоторых инструментальных методов анализа и превосходят результаты метода оптического спектрального анализа [1006]. В олове можно определить $0,4-21 \cdot 10^{-4}$ % Bi атомно-абсорбционным методом с применением экстракции [1450].

Масс-спектрометрический анализ с искровым источником дает возможность проводить определение примесей в пленке SnO₂ толщиной 200 нм с чувствительностью $\sim 10^{-3}$ % [850].

При определении $< 0,01$ % C в олове сжигают навеску в токе кислорода, вымораживают образующуюся CO₂ в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, а затем откачивают избыточный кислород, поднимают температуру до 100—105°C и измеряют давление углекислого газа, перешедшего в газообразное состояние [1254].

Определение водорода, кислорода и азота в олове и его сплавах проводят обычно **методом вакуум-плавления** [237, 1280]. Нагрев в атмосфере аргона при 1100°C может быть применен для экстракции водорода из олова. Водород окисляют до H₂O, затем при взаимодействии ее с нитридами щелочноземельных металлов получают NH₃. Кулонометрически определяют до $1 \cdot 10^{-5}$ % H₂ в олове [1520].

Общее содержание примесей в олове, характеризующее чистоту металла, может быть установлено **методом измерения остаточного сопротивления металла** [183, 184]. Недостаток метода — невозможность установления природы содержащихся в металле примесей.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Фотометрические методы предложены для определения многих элементов в олове и его сплавах. При фотометрическом определении железа в олове используют его окрашенные соединения с о-фенантро-

лином [1118, 1285], α , α' -дипиридилем [323, 324], сульфосалициловой кислотой [360, 612] и роданид-ионами [620].

Для определения до $2 \cdot 10^{-5}\%$ Fe навеску анализируемого олова помещают в кварцевый стакан, приливают смесь HCl и HBr (1:1) и 1,5 мл перегнанного Br₂. После растворения олово отгоняют, упаривая раствор под сушильной электролампой. Влажный остаток смачивают 0,5 мл HCl (1:1) и выпаривают до суха. Последнюю операцию повторяют. Затем к остатку добавляют 0,5 мл HCl и 10 мл буферной смеси (содержащей 7,5 г NaCl, 30 г винной кислоты, 10—11 г NaOH и 15 г Na₂SO₃ в 500 мл воды). Анализируемый раствор должен иметь pH ~3,5. Раствор нагревают и кипятят 3—4 мин., добавляют, не охлаждая, 2 мл 2%-ного раствора α , α' -дипиридила и оставляют на 1 час. Переводят в мерную колбу на 25 мл, доводят бидистиллятом до метки и измеряют оптическую плотность с зеленым светофильтром ($\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ нм}$). Параллельно проводят холостой опыт.

Чувствительность определения может быть повышена до $1 \cdot 10^{-6}\%$ экстракцией окрашенного комплекса 1 мл смеси бензол — крезол (1:1) и визуальным сравнением окраски полученного экстракта со стандартной шкалой [324].

При определении мышьяка в олове его отгоняют в виде AsH₃, улавливают раствором диэтилдитиокарбамината серебра в пиридине и фотометрируют при 562 нм [229]. Образование мышьяковомолибденовой гетерополикислоты и ее экстракцию используют для определения до $1 \cdot 10^{-6}\%$ As в олове [354, 418, 1178]. Наиболее высокую чувствительность получают, заканчивая анализ фотометрированием молибдена в виде роданида [418]. Для определения 0,001—0,3% As в олове предложен нефелометрический метод [355].

Сурьму определяют с роданидом В [814], КJ [419, 612, 873], 1,4-диметил-1,2,4-тиазолиний- $\langle 3\text{-азо-4} \rangle$ N,N-диэтиланилином [246]. Определению Sb(III) с реагентом N-метиланабазин- α' -азодиэтиламинофенолом не мешают 400—200-кратные количества Cd, Sn, Si и In (в присутствии КJ) [1], а при определении Sb(V) с 6-метокси-3-метилбензтиазол-азо-4-метилдифениламином не мешают 10 000-кратные количества олова [247]. Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы в присутствии большого избытка олова возможно также с 6-(2-хинолилазо)-3,4-диметилфенолом [467] и метиленовым голубым [245].

Содержание висмута в олове устанавливают фотометрически, используя в качестве реагентов, образующих с висмутом окрашенные соединения, КJ [511, 1121]; тиомочевину [612, 620]; тиокаприл-лактан [1373]. При этом для отделения висмута используют экстракцию его комплекса с тионалидом [1121], осаждение висмута с 9-метил-2,3,7-триокси-6-флуороном [896a], ионный обмен [511, 620] и бумажно-хроматографический [1406] метод.

При определении кобальта с N-метиланабазин- α' -азодиаминопиридином не мешает 15 000-кратный избыток Sn(IV) [439].

До 10^{-4} — 10^{-5} % Al в олове определяют фотометрически с помощью альберона при 536 нм [495]. Еще большую чувствительность определения [до $5 \cdot 10^{-6}$ %] получают, используя эриохромцианин [326].

1 г Sn растворяют в смеси 2 мл конц. HCl, 2,5 мл HBr и 1,5—2 мл Br₂, выпаривают до получения влажного остатка и дважды упаривают досуха с 0,5 мл 1 N HCl (1 : 1) при 80—90°C. Сухой остаток растворяют в 6 каплях HCl (1 : 4), прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл 0,075%-ного раствора эриохромцианина и разбавляют раствор до 25 мл аммиачно-ацетатной буферной смеси с рН 8,3. Через 7 мин. раствор фотометрируют при 535 нм.

Содержание алюминия в олове устанавливают с помощью алюминона [620, 1237] и хромазуrola S [16, 616].

Индий в олове определяют экстракционно-фотометрическим методом с 5,7-дихлор-8-оксихинолином после ионообменного отделения [1299]. При содержании $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ % In в сульфидных и окисных концентратах олова его определяют с реагентом родамином 6G после экстракционного отделения от олова [318]. Обзор методов разделения индия и олова и определения индия в присутствии олова см. [317].

Родамин В используют для экстракционно-фотометрического определения галлия в сплавах Sn—Cd [1515].

В сплавах с высоким содержанием олова свинец определяют после отгонки основной массы, содержащей Sn, Sb и As с HBr (при 200—230°C) в виде дитизоната [240]. Дитизон также применяют для установления содержания цинка [620] и меди [120] в олове, его сплавах и SnO₂. Определение меди в виде диэтилдитиокарбамината в олове и объектах на его основе чаще всего осуществляют экстракционно-фотометрически [419, 511, 1011]. 0,002—0,1 % Cu определяют с оксалилдигидразидом и ацетальдегидом, а при более высокой концентрации — в виде аммиаката [1118]. 0,0001—0,01 % Zn определяют с ализариновым голубым фотометрически при 653 нм [986, 991].

Избирательная экстракция кальция из щелочной среды раствором азо-азокси БН в смеси CCl₄ и трибутилфосфата (4:1) позволила предложить фотометрический метод определения этого элемента в олове с гликосаль-бис-(2-оксианилом). Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ % [124].

Определение титана в оловянных сплавах с хромотроповой кислотой см. в [447].

Экстракционно-фотометрический метод определения Zr (Hf) с пирокатехиновым фиолетовым в олове приведен в [1514].

Анализ олова на содержание в нем хрома проводят либо после отделения его от олова [437], либо без разделения [431]. В последнем случае $4 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ % Cr определяют следующим образом.

0,25 г Sn растворяют в конц. HCl с добавкой HNO₃, раствор упаривают до ~1 мл, добавляют 4—5 мл воды, нейтрализуют 40%-ным раствором NaOH

до рН 6—7 и добавляют избыток (2 мл) этого раствора. Нагревают до кипения, добавляют 1 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и кипятят 5 мин. Охлаждают, добавляют по каплям конц. HCl до рН 6—7 и еще 0,5 мл, кипятят 4—5 мин., охлаждают, добавляют 25 мл 5 М раствора NaCl , 20 мл воды, 1 мл конц. H_3PO_4 , 3 мл 0,5%-ного раствора дифенилкарбазида в ацетоне и разбавляют водой до 50 мл. Через 5 мин. раствор фильтруют через сухой фильтр и измеряют его оптическую плотность на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете 5 см. Раствор сравнения — вода.

Для определения 0,1—3% Nb в сплавах на основе олова применяют реагент типирогин [N-метил-N, N-бис-(метиленипирогаллол)-амин], образующий в 0,25—0,5N HCl желтый растворимый комплекс с ниобием [52].

Чувствительный косвенный метод определения фосфора в олове, заключающийся в экстракции фосфора в виде молибденовой сини, разрушении комплекса, переведении молибдена в роданидный комплекс и экстракционно-фотометрическом его определении, описан в [325].

Содержание серы в олове устанавливают фотометрически по интенсивности окраски метиленового синего, образующегося при взаимодействии H_2S с *n*-аминодиметиланилином [1252]. О подготовке пробы для определения серы, с переводением ее в H_2S см. [791].

Для определения кремния в олове используют образование тройного олово-кремне-молибденового гетерополикомплекса при рН 0,6—0,8 [432].

1 г Sn помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 4 мл конц. HCl и нагревают до кипения. Приливают по каплям 1,5 мл конц. HNO_3 и кипятят до полного удаления NO_2 . Охлаждают, прибавляют 25 мл 5 М раствора NaCl , 3 мл 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 2N KOH до рН раствора 0,6—0,8. Через 10 мин. приливают 5 М раствор NaCl и измеряют оптическую плотность на ФЭК-Н-57 при λ -360 нм (светофильтр № 1). Раствор сравнения содержит те же реагенты, но без олова. При определении кремния по окраске кремнемолибденовой сини, образующейся при восстановлении желтого гетерополикомплекса, добавляют 4 мл конц. HCl , 2 мл свежеприготовленного насыщенного раствора аскорбиновой кислоты и доводят объем водой до 50 мл. Оптическую плотность раствора измеряют при 656 нм (светофильтр № 8). Чувствительность метода 10 мкг Si в 50 мл фотометрируемого раствора, что соответствует $1 \cdot 10^{-3}$ % при навеске 1 г. Точность $\pm 4,7$ отн.%. Определению не мешает 100-кратный избыток фосфора.

Люминесцентный анализ используют для определения $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-7}$ % Al в олове высокой чистоты [327].

К сухому остатку, полученному после растворения 1 г Sn и отгонки в виде SnBr_4 , добавляют 6 капель HCl (1 : 4) и переносят ацетатно-аммонийной буферной смесью с рН 5,4 в мерную колбу емкостью 25 мл. Доливают до метки тем же раствором, отбирают 5 мл и вводят в коническую колбу, содержащую 4,7 мл ацетатного буферного раствора с рН 5,8—6,0. Далее вводят 0,3 мл 0,1%-

ного раствора салицилаль-*o*-аминофенола в ацетоне и через 50 мин. измеряют интенсивность люминесценции раствора (для возбуждения используют ртутную лампу ПРК-2) при 520 нм.

Предложен люминесцентный метод определения бора в олове высокой чистоты [323].

Известно, что 1000-кратный избыток олова не мешает люминесцентному определению хрома [496], а 200-кратный — определению марганца [1240]. Этот метод можно использовать для определения этих элементов в олове.

Полярографические методы широко применяют для определения в олове, его сплавах и рудах свинца [21, 126, 236, 274, 384, 492, 520, 895, 1046, 1208, 1321], меди [21, 126, 236, 520, 895, 1046, 1321], цинка [21, 42, 126, 236, 520, 895], кадмия [21], висмута [95, 126, 177, 240, 1321], индия [126, 195, 520, 895], сурьмы [171, 171а, 240, 368, 557, 1046, 1304], железа [1321], никеля [21, 1208] и ряда других элементов.

При содержании в олове Pb, Sb и Cu, превышающем 0,01%, возможно их полярографическое определение без предварительного выделения [1046].

«0,1 г анализируемого олова обрабатывают 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты, упаривают почти досуха, прибавляют 5 мл 20%-ной HCl, вводят небольшими порциями 6 г KClO₃, нагревают на водяной бане до полного растворения. Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 4 мл конц. HCl, обрабатывают двумя порциями по 0,5 г Na₂SO₃ и нагревают 30 мин., затем раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 20%-ном растворе NaOH, вводят 5 мл 10%-ного раствора KCN и полярографируют (кислород удаляют током N₂ в течение 8—10 мин.). Потенциалы полуволн для Pb и Sb(III) равны —0,85 и —1,37 в соответственно.

Из отдельной навески определяют медь (удаляют избыток HCl после растворения основного остатка, упаривают досуха, обрабатывают 1 N раствором NH₄OH + NH₄Cl, содержащим желатин, и полярографируют полученный раствор.

Чувствительность определения Ni, Pb, Mn, Co, Fe и Mo в хлориде олова ~10⁻⁴—10⁻⁵% получают при использовании метода осциллографической полярографии [1208].

«0,5 г SnCl₂ растворяют в 20 мл 30%-ной HCl, прибавляют 5 мл 30%-ной H₂O₂ и раствор пропускают через колонку, заполненную сильноосновным анионом AG 1X8 в Cl-форме. Элюируют Ni, Pb и Mn 30 мл 7 M HCl; Co и Cu — 100 мл 4 M HCl; Fe и Mo — 70 мл 0,6 M HCl. Первый элюат выпаривают досуха, остаток растворяют в 5 мл 0,5 M LiCl и определяют Pb и Mn (потенциал пика —0,5 и —1,6 в соответственно). Затем прибавляют 1 мл раствора солянокислого пиридина и определяют никель (потенциал пика —0,87 в). Второй элюат выпаривают досуха и растворяют остаток в 5 мл 0,2 M HCl и определяют медь (потенциал пика —0,28 в). Далее к раствору прибавляют 1 мл щелочного раствора пиридина (8 мл пиридина, 2,3 г KOH, 5 мл метанола в объеме 50 мл) и определяют кобальт (потенциал пика —1,2 в). Третий

элюат также выпаривают досуха, растворяют остаток в 10 мл 1 М НСl, делят раствор пополам. К одной порции прибавляют 0,5 г тартрата аммония, 1 гранулу NaOH, 1 мл 10%-ного NH₄OH и полярографируют, определяя железо (потенциал пика —1,45 в). Вторую порцию выпаривают досуха, растворяют остаток в 5 мл смеси, содержащей 2,4 М НСl и 2,6 М NH₄NO₃ и определяют молибден (потенциал пика —0,5 в).

Еще более высокую чувствительность $\sim (1-3) \cdot 10^{-6} \%$ удается обеспечить при определении Cu, Bi, Pb, In и Zn в олове высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением [126].

0,5 г тонкоизмельченного олова обрабатывают 4 мл конц. HBr и 0,6—0,7 мл Br₂ (прибавляя последний по каплям) и выпаривают досуха при 250—270°C в течение 15—20 мин. в изолированной стеклянной камере, продуваемой фильтрованным воздухом. К остатку прибавляют 2 мл раствора фона (0,1 М КОН или 0,25 М КОН + 0,5 М этилендиамин + 0,01 М КCl) и проводят полярографический анализ на стационарном Hg-электроде по методике, описанной в [519].

Метод анодной полярографии с накоплением применяют также для определения $1 \cdot 10^{-6} \%$ Sb в олове высокой чистоты [171a].

Чувствительность определения $5 \cdot 10^{-7} \%$ Bi, $2 \cdot 10^{-7} \%$ Cu, $4 \cdot 10^{-7} \%$ Pb, $2 \cdot 10^{-7} \%$ In и $7 \cdot 10^{-7} \%$ Zn при анализе олова (навеска 1 г) достигнута в работе [520] при использовании метода амальгамной полярографии с накоплением и фона, содержащего

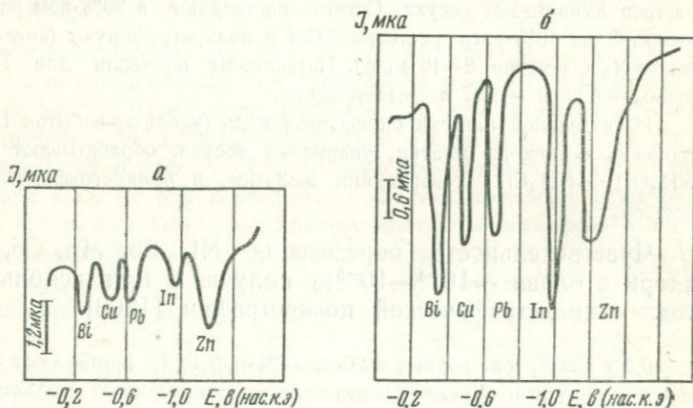


Рис. 26. Полярограмма анодного растворения амальгам Bi ($6 \cdot 10^{-6} M$), Cu ($12 \cdot 10^{-6} M$), Pb ($6 \cdot 10^{-6} M$), In ($6 \cdot 10^{-6} M$), Zn ($2,4 \cdot 10^{-5} M$). Время электролиза 3 мин.

а — без остановок; б — с остановками потенциметрического барабана

0,5 М этилендиамин + 0,25 М КОН + 0,05 М КCl. Полярограмма анодного растворения амальгам Bi, Cu, Pb, In и Zn на этом фоне приведена на рис. 26.

Полярнографическое определение галлия в олове см. [176]; мышьяка [426]; железа в системе PbTe—SnTe [492]; таллия в сплаве Sn—Cd [1273].

Кулонометрический метод применяют для определения свинца в свинцово-оловянном покрытии [18].

Измерение ЭДС гальванической цепи Pt/воздух/стабилизированная ZrO₂/расплав Sn/Pt при 780—1180°C используют для непосредственного определения 0,004—0,15 % кислорода в расплавленном олове [901]. Аналогичную методику применяют для определения кислорода в медно-оловянных сплавах [597].

Определение следовых количеств серы в олове после сжигания навески в токе O₂, поглощения SO₂ раствором H₂O₂ в разбавленной H₂SO₄ проводят по измерению электропроводности этого раствора [1252].

Высокочастотный метод с использованием погруженного индикаторного электрода рекомендован для определения углерода в олове после сжигания последнего в кислороде и поглощения образовавшегося CO₂ 0,0008*N* раствором Ba(OH)₂ [582].

Предложен ряд **титриметрических** методов определения примесей в олове и объектах с его высоким содержанием. Так, свинец определяют в олове (после ионообменного выделения) с дитизоном титриметрическим методом [511]. Для определения свинца в оловянных сплавах применяют также титрование раствором K₂CrO₄ с хемилюминесцентным индикатором силоксеном [1057] и комплексометрическое титрование [624].

Комплексометрический метод применяют для определения индия [492a] и висмута [624] в объектах, содержащих значительные количества олова; кальция в олове [124]. Иодометрический метод используют для определения мышьяка в олове. Броматометрический метод применяют для определения сурьмы в сплавах Pb—Sn [851].

Косвенный иодометрический метод предложен для определения кислорода в оловянном порошке [133].

~30 г порошка олова сплавляют с 15 г канифоли при 260—275°C до полного расплавления порошка. При этом кислородсодержащие соединения переходят в шлак. Шлак прокаливают и олово определяют в остатке иодометрическим методом. По его количеству в шлаке рассчитывают содержание кислорода в пробе.

Для одновременного определения свинца и меди в их сплавах с оловом рекомендуют электрогравиметрический метод, при котором в качестве электролита применяют смесь HNO₃+HF, в которую вводят Be(NO₃)₂ [932].

Литий, натрий и калий в смесях с оловом определяют **гравиметрическим методом** в виде хлоридов, прокаливая пробу в присутствии NH₄Cl [1060].

Ниобий и тантал в минералах олова могут быть проанализированы методом хроматографии на бумаге [100]; свинец в его спла-

Таблица 15

Определение примесей в олове и некоторых объектах с высоким содержанием олова

Элемент	Метод определения	Литература
Ag	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Радиоактивационный	[1094, 1423]
	Спектральный	[339, 1522]
Al	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Люминесцентный	[327]
	Спектральный	[339, 563]
	Фотометрический	[16, 326, 495, 616, 620, 1237]
As	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Нефелометрический	[355]
	Полярографический	[426]
	Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	[987]
	Радиоактивационный	[1141]
	Титриметрический	[851]
Au	Фотометрический	[229, 353, 418, 1178]
	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Радиоактивационный	[110]
	Спектральный	[339]
B	Люминесцентный	[323]
Bi	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Внутренний электролиз	[558]
	Полярографический	[96, 126, 177, 240, 520, 1321]
	Титриметрический	[624]
	Фотометрический	[511, 612, 620, 1121, 1373]
C	Высокочастотный (после сжигания)	[582]
	Масс-спектрометрический	[1254]
Ca	Спектральный	[339, 483, 563]
	Титриметрический	[124]
	Фотометрический	[124]
Cd	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Полярографический	[21]
	Спектральный	[339]
Co	Кинетический	[1271a]
	Полярографический	[1208]
	Спектральный	[339]
	Фотометрический	[439]
Cr	Люминесцентный	[191, 496]
	Спектральный	[339]
	Фотометрический	[431, 437]
Cu	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Полярографический	[21, 126, 236, 520, 895]

Т а б л и ц а 15 (продолжение)

Элемент	Метод определения	Литература
Cu	Радиоактивационный Спектральный Фотометрический Электрогравиметрический	[110, 1094, 1386, 1423, 1493] [339, 563, 1522] [120, 419, 511, 1011, 1118] [932]
Fe	Атомно-абсорбционный Полярографический Рентгенофлуоресцентная спектроскопия Спектральный Фотометрический Фотометрия пламени	[1006, 1450] [492, 1208, 1321] [1176] [191, 339, 483, 563] [323, 324, 360, 612, 620, 1118, 1285] [631]
Ga	Полярографический Спектральный	[176] [483]
Ge	Спектральный	[260]
H	Вакуум-плавление	[237, 1280]
In	Полярографический Радиоактивационный Спектральный Титриметрический Фотометрический	[126, 195, 520, 895] [1141, 1142] [260, 483] [492a] [317, 318, 1299]
K	Гравиметрический	[1060]
La	Спектральный	[483]
Li	Гравиметрический	[1060]
Mg	Спектральный	[339, 483, 563]
Mn	Люминесцентный Полярографический Радиоактивационный Спектральный	[1240] [1208] [1141, 1142] [339, 483]
Mo	Полярографический Спектральный	[1208] [339]
N	Вакуум-плавление	[237, 1280]
Na	Гравиметрический Фотометрия пламени	[1060] [428]
Nb	Спектральный Фотометрический Хроматография на бумаге	[173, 483] [52] [100]
Ni	Атомно-абсорбционный Полярографический Спектральный	[1006, 1450] [21, 1208] [339]
O	Вакуум-плавление Измерение электропроводности Радиоактивационный Титриметрический (косвенный)	[237, 1230] [597, 901] [907] [133]

Т а б л и ц а 15 (о к о н ч а н и е)

Элемент	Метод определения	Литература
P	Фотометрический	[325]
Pb	Кулонометрический Полярографический	[18] [21, 126, 236, 274, 384, 492, 520, 895, 1046, 1208, 1321]
	Рентгенофлуоресцентный	[987]
	Спектральный	[339, 1522]
	Титриметрический	[511, 624, 1057]
	Фотометрический	[420, 1477]
	Электрогравиметрический	[932]
S	Измерение электропроводности	[1252]
	Фотометрический	[791]
Sb	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Полярографический	[171, 171a, 240, 368, 557, 1046, 1304]
	Радиоактивационный	[1141, 1232]
	Спектральный	[1522]
	Титриметрический	[851]
	Фотометрический	[245, 419, 467, 612, 873]
Sc	Спектральный	[483]
Se	Радиоактивационный	[1141]
Si	Спектральный	[483, 563]
	Фотометрический	[432]
Ta	Спектральный	[173, 339, 483]
	Хроматография на бумаге	[100]
Ti	Спектральный	[483]
	Фотометрический	[447]
Tl	Полярографический	[1273]
	Спектральный	[339, 1522]
	Фотометрический	[1515]
U	Рентгенофлуоресцентный	[1469]
W	Спектральный	[339]
Y	Спектральный	[483]
Zn	Атомно-абсорбционный	[1006, 1450]
	Полярографический	[21, 42, 126, 236, 520, 895]
	Радиоактивационный	[110]
	Спектральный	[339, 1522]
	Фотометрический	[620, 986, 991]
Zr	Фотометрический	[1514]

вах с оловом — электрографическим методом [1477] (окончание анализа фотометрическое с дитизоном).

При определении следов кобальта в олове может представить интерес **кинетический метод**, применимый при концентрации

$(1,55-7,75) \cdot 10^{-10}$ г Со/мл. Метод основан на реакции окисления (с обесцвечиванием раствора) пирокатехинового фиолетового перекисью водорода, катализируемой Со(II). Олово не мешает определению [1271a].

Определение висмута в сплавах Bi—Sn проводят методом внутреннего электролиза со свинцовым анодом, помещенным за пористой керамической диафрагмой [558].

Рассмотренные выше методы определения примесей в олове и некоторых объектах с высоким его содержанием, сгруппированные по определяемым элементам, приведены в табл. 15.

1. Абдишева А. В. Научн. труды Ташкентского ун-та, вып. 379, 177 (1970).
2. Авиллов В. Б. Труды Уральского электромехан. ин-та инженеров железнодорожного транспорта, вып. 2, 74 (1959).
3. Авиллов В. Б., Турова Л. А., Ревенко Г., Полякова Л., Монид Л. В., Хижняк Н. С. Труды I Конференции по аналит. химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, ч. I. М., изд. МХТИ, 1968, стр. 191; РЖХим, 1969, 10Г24.
4. Агасян П. К. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 167 (1964).
5. Адров П. М. Уч. зап. ЛГУ, серия хим., № 272, 145 (1959).
6. Аксельруд Н. В., Спиваковский В. Б. Ж. неорганической химии, 1, 1996 (1956).
7. Аксельруд Н. В., Спиваковский В. Б. Укр. хим. ж., 25, 14 (1959).
8. Александров А., Василева-Александрова П. Ж. аналит. химии, 18, 905 (1963).
9. Александров А., Василева-Александрова П. Mikrochim. acta, 1968, 1189.
10. Алимарин И. П., Веженкова М. С. Зав. лаб., 6, 644 (1937).
11. Алимарин И. П., Иванов-Эмин Б. Н., Певзнер С. М. Труды Всес. конференции по аналит. химии, 2, 471 (1943).
12. Алимарин И. П., Смолина Е. В., Соколова И. В., Фирсова Т. В. Ж. аналит. химии, 25, 2287 (1970).
13. Алимарин И. П., Терин С. И. Зав. лаб., 20, 18 (1954).
14. Амшеев А. А. Зав. лаб., 34, 789 (1968).
15. Анализ минерального сырья (под ред. Книпович Ю. Н. и Морачевского Ю. В.). Л., Госхимиздат, 1956.
16. Англ. стандарт BS 3338, Part 18 (1966); РЖМет, 1967, 12К45С.
17. Анисеева Н. П. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 179.
18. Аоя К. Японск. пат. 13593 (1971); РЖХим, 1971, 24Г25ОП.
19. Алсит А. А., Янсон Э. Ю. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 4, 400 (1968).
20. Арапова Г. А., Нестерова Ю. С. Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, вып. 81, 39 (1962).
21. Арефьева Т. В., Пац Р. Г. Сборник научн. трудов Гос. н.-и. ин-та цветных металлов, № 10, 353 (1955).
22. Арефьева Т. В., Позднякова А. А. Сборник научн. трудов Гос. н.-и. ин-та цветных металлов, № 14, 67 (1958).
23. Арсенев В. И. Авт. свид. 327409 (1972); Бюлл. изобр., № 9 (1972).
24. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Пронин В. А. Ж. аналит. химии, 21, 504 (1966).
25. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Пронин В. А. Ж. аналит. химии, 22, 111 (1967).
26. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Пронин В. А. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 3, 138 (1966).
27. Атаманова С. П. Сб. «Методы анализа руд Кольского полуострова». Апатиты, 1970, стр. 51; РЖХим, 1970, 17Г123.
28. Бабаева А. В., Евстафьева О. Н. Ж. аналит. химии, 13, 304 (1958).

29. *Бабко А. К., Данилова В. Н., Каплан М. Л.* Укр. хим. ж., 32, 1009 (1966).
30. *Бабко А. К., Карнаухова Н. Н.* Ж. аналит. химии, 22, 868 (1967).
31. *Бабко А. К., Лисецкая Г. С.* Ж. неорган. химии, 1, 969 (1956).
32. *Бабко А. К., Марченко П. В., Назарчук Т. Н.* Зав. лаб., 21, 662 (1955).
33. *Бабко А. К., Михельсон П. Б., Кирпа И. М.* Укр. хим. ж., 28, 963 (1962).
34. *Бабко А. К., Назарчук Т. Н.* Ж. аналит. химии, 14, 174 (1959).
35. *Бабко А. К., Пятницкий И. В.* Количественный анализ. М., «Высшая школа», 1968.
36. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., «Химия», 1968.
37. *Бабко А. К., Тананайко М. М.* Укр. хим. ж., 24, 500 (1958).
38. *Бабко А. К., Тананайко М. М.* Сб. «Химия, технология и применение производных пиридина и хинолина». Рига, Изд-во АН ЛатвССР, 1960, стр. 289.
39. *Багдасаров К. Н.* Сообщение о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 15.
40. *Багдасаров К. Н., Гусейнова Т. М., Владимирова В. Ф.* Сборник научных сообщений Дагестанского ун-та. Кафедра химии, вып. 7, 55 (1971).
41. *Багдасаров К. Н., Коваленко П. Н.* Уч. зап. Ростовского ун-та, 40, 113 (1958).
42. *Багдасаров К. Н., Коваленко П. Н.* Уч. зап. Ростовского ун-та, 60, 109 (1959).
43. *Багдасаров К. Н., Шелепин О. Е., Будняцкая Н. И.* Сб. «Электрохимические и оптические методы анализа». Ростов-на-Дону, Изд-во Ростовского ун-та, 1963, стр. 176.
44. *Баев Ф. К.* Тезисы докладов Конференции научных работников Дона и Северного Кавказа. 1947, стр. 61; Цит. по [291], стр. 287.
45. *Баев Ф. К.* Уч. зап. Ростовского ун-та, 41, 135 (1958).
46. *Баев Ф. К., Коваленко П. Н.* Ж. аналит. химии, 20, 126 (1965).
47. *Баев Ф. К., Коваленко П. Н.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 7(10), 119 (1956).
48. *Бакиновская Л. М., Шкробот Э. П.* Сборник научных трудов Гинцветмета, № 23. М., «Металлургия», 1965, стр. 348.
49. *Балабанов Н. П., Сренц А.* Научни труды Висш. пед. ин-т (Пловдив), 8, 77 (1970); РЖХим, 1971, 12Г163.
50. *Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лиепиня З. Э.* Ж. аналит. химии, 15, 4 (1960).
51. *Баринов В. М., Айдаров Т. К.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 402.
52. *Басаргин Н. Н., Яковлев П. Я., Панарина Н. А.* Ж. аналит. химии, 25, 746 (1970).
53. *Басов В. Н., Агасян П. К., Костромин А. И.* Зав. лаб., 36, 778 (1970).
54. *Баюла А. Г., Лозинская В. С.* Сообщения Дальневосточного филиала СО АН СССР, вып. 13, 45 (1960).
55. *Баюла А. Г., Мельникова Н. М.* Зав. лаб., 28, 166 (1962).
56. *Безуглый Д. В., Петрусович И. А., Карлюка Т. Н.* Труды Харьковского политехн. ин-та, 8, 165 (1956).
57. *Белоглазова А. Д., Крупнов В. К., Сафаева Ф. З.* Зав. лаб., 34, 1057 (1968).
58. *Белый М. У., Гудыменко К. Ф.* Изв. АН СССР, серия физ., № 5, 579 (1956).
59. *Белый М. У., Куширенко И. Я.* Ж. прикл. спектроскопии, 10, 810 (1969).
60. *Белый М. У., Охрименко Б. А.* Укр. фіз. ж., 9, 1059 (1964).
61. *Белый М. У., Рудько Б. Ф.* Вісник Київського ун-ту, сер. фіз. та хімії, № 3, 67 (1960).
62. *Берль-Лунге.* Химико-технические методы исследования, т. 2, ч. 2, вып. 1. Л. — М., ГОНТИ, 1938.
63. *Берль-Лунге.* Химико-технические методы исследования, т. 2, ч. 2, вып. 2. Л. — М., ГОНТИ, 1938.
64. *Бетехтин А. Г.* Минералогия. М., Госгеолыздат, 1950.

65. *Вирюк Е. А., Равицкая Р. В.* Ж. аналит. химии, 25, 576 (1970).
66. *Бланк А. Б., Миренская И. И., Золотовицкая Э. С., Яковенко Е. И.* Ж. аналит. химии, 26, 656 (1971).
67. *Блащук В. П., Подольский В. А., Семенко А. С.* Сборник трудов Донецкого НИИ черной металлургии, вып. 26, 288 (1971).
68. *Блок Н. И.* Качественный химический анализ. М. — Л., Госхимиздат, 1952.
69. *Блок Р., Лестранж Р., Цвейг Г.* Хроматография на бумаге. М., ИЛ, 1954.
70. *Блюм И. А., Зырянова Н. Г.* Зав. лаб., 22, 46 (1956).
71. *Божевольнов Е. А.* Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1966.
72. *Бойчинова Е. С., Харитоновна Э. В.* Ж. прикл. химии, 38, 674 (1965).
73. *Боровик С. А., Бабаева А. В., Ушакова Н. И., Рудый Р. И.* Ж. аналит. химии, 13, 580 (1958).
- 73а. *Боровик-Романова Т. Ф., Беляев Ю. И., Куценко Ю. И., Павленко Л. И., Савинова Е. Н., Фарафонов М. М.* Спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
74. *Борчева Т. А., Николаева Т. Ф., Харламов И. П.* Сб. «Определение микропримесей», № 2. М., изд. МДНТП, 1968, стр. 58.
75. *Боуэн Г., Гиббонс Д.* Радиоактивационный анализ. М., Атомиздат, 1968.
76. *Бражников В. В., Сакодынский К. И.* Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 3 (24), 110 (1969).
77. *Брайнина Х. З.* Ж. аналит. химии, 21, 529 (1966).
78. *Брайнина Х. З., Крапивкина Т. А.* Ж. аналит. химии, 22, 74 (1967).
79. *Бриттон Х. Т. С.* Водородные ионы. Л., ОНТИ, 1936.
80. *Брицке М. Э.* Зав. лаб., 35, 1329 (1969).
81. *Буданова Л. М., Володарская Р. С., Канаев Н. А.* Анализ алюминиевых и магниевых сплавов. М., «Металлургия», 1966.
82. *Буданова Л. М., Платонова О. П.* Зав. лаб., 21, 1294 (1955).
83. *Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х.* Фотометрия пламени. М., ИЛ, 1962.
84. *Бурынина А. Г., Фабрикова Е. А.* Сб. «Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород», вып. 2. М., изд. ИМГРЭ, 1971, стр. 65.
- 84а. *Бусев А. И., Бырько В. М., Терещенко А. П., Новикова Н. Н., Найдина В. П., Терентьев П. Б.* Ж. аналит. химии, 25, 665 (1970).
85. *Бусев А. И., Живописцев В. П., Петров В. И., Махнев И. А.* Talanta, 19, 173 (1972).
86. *Бусев А. И., Иванютин М. И.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 11, 172 (1960).
87. *Бусев А. И., Кирспуу Х. К.* Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 219, 215 (1968).
88. *Бырько В. М.* Кандидатская диссертация. МГУ, 1964.
89. *Быховцова Т. Т., Церковницкая И. А.* Авт. свид. 159064 (1963); Бюлл. изобр., № 23 (1963).
90. *Важнейшие органические и неорганические реактивы.* М., Госхимиздат, 1959.
91. *Вакамацу С.* Japan Analyst, 9, 858 (1960); РЖХим, 1961, 10Д83.
92. *Вакамацу С.* Japan Analyst, 11, 1151 (1962); РЖХим, 1963, 19Г117.
- 92а. *Ван Чжи-сян.* Хуасю шицзе, 12, 85 (1957); РЖХим, 1958, 882.
93. *Варанд В. Л.* Научн. труды Иркутского НИИ редких и цветных металлов, вып. 11, 56 (1963).
94. *Васильев В. В., Новиков Р. Н.* Уч. зап. ЛГУ, серия хим., № 163, 15 (1953).
95. *Ватаман И. И., Чикризова Е. Г.* Зав. лаб., 34, 1178 (1968).
96. *Вердизаде А. А.* Уч. зап. Азерб. ун-та, серия хим., № 4, 23 (1963).
97. *Веселаго Л. И.* Ж. аналит. химии, 24, 464 (1969).
98. *Веселаго Л. И.* Сб. «Химико-термическая обработка железных руд». М., «Наука», 1969, стр. 143.
99. *Викторова М. Е.* Сб. «Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород», вып. 2. М., изд. ИМГРЭ, 1971, стр. 10.
100. *Викторова М. Е., Салтыкова В. С.* Сб. «Новые методические исследования»

- по анализу редкометалльных минералов, руд и горных пород». М., «Наука», 1970, стр. 6.
101. *Виноградов Л. Н., Скоморохов Б. А., Козлова Г. И.* Технология легких сплавов. Научно-техн. бюлл. ВИЛСа, № 3, 81 (1971).
 102. *Виноградова Е. Н., Васильева Л. Н.* Ж. аналит. химии, 17, 579 (1962).
 103. *Виноградова Е. Н., Галлай З. А., Финогенова З. М.* Методы полярографического и амперометрического анализа. М., Изд-во МГУ, 1960.
 104. *Витальская И. М.* Уч. зап. Ярославского технол. ин-та, 2, 65 (1957).
 105. *Власова Г. М.* Уч. зап. ЦНИИ оловянной пром-сти, № 1, 14 (1965).
 106. *Вольнец М. П., Ермаков А. Н., Фомина Т. В.* Ж. аналит. химии, 25, 1864 (1970).
 107. *Вольнец М. П., Чулкина Л. С., Фомина Т. В.* Зав. лаб., 35, 554 (1969).
 108. *Вольнов Ю. Н.* Ж. физ. химии, 36, 1068 (1962).
 109. *Ганиев А. Г., Рыбнов В. В., Ризаева Ш. Ш.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 278.
 110. *Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Худайберганов У.* Сб. «Ядерная физика и применение», ч. 1. Ташкент, «Фан», 1966, стр. 126.
 111. *Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
 112. *Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. Н.* Зав. лаб., 23, 527 (1957).
 113. *Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. Н.* Сборник научн. трудов ГНИИ цветных металлов, № 18, 18 (1961).
 114. *Гильберт Э. Н., Пронин В. А.* Ж. аналит. химии, 23, 1747 (1968).
 115. *Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Иванов Г. В.* Радиохимия, 10, 747 (1968).
 116. *Гладской В. М., Иванова Г. А., Кузьмин Н. М., Кузовлев И. А.* Ж. аналит. химии, 26, 1087 (1971).
 117. *Гладышев В. П., Сыськова Д. Н., Еникеев Р. Ш., Кучеренко Н. А., Войлокова В. В.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 15, 213 (1965).
 118. *Глухов Г. Г., Гильберт Э. Н.* Радиохимия, 12, 533 (1970).
 119. *Голуб А. М., Огняник С. С.* Укр. хим. ж., 27, 283 (1961).
 120. *Голубович В. Б., Кашань Б.* Гласник Хем. друштва (Београд), 27, 85 (1962); РЖХим, 1963, 21Г132.
 121. *Гольданский В. И.* Эффект Мессбауэра и его применение в химии. М., Изд-во АН СССР, 1963.
 122. *Гольданский В. И., Гербер Р. Г.* Химические применения мессбауэровской спектроскопии. М., «Мир», 1970.
 123. *Гонзер Б., Стрэдёр Дж.* Сб. «Коррозия металлов», т. 1. Л. — М., Госхимиздат, 1952, стр. 334.
 124. *Горбенко Ф. П.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 274.
 125. *Гордон Б. Е., Танклевская Р. М.* Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, «Штиинца», 1962, стр. 58.
 126. *Городовых В. Е., Захаров М. С., Пичугина В. М.* Сб. «Спектральные и химические методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1964, стр. 110.
 127. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии. Киев, Изд-во АН УССР, 1962.
 128. *Горянская Г. П., Каплан Б. Я., Ковалик И. В., Мерисов Ю. И., Назарова М. Г.* Ж. аналит. химии, 27, 1498 (1972).
 129. *Гото М., Исии Д. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 89, 1080 (1968); РЖХим, 1969, 13Г43.
 130. *Гото Х. J.* Japan Soc. Lubricat. Engng, 18, 1167 (1965); РЖМет, 1966, 4К47.
 - 130а. *Гото, Какита, Сасэ.* J. Japan Inst. Metals, 21, 385 (1957); РЖХим, 1958, 24878.
 131. *Гото Х., Маэда Ф. J.* Japan Inst. Metals, 33, 716 (1969); РЖХим, 1970, 2Г153.
 132. *Громошинская Т. Ф.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 299.
 - 132а. *Гудыменко К. Ф., Белый М. У., Скачко М. А.* Зав. лаб., 24, 1066 (1958).

133. Гумилевская Г. П., Чеканова В. Д., Гусева К. С., Ташкова З. И., Мурилина А. И. Труды Всес. научно-исслед. и проектно-технол. ин-та электроугольных изделий, 1, 119 (1970).
134. Гурьев С. Д., Сараева Н. Ф. Зав. лаб., 24, 1195 (1958).
135. Гурьев С. Д., Сараева Н. Ф. Сборник научн. трудов ГНИИ цветных металлов, № 18, 48 (1961).
136. Гэнда С., Морикава Т. Sci. and Ind., 43, 265 (1969); РЖХим, 1969, 23Г213.
137. Давыдова З. М., Газиева М. Т., Пометун Е. А., Корешина Ю. Б. Докл. АН ТаджССР, 15, 43 (1972).
138. Данилова В. Н., Лисиченок С. Л. Ж. аналит. химии, 24, 1061 (1969).
139. Данилова В. Н. Зав. лаб., 29, 407 (1963).
140. Данилова В. Н., Лузина Л. Н. Укр. хим. ж., 32, 290 (1966).
141. Датэ К., Амэмия Т., Хирата Х. Nat. Techn. Rept., 11, 398 (1965); РЖХим, 1966, 17Г156.
142. Девярых Г. Г., Рачков В. Г., Агафонов И. Л. Ж. аналит. химии, 24, 439 (1969).
143. Деллимарский Ю. К., Городынский А. В. Электродные процессы и методы исследования в полярографии. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
144. Джелал М. Б., Радиволевич Ж. М. Гласник Хем. друштва (Београд), 23-24, 179 (1958—1959), РЖХим, 1961, 6Д57.
145. Дин С., Чэнь Г. Scientia, № 3, 93 (1959); РЖХим, 1960, 4573.
146. Донец Ю. Т. Обогащение руд, № 3 (69), 54 (1967).
147. Доно Ц., Накагава Г., Номура Ц. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 1249 (1962); РЖХим, 1963, 18Б486.
148. Драницкая Р. М., Гаврильченко А. И., Охитина Л. А. Ж. аналит. химии, 25, 1740 (1970).
149. Дубски И. Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 4045 (1959).
150. Дымов А. М., Иванов И. Г., Романцева Т. И. Ж. аналит. химии, 26, 2360 (1971).
151. Дьяченко Т. Ф. Научн. труды Днепропетровского хим.-технол. ин-та, ч. 2, вып. 12, 87 (1961).
152. Евдокимов В. И., Морозов И. С. Изв. АН СССР, серия хим., № 1, 147 (1960).
153. Елинсон С. В., Петров К. И. Аналитическая химия циркония и гафния. М., «Наука», 1965.
154. Елинсон С. В., Цветкова В. Т. Зав. лаб., 37, 662 (1971).
155. Ерохина К. И., Лемберг И. Х., Макашева И. Е., Маслов И. А., Обухов А. П. Зав. лаб., 25, 821 (1960).
156. Ерошина Р. А., Пронина Г. К., Легалова Т. В., Шебашева Т. М. Научн. труды Ленинградской лесотехн. академии, вып. 100, 325 (1967).
157. Жаброва Г. М., Егоров Е. В. Успехи химии, 30, 764 (1961).
158. Жаровский Ф. Г., Шпак Э. А., Пискунова Э. В. Укр. хим. ж., 29, 102 (1963).
159. Живописцев В. П. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 17, 309 (1969).
160. Живописцев В. П., Минин А. А., Милютин Л. Л., Селезнева Е. А., Литова В. Х. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 14, 133 (1963).
161. Живописцев В. П., Минина В. С. Уч. зап. Пермского ун-та, № 159, 259 (1966).
162. Живописцев В. П., Минина В. С. Уч. зап. Пермского ун-та, № 173, 196 (1968).
163. Живописцев В. П., Минина В. С., Петров Б. И. Ж. аналит. химии, 22, 495 (1967).
164. Живописцев В. П., Петров Б. И., Селезнева Е. А., Сибиряков Н. Ф. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 17, 304 (1969).
165. Живописцев В. П., Селезнева Е. А., Брагина З. И., Липчина А. П. Уч. зап. Пермского ун-та, № 141, 213 (1966).
166. Живописцев В. П., Селезнева Е. А., Минина В. С., Брагина З. И. Ж. аналит. химии, 26, 761 (1971).

167. *Заворотнова Г. И.* Бюлл. научно-техн. информации ЦНИИ оловянной пром-сти, № 2, 61 (1962).
168. *Заворотнова Г. И. Ж.* аналит. химии, 20, 774 (1965).
169. *Заворотнова Г. И.* Зав. лаб., 33, 446 (1967).
170. *Заичко Л. Ф., Захаров М. С.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 5-6. М., изд. ИРЕА, 1963, стр. 79.
171. *Заичко Л. Ф., Захаров М. С., Шипкова Л. Г.* Изв. Томского политехн. ин-та, 167, 105 (1967).
- 171а. *Заичко Л. Ф., Янкаускас В. Ф., Захаров М. С.* Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 192.
172. *Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Шрейдер Е. Я.* Таблицы спектральных линий. М., Физматиздат, 1962.
173. *Зайковский Ф. В., Фуртова Е. В.* Авт. свид. 174821 (1965); Бюлл. изобр., № 18 (1965).
174. *Зайчикова Л. Б., Лутченко Н. Н.* Сборник научн. трудов ГНИИ цветных металлов, № 18, 45 (1961).
175. *Захаров Л. С., Камынина Л. В.* Зав. лаб., 37, 1335 (1971).
176. *Захаров М. С., Комышева Л.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 5-6. М., изд. ИРЕА, 1963, стр. 84.
177. *Захаров М. С., Пичугина В. М.* Изв. Томского политехн. ин-та, 128, 46 (1964).
178. *Зверев Л. В., Петрова Н. В.* Зав. лаб., 23, 1403 (1957).
179. *Зверева М. Н., Дмитриева Е. А.* Уч. зап. ЛГУ, № 297, 41 (1960).
180. *Зверева М. Н., Орлов В. В.* Вестник ЛГУ, № 22, 152 (1959).
181. *Зеленева А. И., Козловский М. Т.* Зав. лаб., 30, 1193 (1964).
182. *Зеленина Т. П., Гладышева Л. Ф., Зиновьева Л. Д.* Сборник научн. трудов ГНИИ цветных металлов, № 9, 124 (1965).
183. *Зернов Б. В.* Сб. «Чистые металлы и полупроводники». М., Metallurgizdat, 1959.
184. *Зернов Б. В., Шарвин Ю. В. Ж.* эксперим. и теор. физики, 36, 1038 (1959).
185. *Зив Е. Ф., Зубынина К. Б.* Научн. труды ГИРЕДМЕТ, 35, 108 (1971).
186. *Зинченко В. А., Рудина С. И.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 292.
187. *Золотов Ю. А.* Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968.
188. *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М., Ламбрев В. Г.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 15, 51 (1965).
189. *Золотов Ю. А., Петрухин О. М., Кузьмин Н. М.* Сб. «Химические основы экстракционного метода разделения элементов». М., «Наука», 1966, стр. 28.
190. *Золотов Ю. А., Спиваков Б. Я., Гаврилина Г. Н. Ж.* аналит. химии, 24, 1168 (1969).
191. *Золотухин Г. Е.* Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 149.
192. *Иванов Д. Н., Иванова Н. Н., Орлова Л. П.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 15, 306 (1965).
193. *Иванова Г. Ф. Ж.* аналит. химии, 21, 1307 (1966).
194. *Иванова М. С.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 7 (10), 77 (1956).
195. *Иванова Н. П.* Сб. «Материалы докладов V научно-технической конференции Кишиневского политехнического института». Кишинев, изд. КПИ, 1969, стр. 180.
196. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961.
197. *Иесалник А. А.* Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 3, 297 (1970).
198. *Икэгами С., Каммори М.* Japan Analyst, 5, 379 (1956); РЖХим, 1957, 15778.
199. *Ингам Р., Розенберг С., Гильман Г., Рикенс Ф.* Оловоорганические и германийорганические соединения. М., ИЛ, 1962.

200. *Индиченко Л. Н.* Спектральный анализ минеральных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1960.
201. *Иофа Б. З., Митрофанов К. П., Плотникова М. В., Копач С.* Радиохимия, **6**, 419 (1964).
202. *Исаева Е. А., Макашева И. Е., Маслов И. А.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 100.
203. *Исаков П. М.* Информ. сборник Всес. научно-исслед. геол. ин-та, № 4, 146 (1956).
204. *Исаков П. М.* Качественный химический анализ руд и минералов методом растринирования порошков. М., Госгеолтехиздат, 1955.
205. *Исихара Я., Кога М., Йококура К., Утида С. J.* Japan Chem., прилож. № 66, ч. 2, 165 (1965); РЖХим, 1966, 9Г151.
206. *Исихара Я., Комуро Х.* Japan Rnalyst, **12**, 380 (1963); РЖХим, 1963, 20Г112.
207. *Истрин М. А., Левитин В. Х., Миллер С. М., Рубинштейн И. Г.* Вторичные цветные металлы. М., Metallургиздат, 1956.
208. *Ито Т., Абэ М. J.* Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec. **63**, 1699 (1960); РЖХим, 1961, 18Б438.
209. *Йованович М. С.* Гласник Хем. друштва (Београд), **19**, 297 (1954).
210. *Йованович М. С.* Гласник Хем. друштва (Београд), **20**, 39 (1955).
211. *Йованович М. С., Йованович Б. М., Стойилкович Р. М.* Гласник Хем. друштва (Београд), **23-24**, 511 (1958—1959).
212. *Йованович М. С., Янкович С. Дж.* Гласник Хем. друштва (Београд), **20**, 125 (1955).
213. *Йованович М. С., Костич С. Ж.* Гласник Хем. друштва (Београд), **22**, 353 (1957).
214. *Кавабути К. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **87**, 262 (1966); РЖХим, 1967, 8Г71.
215. *Кавабути К., Кая М., Оуги Й.* Japan Analyst, **15**, 543 (1966); РЖХим, 1967, 5Г153.
216. *Кавабути К., Кирияма Т.* Japan Analyst, **16**, 128 (1967); РЖХим, 1967, 17Г165.
217. *Кавасима И. J.* Spectroscop. Soc. Japan, **17**, 22 (1968); РЖХим, 1969, 5Г120.
218. *Кавасима И., Токива К. J.* Japan Inst. Metals, **29**, 1201 (1965); РЖМет, 1966, 7К36.
219. *Кавасэ А., Огава Х.* Japan Analyst, **11**, 1155 (1962); РЖХим, 1963, 16Г161.
220. *Кавахата М., Мотидзуки Х., Кадзияма Р., Исии М.* Japan Analyst, **11**, 963 (1962); РЖХим, 1963, 20Г98.
221. *Калинин А. И., Кузнецов Р. А.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 93.
- 221а. *Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В.* Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 108.
222. *Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В.* Сб. «Радиохимические методы определения микроэлементов». М.—Л., «Наука», 1965, стр. 176.
223. *Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В.* Радиохимия, **4**, 575 (1962).
224. *Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В., Цепурник В. Э.* Сб. «Радиохимические методы определения микроэлементов». М.—Л., «Наука», 1965, стр. 161.
225. *Калинин С. К., Наймарк Л. Э., Марзуванов В. Л., Исмагулова К. И.* Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа. М., Госгеол-издат. 1956.
226. *Камада Х., Сакаи Т., Мияко К.* Annual Rept. Engng Res. Inst. Foc. Engng, Univ. Токуо, **23**, 43 (1965); РЖХим, 1966, 1Г170.
227. *Каммори О., Кавасэ Х., Инамото И.* Japan Analyst, **15**, 1219 (1966); РЖХим, 1967, 9Г129.
228. *Каммори О., Такахари Т., Бандо С.* Japan Analyst, **16**, 826, (1967); РЖХим, 1968, 21Г101.

229. Канэсигэ Т., Такидзава М., Нагаи Х. *Japan Analyst*, **13**, 780 (1964); РЖХим, 1965, 11Г85.
230. Каплан Б. Я., Севастьянова Т. Н., Ширяева О. А. *Зав. лаб.*, **37**, 13 (1971).
231. Капланский С. И., Гуревич А. Б., Коршунов И. А. *Зав. лаб.*, **11**, 916 (1945).
232. Карабаи А. Г., Мосеев Л. И., Кузнецов В. А. *Ж. неорганической химии*, **5**, 1358 (1960).
233. Карапетян Е. Т., Шарко Е. Д. Обогащение руд, № 1-2 (85-86), 102 (1970).
234. Карбацков Ю. А., Стромберг А. Г. *Ж. аналитической химии*, **19**, 1341 (1964).
235. Карякин Ю. В. Кислотно-основные индикаторы. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
236. Катаев Г. А., Слезко Н. И. *Труды Томского ун-та*, **170**, 76 (1964).
237. Като Э., Уэно Х. *Japan Inst. Metals*, **31**, 1154 (1967); РЖМет, 1968, 5К51.
238. Кацков Д. А., Львов Б. В. *Ж. прикладной спектроскопии*, **10**, 382 (1969).
239. Кибоку М., Исимура Т. *Japan Analyst*, **9**, 1015 (1960); РЖХим, 1961, 14Д30.
240. Кива Н. К., Брайнина Х. З. Сборник научных трудов по химии Свердловского института народного хозяйства. Свердловск, Б. м., 1971, стр. 4; РЖХим, 1972, 14Г148.
241. Кида К., Абэ М., Нисиэаки С., Кусака Т. *Japan Analyst*, **10**, 1217 (1961); РЖХим, 1962, 13Д82.
- 241а. Кимура, Сайто, Какихана, Исимори. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **74**, 305 (1953); РЖХим, 1956, 1133.
242. Китагава Т. *Japan Analyst*, **10**, 603 (1961); РЖХим, 1962, 7Д82.
243. Китагава Т., Накано К. *Japan Analyst*, **10**, 1235 (1961); РЖХим, 1962, 12Д81.
244. Китамура С. Титаниуму дзирокониуму, **17**, 484; РЖХим, 1970, 5Г186.
245. Киш П. П., Онищенко Ю. К. *Ж. аналитической химии*, **23**, 1651 (1968).
246. Киш П. П., Онищенко Ю. К. *Ж. аналитической химии*, **25**, 500 (1970).
247. Киш П. П., Онищенко Ю. К. *Зав. лаб.*, **36**, 520 (1970).
248. Киш Т. А. *Гласник Хем. друштва (Београд)*, **29**, 107 (1964).
249. Киш Т. А. Там же, стр. 213.
250. Классен А. Электроанализ. М.—Л., Госхимтехиздат, 1934.
251. Клетеник Ю. Б., Быховская И. А. *Ж. аналитической химии*, **25**, 351 (1970).
252. Климов И. Т. Гидрохимические материалы, **37**, 114 (1964).
253. Клячко Ю. А., Шапиро С. А. Курс химического качественного анализа. М., Госхимиздат, 1960.
254. Ковалева А. Г., Коваленко П. Н. *Зав. лаб.*, **19**, 653 (1953).
255. Коваленко П. Н. *Зав. лаб.*, **36**, 534 (1970).
256. Коваленко П. Н. *Укр. хим. ж.*, **24**, 656 (1958).
257. Коваленко П. Н., Ковалева А. Г. *Уч. зап. Ростовского ун-та*, № 6, 51 (1954).
258. Коваленко П. Н., Лекторская Н. А. *Зав. лаб.*, **16**, 924 (1950).
259. Коваленко П. Н., Нгуен Чонг Биэу, Гейдерович О. И. *Укр. хим. ж.*, **30**, 1344 (1964).
260. Коган Ф. И., Коваленко П. Н., Иванова З. И. *Укр. хим. ж.*, **30**, 395 (1964).
261. Кодзима. *Japan Analyst*, **6**, 139, 142 (1957); РЖХим, 1958, 881.
262. Кодирь С., Старчик Л. П. *Зав. лаб.*, **36**, 191 (1970).
263. Козловский М. Т., Гладышев В. П., Гейрихс К. Я., Тембер Г. А. *Ж. прикладной химии*, **37**, 2402 (1964).
264. Кокорин А. И. *Уч. зап. Кишиневского ун-та*, **7**, 51 (1953).
265. Кольгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ, т. 3. М., Госхимиздат, 1961.
266. Кольгоф И. М., Лицгейн Д. Д. Полярография. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
267. Кольгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
268. Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа. Харьков, Изд-во Харьковского ун-та, 1955.

269. Кониси С. J. Metal Finish, Soc. Japan, 13, 159 (1962); РЖХим, 1963, 22Г92.
270. Коннов А. В. Зав. лаб., 19, 166 (1953).
271. Коно Т. Japan Analyst, 20, 552 (1971); РЖХим, 1971, 24Г143.
272. Коновалов Э. Е., Пейзулаев Ш. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 15, 375 (1965).
273. Копанская Л. С., Ляликов Ю. С., Кириллова С. Г. Изв. АН МолдССР, серия биол. и хим., № 6, 19 (1968).
274. Копанская Л. С., Цвигун Г. В. Сб. «Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа». Кишинев, изд. Ин-та химии АН Молд. ССР, 1969, стр. 87.
275. Корабельник Р. К. Зав. лаб., 22, 1297 (1956).
276. Корнилов И. И., Матвеева Н. М., Пряхина Л. И., Полякова Р. С. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М., «Наука», 1966.
277. Коршунов И. А., Глазов В. М. Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2(18), 55 (1967-1968).
278. Кост А. Н., Бусев А. И., Грандберг И. И., Быррько В. М. Научн. доклады высшей школы. Химия и хим. технология, № 2, 349 (1958).
279. Костромин А. И., Ахметов А. А. Ж. аналит. химии, 24, 503 (1969).
280. Костромин А. И., Мосолов В. В., Южанина И. Д. Ж. аналит. химии, 27, 1115 (1972).
281. Костромин А. И., Флегонтов С. А. Зав. лаб., 27, 528 (1961).
282. Котляр Е. Е., Назарчук Т. Н. Бюлл. Ин-та металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, № 6, 121 (1961).
283. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия, ч. 2. М., «Мир», 1969.
284. Колкин И. В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, № 1, 56 (1960).
285. Красюкова Н. Г., Хализова В. А. Сб. «Минералого-петрографические очерки Забайкалья». Улан-Удэ, Бурятское книжное изд-во, 1968, стр. 159.
286. Краткая химическая энциклопедия, т. 3. М., «Советская энциклопедия», 1964.
287. Крешков А. П. Основы аналитической химии, кн. 1. М., «Химия», 1970.
288. Крешков А. П. Основы аналитической химии, кн. 2. М., «Химия», 1971.
289. Крешков А. П., Кузнецова Л. Б. Труды Московского хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 58, 258 (1968).
290. Крисс Е. Е., Руденко В. К., Яцимирский К. Б., Вершинин В. И. Ж. аналит. химии, 25, 1603 (1970).
291. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
- 291а. Куделя Е. С. Спектральный анализ металлов и сплавов. Киев, Гостехиздат УССР, 1961.
292. Кузнецов В. И. Ж. прикл. химии, 10, 1512 (1940).
293. Кузнецов В. И. Ж. прикл. химии, 13, 134 (1961).
294. Кузнецов В. И. Зав. лаб., 7, 1326 (1938).
295. Кузнецов В. И. Зав. лаб., 11, 263 (1945).
296. Кузнецов В. И. Сб. «Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г.». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 301.
297. Кузнецов В. И., Банковский Ю. А., Невиньш А. Ф. Ж. аналит. химии, 13, 267 (1958).
298. Кузнецов В. И., Горшков В. В., Орлова Л. П. Агрохимия, № 2, 118 (1964).
299. Кузнецов В. И., Каранович Г. Г., Драпкина Д. А. Зав. лаб., 16, 787 (1950).
300. Кузнецов Ю. Н., Протопопова Н. П., Иванова Г. В. Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 406.
301. Кузнецова Е. Т., Талалаева О. Д., Тихонов А. С. Сборник трудов Воронежского отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, вып. 1, 151 (1957).
302. Кузьмина Н. Н., Никулаева Т. А., Ярцев М. Г. Сб. «Методы контроля химического состава неорганических и органических соединений», Куйбышев, Средне-Волж. ЦБТИ, 1966, стр. 20.

303. Кузьмина Н. Н., Рунтов В. И., Сонгина О. А. Зав. лаб., 35, 274 (1969).
304. Кузьмович В. В. Сб. «Полярография расплавленных солей». Киев, Изд-во АН УССР, 1962, стр. 30.
305. Курбатова В. И., Калашичкова Л. Я., Емашева Г. Н., Никулина И. Н., Феофанова В. В. Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, 5, 111 (1969).
306. Курбатова В. И., Степин В. В. Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, 1, 14 (1964).
307. Кэй Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., Физматиздат, 1962.
308. Лабковская Д. Б., Братчикова Н. И., Лазарева Г. А. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 211.
309. Лабий Ю. М. Укр. хим. ж., 28, 641 (1962).
310. Лаврентьев Ю. Г. Сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 3. Л., изд. СКБ РА, 1968, стр. 19.
311. Лаврентьев Ю. Г. Зав. лаб., 35, 933 (1969).
312. Лайтinen Г. А. Химический анализ. М., «Химия», 1966.
313. Лайбров В. Г., Родин Н. Н., Язиков И. Ф., Некрасов В. В., Домбровский М. А., Красевичев В. В. Сб. «Ядерно-физические методы анализа вещества». М., Атомиздат, 1971, стр. 90.
314. Лапцкая Е. В., Горбенко Ф. П., Вельштейн Э. И. Зав. лаб., 34, 1446 (1968).
315. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
316. Лебедева Н. В., Назаренко В. А. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 11, 287 (1960).
317. Левин И. С. Изв. СО АН СССР, № 2, 53 (1960).
318. Левин И. С., Азаренко Т. Г. Зав. лаб., 28, 1313 (1962).
319. Левин И. С., Михайлов В. А. Докл. АН СССР, 133, 1392 (1961).
320. Легейдо В. А., Кузнецова А. И., Огнева Э. Я. Сб. «Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах». М., «Наука», 1972, стр. 24.
321. Лекторская Н. А., Коваленко П. Н. Научн. доклады высшей школы. Химия и хим. технология, № 1, 102 (1959).
322. Лекторская Н. А., Коваленко П. Н. Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, «Штиинца», 1962, стр. 94.
323. Лельчук Ю. Л., Ивашина В. А. Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 223.
324. Лельчук Ю. Л., Кристалев П. В., Скрипова Л. Л., Кристалева Л. Б. Изв. Томского политехн. ин-та, 128, 96 (1964).
325. Лельчук Ю. Л., Соколов В. Б., Деткова Г. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 349.
326. Лельчук Ю. Л., Соколов В. Б., Дрелина О. А. Изв. Томского политехн. ин-та, 128, 101 (1964).
327. Лельчук Ю. Л., Соколов В. Б., Курьшева Е. А. Там же, стр. 106.
328. Ли Гын, Ли Сек Чер, Лим Хон Гюн. Пунсок хвахак, 5, 112 (1966); РЖХим, 1967, 8Г100.
329. Ли Гын, Лим Хын Гюн, Ли Сек Чер. Пунсок хвахак, 4, 182 (1965); РЖХим, 1967, 4Г124.
330. Лисецкая Г. С. Автореферат кандидатской диссертации. Киев, КГУ, 1954.
331. Лисецкая Г. С., Фрегер С. В., Зайончковская Е. К. Зав. лаб., 33, 282 (1967).
332. Литвиненко Н. И., Лысцова Г. Г., Мирошниченко В. В., Бородулина Л. М. Сборник трудов Украинского НИИ спец. сталей, сплавов и ферросплавов, вып. 4, 184 (1970).
333. Лошкарев А. Г. Ж. прикл. химии, 31, 1493 (1958).
334. Лурье Ю. Ю. Труды Всес. конференции по аналит. химии, 1, 231 (1939).
335. Лурье Ю. Ю., Троицкая М. И. Зав. лаб., 5, 809 (1936); 6, 153 (1937).
336. Лысенко В. И. Сборник трудов ГНИИ цветных металлов, № 5, 88 (1959).

337. Любомилова Г. В., Миллер А. Д. Сб. «Новые методические исследования по анализу редкометалльных минералов, руд и горных пород». М., «Наука», 1970, стр. 90.
338. Макашева И. Е., Маслов И. А., Обухов А. П. Ж. аналит. химии, 15, 329 (1960).
339. Малахов В. В., Протопопова Н. П., Трухачева В. А., Юделевич И. Г. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 16, 89 (1968).
340. Малофеева Г. И., Рассказова В. С., Андреева Н. П., Руднев Н. А. Ж. аналит. химии, 26, 703 (1971).
341. Мамуро Т., Мацуда Я., Мидзохата А., Такэути Т., Фудзита А. Radioisotopes, 20, 111 (1971); РЖХим, 1971, 19Г143.
342. Манева Д., Машев Н., Толева П. Научн. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст (Пловдив), 7, 425 (1960); РЖХим, 1961, 4Д23.
343. Манева Д., Толева П., Бонева А. Научн. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст (Пловдив), 10, 245 (1963); РЖХим, 1965, 6Г64.
344. Манева Д., Толева П., Бонева А. Там же, стр. 249.
345. Марченко Э. Фотометрическое определение элементов. М., «Мир», 1971.
346. Марченко П. В., Вдовенко М. Е., Набиванец Б. И., Обошончик Н. В., Спиваковская Н. Е. Зав. лаб., 27, 638 (1961).
347. Марченко П. В., Обошончик Н. В. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 16, 41 (1968).
348. Маслов И. А., Лукницкий В. А. Справочник по нейтронному активационному анализу. Л., «Наука», 1971.
349. Мацумото Т. Japan Analyst, 14, 837 (1965); РЖХим, 1966, 17Г148.
350. Мацумура Т., Котани Н., Гото Т. Japan Analyst, 17, 933 (1968); РЖХим, 1969, 3Г134.
351. Мазкава С., Ионэяма И., Като К. J. Japan Inst. Metals, 30, 82 (1966); РЖХим, 1967, 8Г147.
352. Мазкава С., Ионэяма И., Като К. J. Japan Inst. Metals, 30, 86 (1966); РЖХим, 1967, 13Г125.
353. Мазкава С., Ионэдзава И., Фудзимора Э. Japan Analyst, 10, 1335 (1961); РЖХим, 1962, 18Д75.
354. Мазкава С., Ионэяма И., Фудзимори Э. Japan Analyst, 11, 493 (1962); РЖХим, 1963, 4Г107.
355. Мазкава С., Като К. Japan Analyst, 15, 1130 (1966); РЖХим, 1967, 12Г161.
356. Мазкава С., Като К. Japan Analyst, 20, 474 (1971); РЖХим, 1971, 19Г103.
357. Мазкава С., Судзуки Т. Japan Analyst, 15, 477 (1966); РЖХим, 1966, 24Г147.
358. Маниц А. Д. Зав. лаб., 12, 666 (1946).
359. Меламед Ш. Г., Салтыкова А. М. Зав. лаб., 23, 573 (1957).
360. Мешкова В. С. Бюлл. научно-техн. информации ЦНИИ олова, № 3, 61 (1961).
361. Мидзуно К., Сайта Й., Сио Х. Japan Analyst, 20, 204 (1971); РЖХим, 1971, 19Г123.
362. Мидзуно Т., Мацумура Т., Котани Н., Гото Т. J. Japan Inst. Metals, 34, 476 (1970); РЖХим, 1970, 23Г157.
363. Микельски Я., Строньски И. Nukleonika, 6, 775 (1961).
364. Миллер А. Д., Степанов П. А. Спектральное определение микроэлементов в воде и вытяжках на основе соосаждения с сульфидом кадмия. Обмен опытом, вып. 17. Л., изд. ВНИИ методики и техники разведки, 1959.
365. Миура. J. Japan Inst. Metals, 20, 573, 576 (1956); РЖХим, 1957, 48263.
366. Михельсон П. Б. Укр. хим. ж., 28, 643 (1962).
367. Мищенко Л. В., Купарисова Л. С. Зав. лаб., 36, 1048 (1970).
368. Мищенко Л. В., Левин И. С., Заичко Л. Ф., Шаталова А. А. Уч. зап. ЦНИИ оловянной пром-сти, № 2, 79 (1966).
369. Младенович С. Н. Гласник Хем. друштва (Београд), 25-26, 113 (1960-1961).

370. Младенович С. Н., Гемович М. Гласник Хем. друштва (Београд), 33, 355 (1968).
371. Модылевская К. Д. Бюлл. Ин-та металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, № 6, 124 (1961).
372. Моисеев В. В., Кузнецов Р. А., Калинин А. И. Reinststoffe Wissenschaft und Technik. Berlin, 1963, S. 449.
373. Молоткова А. С., Золотухин В. К. Зав. лаб., 14, 46 (1948).
374. Морачевский Ю. В., Столяров К. П., Столярова И. А. Вестник ЛГУ, № 5, 113 (1953).
375. Моргунов А. Ф., Фомин В. В. Ж. неорган. химии, 7, 948 (1962).
376. Мори И. Japan Analyst, 19, 455 (1970); РЖХим, 1970, 22Г105.
377. Мори И. J. Pharm. Soc. Japan, 90, 778 (1970); РЖХим, 1971, 5Г118.
378. Морозова О. В., Мельчкова З. Е., Степин В. В. Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, 2, 60 (1965).
379. Моррисон Д., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960.
380. Мукаи К., Мотидзуки Ю. Japan Analyst, 17, 452 (1968); РЖХим, 1968, 21Г112.
381. Мун А. И., Бектуров А. Б., Мазурова А. Л. Труды Ин-та химических наук АН КазССР, 25, 59 (1969).
382. Мурано М., Миядзаки С. Japan Analyst, 15, 657 (1966); РЖХим, 1967, 8Г102.
383. Мурач Н. Н., Севрюков Н. Н., Полькин С. И., Быков Ю. А. Металлургия олова. М., Metallurgizdat, 1964.
384. Мухина З. С. Зав. лаб., 14, 1388 (1948).
385. Мухина З. С., Жемчужная И. А., Котова Г. С. Ж. аналит. химии, 17, 170 (1962).
386. Мухина З. С., Котова С. Г., Кузьмичева Р. А., Кондукова Н. С. Сб. «Физико-химические методы анализа металлов и сплавов». Б. м., 1969, стр. 113; РЖХим, 1970, 11Г174.
387. Мухина З. С., Никитина Е. И., Буданова Л. М., Володарская Р. С., Поляк Л. Я., Тихонова А. А. Методы анализа металлов и сплавов. М., Госиздат оборонной промышленности, 1959.
388. Мухина З. С., Тихонова А. А., Жемчужная И. А. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 71 (1960).
389. Мышляева Л. В., Максимова Т. Г. Ж. аналит. химии, 23, 1584 (1968).
390. Надежина Л. С., Гринзайд Е. Л., Новаковская Э. Г. Ж. аналит. химии, 23, 86 (1968).
391. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Шустова М. Б., Шитарева Г. Г., Винковецкая С. Я., Флянтикова Г. В. Зав. лаб., 32, 267 (1966).
392. Назаренко В. А., Лебедева Н. В. Ж. аналит. химии, 10, 289 (1955).
393. Назаренко В. А., Лебедева Н. В. Зав. лаб., 28, 268 (1962).
394. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Винарова Л. И. Ж. аналит. химии, 28, 1100 (1973).
395. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Шустова М. Б. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 142.
396. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Шустова М. Б., Фуга Н. А., Эстерлис К. А. Там же, стр. 179.
397. Назарчук Т. Н. Ж. аналит. химии, 14, 696 (1959).
398. Наймарк Л. Э. Труды Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, 31, 72 (1968).
399. Накагава Г. Japan Analyst, 9, 821 (1960); РЖХим, 1961, 9Д46.
400. Накадзима А., Такасима К., Ито С. J. Japan Inst. Metals, 31, 993 (1967); РЖМет, 1968, 2К42.
401. Накано. J. Chem. Soc. Japan, 75, 509 (1954); РЖХим, 1957, 19482.
402. Накамура Х., Миура Т., Хасимато Я. Japan Analyst, 13, 264 (1964); РЖХим, 1965, 8Г73.
403. Негина В. Р., Замятина В. Н. Ж. аналит. химии, 16, 209 (1961).
404. Нейман Е. Я., Кузнец Э. Д., Белова Л. А. Зав. лаб., 35, 277 (1969).
405. Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 2. М., «Химия», 1967.

406. Никитин Ф. В. Зав. лаб., **31**, 966 (1965).
407. Никитин Ф. В., Котлер Н. И. Зав. лаб., **36**, 115 (1970).
408. Нисимура С., Морияма Д., Кусима И. J. Japan Inst. Metals, **24**, 798 (1960); РЖХим, 1961, 24В5.
409. Нихон кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **87**, 433 (1966); РЖХим, 1967, 8Г101.
410. Новик И. В., Трухачева В. А. Сб. «Химический анализ цветных и редких металлов». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, стр. 60.
411. Новиков А. И., Егорова Л. А., Веселаго Л. С. Докл. АН ТаджССР, № 10, 33 (1968).
- 411а. Нонова Д. Известия на химическия ин-т. Българската АН, **4**, 347 (1956).
412. Оваки Х., Маэда Х., Вада Н. Res. Repts Nagoya Municipi., РЖХим, 1963, 8Г73.
413. Ожигов Е. П. Труды Дальневосточного филиала СО АН СССР, вып. 5, 116 (1961).
414. Ока И., Танака Р. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **81**, 1846 (1960); РЖХим, 1961, 17Д46.
415. Ока И., Танака Р., Умэхара М. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **83**, 699 (1962); РЖХим, 1963, 16В47.
416. Олбианова К. М., Морозова Н. М., Копылова В. Д. Зав. лаб., **29**, 24 (1963).
417. Онуки С., Укигая К. Japan Analyst, **11**, 1313 (1962); РЖХим, 1963, 24Г156.
418. Онуфриенок И. П., Терешкова Э. Н. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 355.
419. Опарина А. Ф., Бруйле Е. С. Ж. прикл. химии, **45**, 1368 (1972).
420. Ота, Мори. Japan Analyst, **5**, 442 (1956); РЖХим, 1957, 41461.
421. Пальчиков Ю. А., Самсонова Н. И. Авт. свид. 331310 (1972); Бюлл. изобр., № 5 (1972).
422. Паниди И. С., Паушкин Я. М., Старчик Л. П., Яковлев И. В. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-техн. сб., № 2, 25 (1969).
423. Пань Юй-лун. Hуахуе шижие, **14**, 532 (1959); РЖХим, 1960, 65096.
424. Пастухова Э. В., Курякова Л. Г. Зав. лаб., **35**, 557 (1969).
425. Пахомова К. С., Волкова Л. П. Зав. лаб., **22**, 283 (1956).
426. Пац Р. Г., Жданов С. И., Семочкина Т. В., Шувалова Е. Д., Рудакова С. В. Зав. лаб., **38**, 1053 (1972).
- 426а. Певцов Г. А., Красильщик В. Э. Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 243.
427. Петрашень В. И. Качественный химический анализ. М. — Л., Госхимиздат, 1948.
428. Петренко О. Н., Заворотнова Г. И. Уч. зап. ЦНИИ оловянной пром-сти, № 3, 80 (1970).
429. Пилипенко А. Т. Ж. аналит. химии, **8**, 286 (1953).
430. Пилипенко А. Т., Арендарюк Е. Н. Укр. хим. ж., **37**, 50 (1971).
431. Пилипенко А. Т., Воронина А. И., Набиванец Б. И. Зав. лаб., **36**, 273 (1970).
432. Пилипенко А. Т., Набиванец Б. И., Шаинская Л. Г. Зав. лаб., **37**, 664 (1971).
433. Пилипенко А. Т., Середа И. П. Ж. аналит. химии, **13**, 3 (1958).
- 433а. Пилипенко А. Т., Шпак Э. А., Рубан П. П. Укр. хим. ж., **39**, 1209 (1963).
434. Плаксин И. Н., Александров Ч. А., Старчик Л. П., Томов Т. Г. Труды I Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу, 1962. Ташкент, «Наука», 1964, стр. 167.
435. Плаксин И. Н., Беляков М. А., Старчик Л. П. Там же, стр. 161.
436. Плотникова М. В., Митрофанов К. П., Шпинель В. С. Письма Ж. экспери-м. и теор. физики, **3**, 323 (1966).
437. Погодаева В. Г., Столяров К. П. Сб. «Применение органических реагентов в аналитической химии». Л., Изд-во ЛГУ, 1969, стр. 154.
438. Погоника А. И., Киселев И. М. Научн. труды Всес. н.-и. и проектного ин-та вторичных цветных металлов, № 1, 84 (1969).

439. *Подгорнова В. С., Косолапова С. Н., Талипов Ш. Т.* Ж. аналит. химии, **24**, 945 (1969).
440. *Полуэктов Н. С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967.
441. *Поляков Ю. Н., Габитова А. Ш., Павлова В. В.* Сб. «Исследования по электрохимии, магнетохимии и электрохимическим методам анализа», вып. 3. Казань, изд. Казанского ун-та, 1970, стр. 34.
442. *Поносов В. И., Калашникова Л. Я., Курбатова В. И., Степин В. В.* Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, **6**, 79 (1970).
443. *Попов М. А.* Бюлл. научно-техн. информации ЦНИИ олова, № 3, 38 (1962).
444. *Попов М. А., Антонович Т. И., Кадралева Т. Н.* Там же, стр. 41.
445. *Попов М. А., Бершадская Н. М., Матухно С. Е., Довят А. Д.* Уч. зап. ЦНИИ оловянной пром-сти, № 1, 9 (1965).
446. *Попов П. Г.* Сборник научн. трудов Харьковского ин-та инженеров коммунального строительства, № 5, 160 (1954).
447. *Попова О. И.* Зав. лаб., **25**, 148 (1959).
448. *Портнов А. И.* Ж. аналит. химии, **9**, 175 (1954).
449. *Портнов А. И.* Ж. общ. химии, **18**, 594 (1948).
450. *Портнов М. А., Козлова А. А.* Ж. аналит. химии, **4**, 89 (1949).
451. *Портнов М. А., Павелкина В. П.* Ж. аналит. химии, **3**, 85 (1948).
452. *Потапова Т. А.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 307.
453. *Потапова Т. А., Семенова Т. В.* Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 113.
- 453а. *Преображенский Б. К., Москвин Л. Н.* Радиохимия, **3**, 309 (1961).
454. *Пронин В. А., Гильберт Э. Н., Артюхин П. Н.* Изв. СО АН СССР, серия хим., вып. 1, 88 (1966).
455. *Прохорова В. Г., Деревянко Г. Н.* Сб. «Физико-химические методы анализа металлов и сплавов». Б. м., 1969, стр. 109; РЖХим, **1970**, 13Г233.
456. *Прицибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
457. *Пчелинцев Д. А.* Зав. лаб., **10**, 1 (1941).
458. *Пятницкий И. В., Клибус А. Х.* Укр. хим. ж., **33**, 1077 (1967).
459. *Пятницкий И. В., Ружанская Р. П.* Ж. аналит. химии, **25**, 1063 (1970).
460. *Пятницкий И. В., Харченко Р. С.* Укр. хим. ж., **30**, 311 (1964).
461. *Пятницкий И. В., Хоменко Г. А.* Укр. хим. ж., **29**, 854 (1963).
462. *Радкевич Е. А.* Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 58 (1956).
463. *Разумова Г. Н., Шуба И. Д., Васильева И. Я.* Радиохимия, **12**, 133 (1970).
464. *Райхинштейн Т. Г.* Ж. прикл. химии, **8**, 1470 (1935).
465. *Раковский Э. Е., Крылова Т. Д.* Авт. свид. 311184 (1971); Бюлл. изобр., № 24, (1971).
466. *Раковский Э. Е., Петрухин О. М.* Ж. аналит. химии, **18**, 539 (1963).
467. *Рахматуллаев К., Рахматуллаева М. А., Рахимов Х. Р., Талипов Ш. Т.* Ж. аналит. химии, **25**, 1132 (1970).
468. *Ревенко А. Г., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф.,* Зав. лаб., **36**, 675 (1970).
469. *Реми Г.* Курс неорганической химии, т. I. М., ИЛ, 1963.
470. *Ривкина М. А.* Зав. лаб., **21**, 459 (1955).
471. *Руднев Н. А.* Ж. аналит. химии, **8**, 3 (1953).
472. *Руднев Н. А., Павленко Л. Н., Малофеева Г. И., Симонова Л. В.* Ж. аналит. химии, **24**, 1223 (1969).
473. *Ружичка Э.* Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 1691 (1960).
474. *Рузинова И. Л., Федосова В. Я.* Изв. СО АН СССР, серия хим., № 11, 56 (1963).
475. *Русанов А. К., Ильясова Н. В.* Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М., Госгеолтехиздат, 1958.
476. *Русин Н. М., Рабинович В. Ф.* Гигиена и санитария, № 1, 66 (1961).
477. *Рябчиков Д. И., Гохштейн Я. П., Борисова Л. В.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **12**, 265 (1960).

478. *Рябчиков Д. И., Лазарев А. И., Лазарева В. И.* Ж. аналит. химии, **19**, 1110 (1964).
- 478а. *Рязанов И. П., Молот Л. А.* Уч. зап. Саратовского ун-та, **34**, 211 (1954).
479. *Сагакова В. П., Любвиная А. И.* Труды Украинского НИИ консервной пром-сти, вып. 2, ч. 1, 118 (1959).
480. *Сакаи Т. J.* Japan Inst. Metals, **30**, 473 (1966); РЖХим, **1967**, 2Г113.
481. *Сакаи Т. J.* Japan Inst. Metals, **29**, 835 (1965); РЖХим, **1966**, 2ЗГ133.
482. *Салахутдинов Н., Калмаков А. А.* Изв. вузов. Цветная металлургия, № 1, 17 (1970).
483. *Сальманова В. А.* Труды ВНИИ золота и редких металлов, ч. 1, **29**, 409 (1969).
484. *Самуэльсон О.* Ионообменные разделения в аналитической химии. М. — Л., «Химия», 1966.
485. *Сато, Йосикава, Ихидэ. J.* Iron and Steel Inst. Japan, **43**, 892 (1957); РЖХим, **1958**, 35934.
486. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964.
487. *Силаева Е. В., Курбатова В. И.* Зав. лаб., **27**, 1462 (1961).
488. *Симидзу К., Огата Н.* Japan Analyst, **12**, 526 (1963); РЖХим, **1964**, 5Г172.
- 488а. *Симова Л., Данчева Р., Белева Ст., Петкова Л.* Бюлл. научно-техн. информ. Нипроруда, № 1, 67 (1969).
489. *Синагава, Мурата, Йосидэ. J.* Japan Analyst, **6**, 125 (1957); РЖХим, **1958**, 883.
490. *Сиобара Я. J.* Japan Inst. Metals, **31**, 59 (1967); РЖХим, **1967**, 2ЗГ112.
491. *Слуцкий М. А., Ходжаев К. Ш.* Зав. лаб., **38**, 1209 (1972).
492. *Соколов В. В., Виноградова Е. Н., Новоселова А. В.* Вестник МГУ, серия хим., № 2, 50 (1967).
- 492а. *Соколова В. Г.* Труды Уральского научно-исслед. и проектного ин-та медной пром-сти, вып. 13, 301 (1970).
493. *Соколов Д. Н., Вакин Н. А.* Зав. лаб., **36**, 513 (1970).
494. *Соколов И. Ю., Поляков В. А., Лушников В. В.* Труды ВНИИ гидрогеологии и инженерной геологии, сб. 19, 183 (1961).
495. *Соколович В. Б., Лельчук Ю. Л., Беспрозванных Б. Н.* Изв. Томского политехн. ин-та, **128**, 112 (1964).
496. *Соловьев Е. А., Божевольнов Е. А., Сухановская А. И., Тихонов Г. П., Голубев Ю. В.* Ж. аналит. химии, **25**, 1342 (1970).
497. *Соловьева Л. А., Столяров К. П., Григорьев Н. Н.* Сб. «Применение органических реагентов в аналитической химии». Л., Изд-во ЛГУ, 1969.
498. *Солодовник С. М.* Изв. АН СССР, серия физ., **19**, 182 (1955).
499. *Сонгина О. А.* Амперометрическое (полярометрическое) титрование. М., «Химия», 1967.
500. *Сочеванов В. Г., Шмакова Н. В., Мартынова Л. Г., Волкова Г. А.* Бюлл. ВИМСа, № 4, 11 (1959).
501. *Сочеванов В. Г., Шмакова Н. В., Мартынова Л. Г., Волкова Г. А.* Зав. лаб., **26**, 422 (1960).
502. *Справочник по горнорудному делу, ч. 1.* М., Металлургиздат, 1952.
503. *Справочник химика, т. 1.* Л. — М., Госхимиздат, 1962.
504. *Справочник химика, т. 2.* Л. — М., «Химия», 1964.
505. *Справочник химика, т. 3.* М. — Л., «Химия», 1964.
506. *Справочник химика, т. 4.* М. — Л., «Химия», 1965.
507. *Стандарт СФРЮ, IUS C.A1.106* (1965); РЖМет, **1966**, 8К112С.
508. *Стары И.* Экстракция хелатов. М., «Мир», 1966.
509. *Сташкова Н. В., Борожбицкая К. Ф., Пастухова Н. Е., Новикова Е. В.* Сб. «Определение микропримесей», ч. 2. М., изд. МДНТП, 1968, стр. 37.
510. *Степин В. В., Поносов В. И., Новикова Е. В.* Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, **1**, 36 (1964).
511. *Степин В. В., Поносов В. И., Силаева Е. В.* Зав. лаб., **24**, 934 (1958).
512. *Степин В. В., Силаева Е. В., Курбатова В. И., Ханова Т. Ф., Барабаш Т. Л., Поносов В. И.* Анализ цветных металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965.

513. Стефанович Б. К., Вайганд В. И., Киш Т. А. Гласник Хем. друштва (Београд), 33, 327 (1968).
514. Стефанович Д. К., Вайганд В. И., Киш Т. А. Там же, стр. 457.
515. Столяров К. П. Ж. аналит. химии, 9, 141 (1954).
516. Столяров К. П. Методы микрохимического анализа. Л., Изд-во ЛГУ, 1960.
517. Столяров К. П., Григорьев Н. Н. Ж. аналит. химии, 14, 491 (1959).
518. Столяров К. П., Погодаева В. Г., Кузьминова Н. Е. Вестник ЛГУ, № 10, 133 (1968).
519. Стромберг А. Г., Захаров М. С., Городовых В. Е., Заичко Л. Ф. Зав. лаб., 27, 517 (1961).
520. Стромберг А. Г., Захаров М. С., Смородинов В. С., Пичугина В. М. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 5-6. М., изд. ИРЕА, 1963, стр. 72.
521. Сугияма, Мидзутани. Дэнки сэйко, 27, 2 (1956); РЖХим, 1957, 4745.
522. Судиловская Е. М. Зав. лаб., 12, 9 (1945).
523. Судо Э., Огава Х. J. Japan Inst. Metals, 28, 421 (1964); РЖХим, 1965, 12Г129.
524. Судо Э., Окаваути С. Anal. and Instrum., 7, 679 (1969); РЖХим, 1970, 11Г149.
525. Сукнева Л. С., Сукнев В. С. Сб. «Спектральный анализ в геологии и геохимии». М., «Наука», 1967, стр. 186.
526. Султанова К. Г. Сборник научн. сообщ. Дагестанского ун-та. Кафедра химии, вып. 7, 111 (1971).
527. Сырокомский В. С., Пильник Р. С. Зав. лаб., 6, 816 (1937).
528. Такахари Т., Инамото И. Japan Analyst, 14, 737 (1965); РЖХим, 1966, 15Г123.
529. Такитани С., Фукадзава М., Хасэгава Х. Japan Analyst, 12, 1156 (1963); РЖХим, 1964, 17Г27.
530. Такихтани С., Хата И., Судзуки М. Japan Analyst, 18, 626 (1969); РЖХим, 1970, 3Г69.
531. Такэути Ц., Судзуки М., Нисимура Т. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 65, 895 (1962); РЖХим, 1963, 9Г87.
532. Талипов Ш. Т., Рахматуллаев К., Бабаев Н., Кулмуратов Н. Труды Ташкентского ун-та, вып. 323, 46 (1968).
533. Тамура, Кавахара. Japan Analyst, 5, 559 (1956); РЖХим, 1957, 48289.
534. Танака К. Japan Analyst, 13, 725 (1964); РЖХим, 1965, 5Г121.
535. Танака К., Ямаеси К. Japan Analyst, 13, 540, (1964); РЖХим, 1965, 10Г64.
536. Танака М., Морикава Ф. Japan Analyst, 10, 396 (1961); РЖХим, 1961, 21Д60.
537. Танака Р. Japan Analyst, 10, 336 (1961); РЖХим, 1962, 1Д70.
538. Тананаев Н. А. Бесстружковый метод анализа черных, цветных и драгоценных сплавов. Свердловск — Москва, Металлургияздат, 1948.
539. Тананайко М. М. Укр. хим. ж., 26, 373 (1960).
540. Тартаковский В. Я. Зав. лаб., 9, 971 (1940).
541. Татаев О. А., Шахабудинов А. Ш. Сб. «Новые методы химического анализа материалов», ч. 1. М., Изд. МДНТП, 1971, стр. 49.
542. Татаев О. А., Шахабудинов А. Ш. Сборник научн. сообщ. Дагестанского ун-та. Кафедра химии, вып. 7, 119 (1971).
543. Терин С. И. Автореферат кандидатской диссертации. М., МИТХТ им. Д. И. Менделеева, 1954.
544. Тибеков Э. Х., Леонтичева К. А. Научн. труды Ташкентского текстильн. ин-та, вып. 2 (21), 218 (1967).
545. Типцова В. Г., Дворцан А. Г., Голицына М. И. Ж. аналит. химии, 23, 1684 (1968).
546. Титаренко А. Д. Труды Сибирского технол. ин-та (Красноярск), сб. 43, 110 (1970).
547. Тихонов А. С., Куропан Н. С. Труды Воронежского ун-та, 42, 61 (1956).
548. Ткач Э. Ф. Уч. зап. Кишиневского ун-та, 68, 61 (1963-1964).
549. Толмачев В. Н., Дзюба Н. П., Боберов О. Ф., Лаврушин В. Ф., Голосной В. П. Труды I Конференции по аналитической химии неводных

- растворов и их физико-химическим свойствам, ч. I. М., изд. МХТИ, 1968, стр. 205.
- 549а. *Торопова В. Ф., Велькес Г. Л.* Ж. аналит. химии, **17**, 282 (1962).
550. *Травьянский Н. Г.* Зав. лаб., **19**, 1036 (1953).
551. *Тредвелл Ф. П., Голл В. Т.* Качественный анализ. М. — Л., Госхимиздат, 1946.
552. *Тремийон Б.* Разделение на ионообменных смолах. М., «Мир», 1967.
553. *Троцкий К. В.* Радиохимия, **10**, 598 (1968).
554. *Трочинская Г. Н., Книжко П. О.* Укр. хим. ж., **36**, 950 (1970).
555. *Туманов А. А., Тараденкова Ф. С., Малкина Л. А., Григорьев В. Е., Малкин Г. М.* Электронная техника. Научно-технический сборник. Материалы, вып. 1, 124 (1972); РЖХим, **1972**, 23Г116.
556. *Туровский С. Д.* Труды Ин-та геологии АН КиргССР, вып. 8, 125 (1956).
557. *Тюрин Р. С., Мадан Л. Г.* Изв. АН МолдССР, серия биол. и хим., № 3, 66 (1970).
558. *Тютина К. М., Гаврилина Л. П., Гаврилин О. Н., Кудрявцев Н. Т.* Сб. «Электрохимические методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1972, стр. 191.
559. *Удодов П. А., Онуфриенок И. П.* Сб. «Геохимические поиски рудных месторождений в СССР». М., Госгеолтехиздат, 1957, стр. 256.
560. *Усанович М., Климов В., Сумарокова Т.* Докл. АН СССР, **113**, 364 (1957).
561. *Усатенко Ю. И., Аришкевич А. М., Мороз А. А.* Ж. аналит. химии, **22**, 1823 (1967).
562. *Усатенко Ю. И., Аришкевич А. М., Систер Ю. Д., Волошина В. В., Кроик А. А., Мороз А. А.* Сб. «Материалы докладов V научно-технической конференции Кишиневского политехнического института». Кишинев, изд. КПИ, 1969, стр. 185.
563. *Усенко Л. К., Калинин С. В.* Зав. лаб., **34**, 686 (1968).
564. *Устимов А. М., Тембер Г. А., Чалков Н. Я.* Зав. лаб., **37**, 660 (1971).
565. *Устимов А. М., Чалков Н. Я.* Зав. лаб., **35**, 177 (1969).
566. *Устинова В. И., Плинер Ю. Л., Рубинштейн Е. А., Свечникова Е. А.* Сб. «VII Уральская конференция по спектроскопии, 1971», вып. 1. Свердловск, Б. м., 1971, стр. 76; РЖХим, **1972**, 20Г87.
567. *Уэда С., Фудзихара К., Ямамото Я., Уэда К. J.* Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sec., **92**, 422 (1971); РЖХим, **1971**, 22Г91.
568. *Файнберг С. Ю., Зайчикова Л. Б., Пац Р. Г.* Сб. «Обогащение и металлургия цветных металлов». М., Metallurgizdat, 1953, стр. 159.
569. *Файнберг С. Ю., Розенберг П. А.* Цветные металлы, **10**, 67 (1935).
570. *Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А.* Анализ руд цветных металлов. М., Metallurgizdat, 1963.
571. *Федорова Т. И., Шведова Л. В., Яцимирский К. Б.* Ж. аналит. химии, **25**, 307 (1970).
572. *Филимонова Г. П., Хребтова В. М.* Труды ВНИИ золота и редких металлов, ч. I, **19**, 443 (1969).
573. *Филин Н. А., Мамонтов Н. Ф.* Труды Всес. научного инженерно-технического о-ва металлургов, **2**, 199 (1954).
574. *Филиппова Н. А.* Сборник научн. трудов Гинцветмета, № 12. М., Metallurgizdat, 1956, стр. 70.
575. *Филиппова Н. А., Коростелева В. А.* Сборник научн. трудов Гинцветмета, № 14. М., Metallurgizdat, 1958, стр. 143.
576. *Филиппова Н. А., Коростелева В. А.* Сборник научн. трудов Гинцветмета, № 23. М., Metallurgizdat, 1965, стр. 352.
577. *Филиппова Н. А., Коростелева В. А., Савина Е. В., Гусельникова Н. Ю.* Там же, стр. 375.
578. *Фишер А., Шлейхер А.* Электроанализ. Л., ГНТИ, 1931.
579. Франц. стандарт А06-802 (1967); РЖМет, **1968**, 1К72С.
580. *Фраткин З. Г., Шебунин В. С.* Авт. свид. 154239 (1963); Бюлл. изобр., № 9 (1963).
581. *Фридлендер Н. Г.* Сб. «Спектральный анализ в геологии». М., Б. м., 1971, стр. 247; РЖХим, **1971**, 23Г49.

582. *Фудзисима И., Такэути П.* Japan Analyst, **11**, 691 (1962); РЖХим, **1963**, 13Г116.
583. *Фунасака В., Андо Т., Ханаи Т.* Japan Analyst, **17**, 86 (1968); РЖХим, **1969**, 3Г12.
584. *Фуруя М., Тадзири М.* Japan Analyst, **12**, 59 (1963); РЖХим, **1964**, 5Г154.
585. *Фуруя М., Тадзири М.* Japan Analyst, **12**, 389 (1963); РЖХим, **1963**, 21Г129.
586. *Футакура Э., Куроки Х.* Japan Analyst, **17**, 569 (1968); РЖХим, **1969**, 7Г5.
587. *Хадеев В. А., Жданов А. К., Речкина Л. Г.* Узб. хим. ж., № 6, 28 (1960).
588. *Хализова В. А., Алексеева А. Я., Смирнова Е. П., Красюкова Н. Г.* Ж. аналит. химии, **25**, 1525 (1970).
589. *Хализова В. А., Смирнова Е. П., Алексеева А. Я.* Сб. «Новые методы химического анализа материалов», ч. 1. М., изд. МДНТП, 1971, стр. 109.
590. *Хасимото С., Като С.* Sumitomo Metals, **11**, 65 (1959); РЖХим, **1962**, 8Д149.
591. *Хиширо К., Танака Т., Сираи Т., Тамамото Ю.* Japan Analyst, **18**, 563 (1969); РЖХим, **1970**, 3Г109.
592. Химические реактивы и препараты (справочник под ред. В. И. Кузнецова). М. — Л., Госхимиздат, 1953.
593. *Хирокава К. J.* Japan Inst. Metals, **24**, 559, 562 (1960); РЖХим, **1961**, 15Д117.
594. *Храпай В. П., Артюхин П. И., Старцева Е. А., Абакумов Д. Н.* Химико-спектральный метод определения примесей в чистом серебре. Новосибирск, изд. Ин-та неорганической химии СО АН СССР, 1970 (№ 2306 — 70 Деп.).
595. *Церковницкая И. А., Епимахов В. И.* Зав. лаб., **31**, 1178 (1965).
596. *Цубота Х., Какихана Х. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **82**, 1650 (1961); РЖХим, **1962**, 17Б570.
597. *Цукахара И. J.* Japan Inst. Metals, **34**, 679 (1970); РЖХим, **1971**, 4Г161.
598. *Цукахара И., Ямамото Т., Тономура Т.* Japan Analyst, **18**, 1229 (1969); РЖХим, **1970**, 8Г167.
599. *Цуцуми К. J.* Japan Chem., прилож. № 66, ч. 2, 120 (1955); РЖХим, **1966**, 13Г105.
600. *Чабовский Л. П., Иванова Г. В.* Уч. зап. ЦНИИ оловянной промышленности, № 3, 88 (1970).
601. *Ченг К. Л., Бертин Е. П.* Сб. «Сверхпроводящее соединение ниобийолово». М., «Металлургия», 1970, стр. 60.
602. *Чепелевский М. Л.* Сб. «Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии», т. 1. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 5.
603. *Черников Ю. А., Большакова Г. А.* Зав. лаб., **14**, 3 (1948).
604. *Черников Ю. А., Рощина Р. Н.* Зав. лаб., **14**, 383 (1948).
605. *Чигалик Я.* Сборник чехосл. хим. работ, **21**, 181 (1956).
606. *Чикризова Е. Г., Мерян В. Т.* Ж. аналит. химии, **27**, 1542 (1972).
607. *Човных Н. Г., Ващенко В. В., Полянцева М. С.* Сб. «Материалы научно-технической конференции. Куйбышевский авиационный институт, 1970, ч. 3». Куйбышев, изд. Куйбышевского авиац. ин-та, 1970, стр. 96.
608. *Чуенко Л. И., Книпович Ю. Н.* Труды Всес. научно-исслед. геол. ин-та, **125**, 145 (1966).
609. *Чэнь Юн-чжао, Сяо Цзин-юн, Фан Чжун-гэнь.* Acta chim. sinica, **30**, 330 (1964); РЖХим, **1965**, 15Г16.
610. *Чэнь Яо-цзу, У Мэн-янь, Ли Кан-цзун.* J. Lanchou Univ., № 2, 23 (1964); РЖХим, **1965**, 13Г170.
611. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М. — Л., «Химия», 1965.
612. *Шаталова А. А., Левин И. С., Быховская И. А., Клетеник Ю. Б.* Ж. аналит. химии, **22**, 196 (1967).
613. *Шахабудинов А. Ш., Татаев О. А.* Ж. аналит. химии, **27**, 2382 (1972).
614. *Шахов А. С. Ж.* прикл. химии, **12**, 1555 (1939).
615. *Шахова П. Г.* Зав. лаб., **31**, 408 (1965).
616. *Швайгер М. И., Руденко Э. И.* Зав. лаб., **26**, 939 (1960).

617. Шварц Д. М. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 339.
618. Шварц Д. М., Портнова В. В. Там же, стр. 367.
619. Шварц Д. М., Портнова В. В. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 125.
620. Шемякин Ф. М., Степин В. В. Ионнообменный хроматографический анализ металлов. М., «Металлургия», 1965, стр. 287.
621. Шиллинг М. Л. Изв. АН СССР, серия физ., **19**, 216 (1955).
622. Шкловский И. С. Сб. «Исследования по коррозии металлов», т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 241.
623. Шкловский И. С. Там же, стр. 257.
624. Штейман Е. А., Добрынина Э. Г., Мордовская Е. А. Зав. лаб., **30**, 1200 (1964).
625. Шубин М. И. Зав. лаб., **1933**, 25.
626. Шумиловский Н. Н., Салахутдинов Н., Калмаков А. А. Изв. АН УзССР, серия техн. н., № 5, 29 (1964).
627. Шумова Т. И., Блюм И. А. Зав. лаб., **34**, 659 (1968).
628. Щербов Д. П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. М., «Недра», 1965.
629. Щербов Д. П., Астафьева И. Н., Плотникова Р. Н. Зав. лаб., **39**, 546 (1973).
630. Эномото С., Ито Ц. Rept. Govt Industry. Res. Inst., Nagoya, **10**, 823 (1961); РЖХим, **1962**, 16Д29.
631. Юделевич И. Г., Зеленцова Л. В., Чабовский Л. П. Уч. зап. ЦНИИ оловянной пром-сти, № 3, 76 (1970).
632. Юделевич И. Г., Ковалева В. Г. Зав. лаб., **24**, 461 (1958).
633. Юделевич И. Г., Лазебная Г. В., Ляндусова Ю. А., Шайдурова Г. В. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 20. М., «Химия», 1971, стр. 9.
634. Юделевич И. Г., Шелпакова И. Р., Суконкина Т. А., Прохорова С. А. Зав. лаб., **34**, 1074 (1968).
635. Юинг Г. В. Инструментальные методы химического анализа. М., Госхимиздат, 1960.
636. Юрист И. М. Зав. лаб., **30**, 805 (1964).
637. Юрист И. М. Зав. лаб., **31**, 267 (1965).
638. Юрист И. М., Короткова О. И. Зав. лаб., **28**, 660 (1962).
639. Яковлев П. Я., Дымова М. С. Сборник трудов ЦНИИ черной металлургии, вып. 24, 133 (1962).
640. Яковлев П. Я., Малинина Р. Д. Там же, стр. 140.
641. Яковлев П. Я., Малинина Р. Д., Разумова Г. П., Дымова М. С. Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, «Штиинца», 1962, стр. 198.
642. Яковлев П. Я., Разумова Г. П. Зав. лаб., **31**, 1307 (1965).
643. Яковлев П. Я., Разумова Г. П., Дымова М. С. Сборник трудов ЦНИИ черной металлургии, вып. 24, 168 (1962).
644. Яковлев П. Я., Разумова Г. П., Малинина Р. Д., Дымова М. С. Ж. аналит. химии, **17**, 90 (1962).
645. Ямагути Н., Хата А., Хасэгава М. Japan Analyst, **17**, 1118 (1968); РЖХим, **1969**, 5Г124.
646. Яо Мин-Шэнь. Chemistry, № 7, 48 (1966); РЖХим, **1967**, 3Г73.
647. Absolon K. Geol. prüzkum, **5**, 56 (1963).
648. Ackermann G., Köthe J. Chem. analit (PRL), **17**, 445 (1972).
649. Ackermann G., Köthe J. Proceedings of the 3rd Analytical Chemistry Conference. Budapest, 1970. Vol. 2. Budapest, 1970, p. 55.
650. Agazzi E. J. Analyt. Chem., **37**, 364 (1965).
651. Aggarwal R. C., Singh P. P. Z. anorg. allgem. Chem., **332**, 103 (1964).
652. Agterdenbos J., Vlogtman J. Talanta, **19**, 1295 (1972).
653. Akaza I., Kiba T., Kiba T. Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 2063 (1970).
- 653 а. Akki S. B., Khopkar S. M. Chromatographia, **10**, 363 (1970).
654. Alder J. F., Thompson K. C., West T. S. Analyt. chim. acta, **50**, 383 (1970).

655. Aldridge W. N., Crémer J. E. *Analyst*, **82**, 37 (1957).
656. Aliotta G., Silivetti D. P. *An. Asoc. quim. argent.*, **59**, 63 (1971).
657. Allen W. H. R. *Mining Mag.*, **40**, 25 (1929).
658. Allen S. H., Hamilton M. B. *Analyt. chim. acta*, **7**, 483 (1952).
659. Almássy G., Straub J. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **60**, 104 (1954).
660. Alvares B. M. L. *Rev. Fac. ciênc. Univ. Oviedo*, **5**, 5 (1964).
661. Amos M. D., Willis J. B. *Spectrochim. acta*, **22**, 1325 (1966).
662. Amrehn H. *Techn. Mitt.*, **55**, 511 (1962).
663. *Analytical Methods Committee*. *Analyst*, **92**, 320 (1967).
664. Andersen C. A. *Internat. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, **2**, 61 (1969).
665. Anderson J. R. A., Garnett J. L. *Analyt. chim. acta*, **8**, 393 (1953).
666. Anderson J. R. A., Garnett J. L., Lock L. C. *Analyt. chim. acta*, **19**, 256 (1958).
667. Anderson J. R. A., Lenzer-Lowy S. *Analyt. chim. acta*, **15**, 246 (1956).
668. Anderson J. R. A., Martin E. C. *Analyt. chim. acta*, **13**, 253 (1955).
669. Ando A., Fuwa K., Vallee B. *Analyt. Chem.*, **42**, 818 (1970).
670. Angelo P. C., Chandrasekaran S., Tambankar R. V. *Trans. Indian Inst. Metals*, **23**, 72 (1970).
671. Angermann W. 2. Internationales Simposium "Reinstoffe Wissenschaft und Technik". Dresden, 1965. Teil 2. Berlin, Akademie Verlag, 1966, p. 541.
672. Ariel M., Kirowa E. *Talanta*, **8**, 214 (1961).
673. Arnesen R. T., Selmer-Olsen A. R. *Analyt. chim. acta*, **33**, 335 (1965).
674. Artigas J., Buscaroson F., Rodriguez-Roda C. *An. Real. soc. esp. fis. y quim.*, **B56**, 369 (1960).
- 674a. Asmus E., Altmann H. J., Thomasz E. *Z. anal. Chem.*, **216**, 3 (1966).
675. Asmus E., Jahny J. *Z. anal. Chem.*, **255**, 186 (1971).
- 675a. Asmus E., Weinert T. *Analyt. Chem.*, **249**, 179 (1970).
676. Atwell M. G., Golden G. S. *Appl. Spectroscopy*, **24**, 362 (1970).
677. Auger V., Lafontaine L., Caspar C. *Compt. rend.*, **180**, 376 (1925).
678. Aulinger F. Z. *anal. Chem.*, **221**, 70 (1966).
679. Baglioni G., Ossicini L., Lederer M. J. *Chromatogr.*, **21**, 471 (1966).
680. Bagnall K. W., Brown D., Preez J. H. J. *Chem. Soc.*, **1964**, 5523.
681. Bailey D., Dowson W. M., Harrison R., West T. S. *Mikrochim. acta*, **1958**, 137.
- 681a. Balt S., Dalen E. *Analyt. chim. acta*, **30**, 434 (1964).
682. Baltera E., Roscelli G. *Metallurgia ital.*, **58**, 303 (1966).
683. Bank C. A., Eijk W. *Chem. Weekbl.*, **51**, 351 (1955).
684. Barakat M. Z., Doweidar S. *Microchem. J.*, **17**, 285 (1972).
685. Bard A. J. *Analyt. chim. acta*, **22**, 577 (1960).
686. Bard A. J. *Analyt. Chem.*, **34**, 266 (1962).
687. Bark L. S., Duncan G., Graham R. J. T. *Analyst*, **92**, 31 (1967).
688. Barnabas T., Barnabas J. *Naturwissenschaften*, **44**, 61 (1957).
689. Basinska H., Rychcik W. *Chem. analit.*, **12**, 949 (1967).
690. Basinska H., Rychcik W. *Chem. analit. (Polska)*, **14**, 563 (1969).
691. Bastius H., Lehmann R. *Neue Hütte*, **5**, 161 (1960).
692. Bathie F. M., Burden B. A. *Analyst*, **93**, 1 (1968).
693. Baumgärtel E., Gärtner P. *Z. anal. Chem.*, **208**, 416 (1956).
694. Baynes J. A., Gartwright P. F. S. *Analyst*, **95**, 706 (1970).
695. Beattie H. J., Brissey R. M. *Analyt. Chem.*, **26**, 980 (1954).
696. Beaumont A. G. *Tin and Uses*, **89**, 9 (1971).
697. Becker H. J., Chevallier J., Spitz J. *Z. anal. Chem.*, **247**, 301 (1969).
698. Becker J. H. J. *Appl. Phys.*, **29**, 1100 (1958).
699. Beduneau H. *Rev. prod. chim.*, **56**, 1 (1953).
700. Belcher R., Farr J. P. G., Randles J. E. B. *Analyt. chim. acta*, **13**, 518 (1955).
701. Bělochlavěk O., Vobora I. *Huth. Listy*, **10**, 229 (1955).
- 701a. Bělochlavěk O., Vobora I. *Ibid.*, p. 354.
702. Bennett R. L., Smith H. A. *Analyt. Chem.*, **31**, 1441 (1959).
703. Berg P. *Z. anal. Chem.*, **115**, 205 (1939).

704. *Berka A., Dvorak V., Nemeš J., Zyka J.* *Analyt. chim. acta*, **23**, 380 (1960).
705. *Berka A., Zyka J.* *Chem. listy*, **51**, 1823 (1957).
706. *Berkey E., Sweeney G. G., Hickam W. M.* *Nucl. Applic.*, **5**, 344 (1968).
707. *Bermejo-Martines F., Del Pilar Souza-Castelo M.* *Microchem.*, **16**, 94 (1971).
708. *Bersier P., Sturm F.* *Z. anal. Chem.*, **224**, 317 (1967).
709. *Bersier P., Sturm F.* *Z. anal. Chem.*, **232**, 161 (1967).
710. *Bertoglio R. C., Soldi T.* *Ann. chimica*, **48**, 422 (1958).
711. *Besson J.* *Chim. analyt.*, **35**, 243 (1953).
712. *Bhatki K. S., Radhakrishna P.* *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A45**, 30 (1957).
713. *Bianchini A., Lanfranco G.* *Chimica el'Industria*, **48**, 816 (1966).
714. *Bieber B., Drexlerova S.* *Huth. Listy*, **23**, 366 (1968).
715. *Bieber B., Večera Z.* *Slevarenstvi*, **4**, 48 (1956).
716. *Billon J. P.* *Meth. phys. anal.*, **6**, 231 (1970).
717. *Biltz H. Z.* *anal. Chem.*, **81**, 82 (1930).
718. *Birze I., Marple L. W., Diehl H.* *Talanta*, **15**, 1441 (1968).
719. *Bishay T. Z.* *Analyt. Chem.*, **44**, 1087 (1972).
- 719a. *Biswas S. D., Dey A. K. Z.* *anal. Chem.*, **192**, 376 (1963).
720. *Blanc P., Racine J.* *Chim. analyt.*, **36**, 158 (1954).
721. *Board P. W., Elbourne R. G. P.* *Analyst*, **89**, 555 (1964).
722. *Bock R. Z.* *anal. Chem.*, **133**, 110 (1951).
723. *Bock R., Gorbach S., Oeser H.* *Angew. Chemie*, **70**, 272 (1958).
724. *Bock R., Hackstein K. G.* *Z. anal. Chem.*, **138**, 339 (1953).
725. *Bock R., Herrman M. Z.* *anorg. Chem.*, **284**, 288 (1956).
726. *Bock R., Kusche H., Bock E. Z.* *anal. Chem.*, **138**, 167 (1953).
727. *Bock R., Umland F.* *Angew. Chemie*, **67**, 420 (1955).
728. *Bock R., Urchlabsky M. Z.* *anal. Chem.*, **246**, 228 (1969).
729. *Bode H. Z.* *anal. Chem.*, **142**, 414 (1954).
730. *Bode H. Z.* *anal. Chem.*, **143**, 182 (1954).
731. *Bode H. Z.* *anal. Chem.*, **144**, 165 (1955).
732. *Bode H., Arnswald W. Z.* *anal. Chem.*, **185**, 179 (1962).
733. *Bognar J.* *Magyar tud. akad. Kem. tud. oszt. Közl.*, **9**, 335 (1958).
734. *Böltz G., Wiedmann H., Kurella W.* *Metall*, **10**, 821 (1956).
735. *Bonchev T., Manoushev B., Gouleva D.* *Докл. Болг. АН*, **23**, 295 (1970).
736. *Bond A. M., O'Donnell T. A.* *Analyt. Chem.*, **41**, 1801 (1969).
737. *Bond A. M., O'Donnell T. A.* *Analyt. Chem.*, **44**, 590 (1972).
738. *Bond A. M., O'Donnell T. A.* *Analyt. Chem.*, **42**, 1168 (1970).
739. *Boswell C. R., Brooks R. R.* *Talanta*, **14**, 655 (1967).
740. *Böttger W.* *Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis*. London, Chapman and Hall, 1938.
741. *Bowman J.* *Analyt. chim. acta*, **42**, 285 (1968).
742. *Boyce I. S., Ahier T. G.* *Англ. пат.* 1067430 (1967); РЖХим, 1968, 8Г41П.
743. *Boyd C. C., Wardeska J. G.* *Analyt. chem.*, **42**, 529 (1970).
744. *Bozsai I.* *Acta chim. Acad. sci. hung.*, **9**, 195 (1956).
745. *Bratzel M. P., Dagnall R. M., Winefordner J. D.* *Analyt. Chem.*, **41**, 713 (1969).
746. *Brennert S.* *International Tin Research and Development Council. Techn. Publ. D-2, 1935, p. 1; Цит. по [123].*
747. *Brhaček L.* *Huth. Listy*, **12**, 140 (1957).
748. *Brill M., Faust W. Z.* *anal. Chem.*, **258**, 349 (1972).
749. *Brinkman U. A., Kingma G. Z.* *anal. Chem.*, **249**, 16 (1970).
750. *Brinkman U. A., Vries G., Dalen E. J.* *Chromatogr.*, **25**, 447 (1966).
751. *Brown M. P., Fowles G. W. A.* *Analyt. Chem.*, **30**, 1689 (1958).
752. *Brown R., Vossen P. G. T., Jackson P. F. S., Whitehead J.* *Advances Mass Spectrom. Vol. 4.* London, 1968, p. 431; РЖХим, 1970, 5Г81.
753. *Browner R. F., Dagnall R. M., West T. S.* *Analyt. chim. acta*, **45**, 163 (1969).
754. *Browner R. F., Dagnall R. M., West T. S.* *Analyt. chim. acta*, **46**, 207 (1969).
755. *Bruninx E. J.* *Inorg. and Nucl. Chem.*, **23**, 317 (1961).

756. Brunner G., Dahn E., Krüger G. *Isotopenpraxis*, **8**, 300 (1972).
757. Bruyne P., Hoste J. *Bull. Soc. Chim. belg.*, **70**, 221 (1961).
758. Bryan J. M. Corrosion of Tin, Department of Scientific Industrial Research (British). Food Investigation Board, Special Report, 1937, p. 44.
759. Buchanan J. D. "Proc. Internat. Conf. Mod. Trends Activat. Analysis. College Station, Texas, 1961". College Station Texas, Activat. Analysis Res. Lab., s. a., 72. РЖХИМ, 1963, 9/145.
760. Budesinsky B. W. *Analyst*, **97**, 909 (1972).
761. Burke K. E. *Ibid.*, p. 19.
762. Burke K. E. *Analyt. Chem.*, **42**, 1536 (1970).
763. Burriel M. F., Alvarez H. C. *Chim. analyt.*, **48**, 602 (1966).
764. Burriel M. F., Alvarez H. C. *Inform. guim. analit.*, **15**, 151 (1961).
765. Burriel M. F., Garate E. M., Garate M. T. *An. Real. soc. esp. fis y quim.*, **B58**, 269 (1962).
766. Burstall F. H., Davies G. R., Linstead R. P., Wells R. A. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 516.
767. Byrne A. R., Gorenc D. *Analyt. chim. acta*, **59**, 81 (1972).
768. Caley E. R., Burford M. G. *Ind. Eng. Chem.*, **8**, 114 (1936).
769. Caley E. R., Oviatt C. D. *Analyt. Chem.*, **27**, 1602 (1955).
770. Cali J. P. Force Research Centre, Bedford, Mass, Report ERD-CRRC-TM-57-103 (1957); Цит. по [75], стр. 302.
771. Callwaert J. *Lab. et techn.*, **9**, 340 (1964).
772. Camozzo S. *Chimica*, **31**, 415 (1955).
773. Campbell J. T., Shalgosky H. I. *Atomic Energy Res. Establ.*, № R3335, 6 (1960).
774. Canic V., Petrovic S. *Tehnika*, **24**, № 8 (1969); РЖХИМ, 1970, 4Г72.
775. Cantacuzene J. *Bull. Soc. chim. France*, № 2, 283 (1962).
776. Capacho-Delgado L., Manning D. C. *Spectrochim. acta*, **22**, 1505 (1966).
777. Carlesson G. *Acta chem. scand.*, **8**, 1672 (1954).
778. Carr-Brion K. G. *Analyst*, **90**, 9 (1965).
779. Carr-Brion K. G. *Chem. and Ind.*, № 50, 1753 (1968).
780. Carr-Brion K. G., Rhodes J. R. *Instrum. Practice*, **19**, 1007 (1965).
781. Carvalho R. A. G. *Analyt. chim. acta*, **14**, 28 (1956).
782. Casey A. T., Staree H. *Analyt. Chem.*, **31**, 1060 (1959).
- 782a. Castaing R., Guinier A. *Analyt. Chem.*, **25**, 724 (1953).
783. Gatton R. D., Freund H. *ASTM Spec. Techn. Publ.*, № 272, 207 (1960).
784. Cerjan-Stefanovic S., Turina S., Marjanovich V. *Croat. chem. acta*, **43**, 83 (1971).
785. Chakraborty H. C. *J. Electroanalyt. Chem.*, **2**, 261 (1961).
786. Challis H. J. G., Jones J. T. *Analyst*, **82**, 658 (1957).
787. Challis H. J. G., Jones J. T. *Analyt. chim. acta*, **21**, 58 (1959).
788. Chalmers R. A., Dick D. M. *Analyt. chim. acta*, **31**, 520 (1964).
789. Chalmers R. A., Dick D. M. *Analyt. chim. acta*, **32**, 117 (1965).
790. Chaberbain B. R., Leech R. J. *Talanta*, **14**, 597 (1967).
791. Chamberlain B. R., Murphy N. A. *Analyt. chim. acta*, **59**, 151 (1972).
792. Chatterjee R., Day A. K. *Microchem. J.*, **12**, 151 (1967).
793. Chen J., Hsiao Chin-jung, Tang Chung-gun. *Acta chim. sinica*, **30**, 330 (1964).
794. Cheng K. L., Bertin E. P. *Radio Corporation of America Rev.*, **25**, 379 (1964).
795. Cheng K. L., Bray R. H. *Analyt. Chem.*, **27**, 782 (1955).
796. Chetkowski W. *Prace inst. Min-Na hutn.*, **18**, 109 (1966).
797. Chiba A., Ogawa T. *Japan Analyst*, **21**, 303 (1972).
798. Chromý V., Vrestál J. *Chem. listy*, **60**, 1537 (1966).
799. Cianni F., Vetere A. *Metallurgia ital.*, **58**, 285 (1966).
800. Cieśla W., Wicher S., Kuzdrał S., Zdybiewska K. *Пат. ПНП 56343 (1968); РЖХИМ, 1970, 10Г204П.*
801. Čihalik J. *Chem. listy*, **49**, 1167 (1955).
802. Cimerman C., Ariel M. *Analyt. chim. acta*, **9**, 10 (1953).
803. Clark D., Dagnall R. M., West T. S. *Analyt. chim. acta*, **60**, 219 (1972).

804. *Clark R. E. D.* Analyst, **61**, 242 (1936).
 805. *Clark R. E. D.* Analyst, **62**, 661 (1937).
 806. *Clark R. E. D.* Tin and Uses, № 45, 4 (1958).
 807. *Clark R. E. D., Tamale-Ssali C. E.* Analyst, **84**, 16 (1959).
 808. *Classen A., Reis M. A. Ber.*, **14**, 1622 (1881).
 809. *Clauss C., Laugel P., Hasselmann M.* Chim. analyt., **53**, 102 (1971).
 810. *Collins R. W., Nebergall W. H.* Analyt. Chem., **34**, 1511 (1962).
 811. *Collins T. L., Mc Hugh J. A.* Advances Mass Spectrom. Vol. 3. London, 1966, p. 169; РЖХИМ, 1970, 5Г77.
 812. *Connick R., Paul A. D. J.* Phys. Chem., **65**, 1216 (1961).
 813. *Cook G. B.* Repts Atomic Energy Res., Establ. № C/R 424, 5 (1955); РЖХИМ, 1957, 8468.
 814. *Coppins W. C., Price J. W.* Metallurgia, **53**, 183 (1956).
 815. *Cornwell J. C., Cheng K. L.* Analyt. chim. acta, **42**, 189 (1968).
 816. *Cosgrove J. F., Morrison G. H.* Analyt. Chem., **29**, 1017 (1957).
 817. *Cotta-Ramusino F., Intofanti R.* Metallurgia ital., **59**, 645 (1967).
 818. *Cottell K. R. J.* Atomic Energy Res. Establ., № AM 77, 4 (1961); РЖХИМ, 1962, 6D91.
 819. *Courtney R. C., Gustafson R. L., Chaberek S. J., Martell A. E. J.* Amer. Chem. Soc., **80**, 2121 (1958).
 820. *Cremer E., Kraus Th., Nau H. Z.* anal. Chem., **245**, 37 (1969).
 821. *Croissant P.* Courrier normalis., **33**, 815 (1966).
 822. *Crouzoulon P.* Chim. analyt., **50**, 483 (1968).
 823. *Csajka M.* Talanta, **14**, 1360 (1967).
 824. *Curtis P. G.* Mining Mag., **105**, 21 (1961).
 825. *Cyrankowska M.* Chem. analit., **5**, 851 (1960).
 826. *Dagnall R. M., Hasanuddin S. K.* Talanta, **15**, 1025 (1968).
 827. *Dagnall R. M., Thompson K. C., West T. S.* Talanta, **14**, 551 (1967).
 828. *Dagnall R. M., West T. S., Voung P.* Analyst, **92**, 27 (1967).
 829. *Dams R., Hoste J.* Analyt. chim. acta, **41**, 205 (1968).
 830. *Das H. A., Raaphorst J. G., Umans H. J. M. J.* Radioanalyt., **4**, 21 (1970).
 831. *Datta S. K., Saha S. N.* Indian. J. Appl. Chem., **27**, 7 (1967).
 832. *Davis J., Easton A. J.* Metal Industry, **82**, 418 (1953).
 833. *Dawson J., Magee R. J.* Mikrochim. acta, **1958**, 325.
 834. *Dawson J., Magee R. J.* Ibid., p. 330.
 835. *Dean J. A., Adkins E. J.* Analyst, **91**, 709 (1966).
 836. *Debrun J. L., Albert P.* Bull. Soc. chim. France, № 3, 1020 (1969).
 837. *De Bruyne P.* Fermentatio, № 1, 28 (1964).
 838. *De Bruyne P., Depz F.* Metallurgia, **3**, 79 (1962).
 839. *De Calan L., Samaey G. F.* Analyt. chim. acta, **50**, 39 (1970).
 840. *Dechnike K.* Chem. Ber., **98**, 290 (1965).
 841. *De Mars R. G.* Analyt. Chem., **34**, 259 (1962).
 842. *Denaro A. R., Occlshaw V. J.* Analyt. chim. acta, **13**, 239 (1955).
 843. *Denig R., Trautmann N., Her mann G. J.* Radioanal. Chem., **5**, 223 (1970).
 844. *Denton C. L., Himsworth G., Whitehead J.* Analyst, **97**, 461 (1972).
 845. *De Oliveira M. J.* Rev. quim. ind., **39**, 14 (1970).
 846. *Deschamps P., Bonnaire V.* Mikrochim. acta, **1962**, 463.
 847. *Deschamps P., Deburck A., Bonnaire Y.* Analyt. chim. acta, **40**, 259 (1968).
 848. *Deshmukh G. S., Kane V.* Scient. and Industr. Res., **B21**, 235 (1962).
 849. *Deshmukh G. S., Murty S. V. S. S. Z* anal. Chem., **198**, 328 (1963).
 850. *Desjardins M.* Advances Mass Spectrom. Vol. 4. London, 1969, p. 439; РЖХИМ, 1970, 5Г75.
 851. *Detmar D. A., Velde W.* Analyt. chim. acta, **15**, 173 (1956).
 852. *Dey Arun K.* Proc. Nat. Acad. Sci. India, **A26**, 126 (1957).
 853. *Diaz R.* Plating, **40**, 45 (1953).
 854. *Dickinson D., Holt R.* Analyst, **79**, 104 (1954).
 855. *Diebolt J.* Bull. inform. ATEN, № 69, 7 (1968).
 856. *Discher C. A. J.* Electrochem. Soc., **100**, 480 (1953).

857. Discussion by *Bowie S. H. U., Dantley A. G., Rhodes J. R.* Bull. Inst. Min. Met., № 703 (1965); Transactions, 74, 557 (1964); РЖХИМ, 1966, 8Д17.
858. *Doll W., Specker H. Z.* anal. Chem., **161**, 354 (1958).
859. *Donaldson J. D.* Acta crystallogr., **14**, 65 (1961).
860. *Donaldson J. D., Moser W.* J. Chem. Soc., **1961**, 835.
861. *Donaldson J. D., Moser W.* Ibid., p. 1956.
862. *Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B.* Analyst, **86**, 619 (1961).
863. *Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B.* J. Chem. Soc., **1961**, 839.
864. *Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B.* J. Chem. Soc., **1963**, 1727.
865. *Donati E.* Rev. Groupem. avancem. méthodes spectrogr., jan. — mars, **38** (1966); РЖХИМ, 1967, 3Г159.
866. *Dordevic S., Dunkic G.* Hem. Ind., **22**, 1780 (1968).
867. *Dozincl C. M., Gill H.* Chemist-Analyst, **45**, 105, 109 (1956).
868. *Dresslor M., Janak J. J.* Chromatogr. Sci., **7**, 451 (1969).
869. *Du Bois R. J., Knight S. B.* Analyt. Chem., **36**, 1316 (1964).
870. *Ducret L., Maurel H.* Analyt. chim. acta, **21**, 79 (1959).
871. *Duncumb P. J.* Phys. (J. Scient. Instrum.), E2, 553 (1969); РЖХИМ, 1970, 2032.
872. *Dupraw W. Q.* Analyt. Chem., **26**, 1642 (1954).
873. *Dym A.* Analyst, **88**, 232 (1963).
874. *Ebel H., Kätlinger T., Wing Chuen Ho., Burger R.* Microchim. acta, **1968**, 45.
875. *Eberius E.* Metall, **12**, 721 (1958).
876. *Eberle A. R., Lerner M. W.* Analyt. Chem., **34**, 627 (1962).
877. *Ehmann W. D.* Fortschr. chem. Forsch., **14**, 49 (1970).
878. *Elliott D. E., Banks C. V.* Analyt. chim. acta, **33**, 237 (1956).
879. *Ellis W. K., Fookes R. A., Gravittis V. L., Watt J. S.* Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, **20**, 691 (1969).
880. *El-Shamy H. K., Abdel-Rassoul A. A., Bishay T. Z.* 3rd U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, 1964 (preprint), S. A. № 829, 14 p.; РЖХИМ, 1965, 19Г128.
- 880a. *Elwell W. T., Gidley J. A. F.* Atomic-Absorption Spectrophotometry. New York, Macmillan, 1962.
881. *Endo Y., Nakahara Y. J.* Iron and Steel Inst. Japan, **57**, 2285 (1971).
882. *Eramentsa O.* Suomen Kemistilichti, **16B**, 13 (1943).
883. *Erdey L., Bodor E., Papay L. M.* Acta chim. Acad. scient. hung., **5**, 235 (1955).
884. *Erdey L., Buzas I., Polos L. Z.* anal. Chem., **169**, 187 (1959).
885. *Erler K. Z.* anal. Chem., **129**, 93 (1949).
886. *Euston C. B., Martin A. J.* Chem. Eng. News, **39** (9), 46 (1961).
887. *Evans B. S.* Analyst, **52**, 565 (1927).
888. *Evans B. S., Higgs D. G.* Analyst, **69**, 291 (1944).
889. *Evans D. H.* Analyt. Chem., **36**, 2435 (1964).
890. *Fahland S., Herrmann G.* Z. anorg allgem. Chem., **316**, 141 (1962).
891. *Farnsworth M., Pekola J.* Analyt. Chem., **31**, 410 (1959).
892. *Fauli C., Salazar R., Pozo A.* Galenica acta, **18**, 25 (1965).
893. *Ferjančič S. Z.* anal. Chem., **98**, 246 (1934).
894. *Ferlin C., Lelievre B.* Bull. Soc. chim. France, **8**, 3415 (1968).
895. *Ferrett D. J., Milner G. W. C.* Analyst, **80**, 132 (1955).
896. *Ferrett D. J., Milner G. W. C.* Analyst, **81**, 193 (1956).
- 896a. *Fiander S. J.* Analyst, **80**, 476 (1955).
897. *Filer T. D.* Analyt. Chem., **43**, 1753 (1971).
898. *Fillmore C. L., Eckert A. C., Scholle J. V.* Appl. Spectrosc., **23**, 502 (1969).
899. *Finn M.* Analyt. Chem., **42**, 1084 (1970).
900. *Fiorani M., Bombi G. G., Freddi R.* Ricerca scient, Parte 2, Ser. A3, 749 (1963).
901. *Fischer W., Ackermann W.* Arch. Eisenhüttenwesen, **37**, 697 (1966).
902. *Flood H.* Discuss. Faraday Soc., **7**, 190 (1949).
903. *Forrest T. P., Ryan D. E.* Canad. J. Chem., **36**, 1674 (1958).
904. *Förster H. J.* Radioanalyt. Chem., **6**, 11 (1970).

905. Foschini A. Z. anal. Chem., **139**, 408 (1953).
906. Foster P., Molins R., Bozon H. Analisis, **1**, 434 (1972).
907. Friedrich K. 2. International Symposium "Reinstoffe in Wissenschaft und Technik", Dresden, 1965. Teil 2. Berlin, Akademie Verlag 1966, p. 667.
908. Fritz J. S., Abbink J. E., Payne M. A. Analyt. Chem., **33**, 1381 (1961).
909. Fritz J. S., Carralda B. B., Karraker S. K. Analyt. Chem., **33**, 882 (1961).
- 909a. Fritz J. S., Gillette R. K., Mishmash H. E. Analyt. Chem., **38**, 1869 (1966).
910. Fritz J. S., Hedrick C. E. Analyt. Chem., **36**, 1324 (1964).
911. Fritz J. S., Sherma J. J. Chromatogr., **25**, 153 (1966).
912. Furman N. H. Ind. Eng. Chem., **15**, 1071 (1923).
913. Furman N. H., Masson W. B., Pekola J. S. Analyt. Chem., **21**, 11, 1325 (1949); Цит. по [134].
914. Gagliardi E., Haas W. Mikrochim. acta, **1955**, 864.
915. Gagliardi E., Tümmler P. Talanta, **17**, 93 (1970).
916. Gaßliardi E., Wöss H. P. Analyt. chim. acta, **48**, 107 (1969).
917. Garate M. E., Garate M. T. Chim. analyt., **40**, 77 (1958).
918. Garber E. B., Pease L. E. D., Luder W. F. Analyt. Chem., **25**, 581 (1953).
919. Gauzzi F. Ann. chimica, **47**, 1316 (1957).
920. Gela T. J. Chem. Phys., **24**, 1009 (1956).
921. Gerdes W. H., Rieman W. Analyt. chim. acta, **27**, 113 (1962).
922. Geyer R., Geissler M. Z. anal. Chem., **201**, 1 (1964).
923. Geyer R., Seidlitz H. Z. Chem., **4**, 458 (1964).
924. Chose A. K., Dey A. K. Analyst, **95**, 698 (1970).
925. Gilbert D. D., Sandell E. B. J. Inorg. and Nucl. Chem., **24**, 989 (1967).
- 925a. Gilbert D. D., Sandell E. B. Microchem. J., **4**, 491 (1960).
926. Gilchrist R., J. Res. NBS, **20**, 745 (1938).
927. Glordani M., Ippoliti P., Scarano E. Ricerca scient., **24**, 2316 (1954).
928. Gigardi F., Pietra R. Analyt. Chem., **35**, 173 (1963).
929. Glossop G. Analyst, **97**, 131 (1972).
930. Goetz C., Loomis T. Talanta, **13**, 985 (1966).
931. Göke G. Lab. Prax., **11**, 11 (1959).
932. Goldberg C. Analyt. Chem., **25**, 1405 (1953).
933. Goldschmidt H., Eckhard M. Z. Phys. Chem., **56**, 389 (1906).
934. Golinski M. Nukleonika, **17**, 439 (1972).
935. Gomes C., Dorado L. M. T., Jimenez S. J. L. Rev. met. CENIM, **7**, 390 (1971).
936. Gomišček S. Nova proizv., **11**, 273 (1960).
937. Gonzalez L. A. Rev. Fac. cienc. Univ. Oviedo, **9**, 1 (1968).
938. Gordon G., Brubaker C. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4448 (1960).
939. Gordon L. Analyt. Chem., **24**, 459 (1952).
940. Gordon L. Analyt. Chem., **25**, 823 (1953).
941. Gordon L., Salutsky M. L., Willard H. H. Precipitation from Homogeneous Solution. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1959.
942. Gordon L., Teicher H., Burt B. P. Analyt. Chem., **26**, 992 (1954).
943. Gorski L., Holynska B. Chem. Analit. (Polska), **11**, 395 (1966).
944. Gotô H. Sci. Repts Tohoku Imp. Univ., First Ser., **29**, 446 (1940).
945. Gotô H., Ikeda S., Hirokawa K., Seno H., Kaya A. Sci. Repts Res. Inst. Tôhoku Univ., **A17**, 96 (1967).
946. Gotô H., Ikeda S., Watanabe S. Sci. Repts Res. Inst. Tôhoku Univ., **A9** 97 (1957).
- 946a. Gotô H., Kakita V. Sci. Repts Res. Inst. Tôhoku Univ., **A5**, 554 (1953); **A6**, 12 (1954).
947. Gotô H., Kakita V. Sci. Repts Res. Insts. Tôhoku Univ., **A11**, 1 (1959).
948. Gotô H., Kakita V., Furukawa T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **79**, 1513 (1958); РЖХим, **1959**, 67632.
949. Gouin J. U., Holt J. L., Miller R. E. Analyt. Chem., **44**, 1042 (1972).
950. Gradenic D., Kamenar B. Proc. Chem. Soc., Aug., 304 (1961).
951. Gregorowicz Z., Ciba J. Chem. analit. (Polska), **14**, 943 (1969).
952. Gregory G. R. E. C., Jeffery P. G. Analyst, **92**, 293 (1967).
953. Grison J. Chim. analyt., **51**, 605 (1969).

954. *Gruverman I. J., Henninger W. A.* *Analyt. Chem.*, **34**, 1680 (1962).
955. *Guedes C. R. A.* *Analyt. chim. acta*, **14**, 28 (1956).
956. *Guedes C. R. A.* *Rev. portug. quim.*, **5**, 55 (1963).
957. *Gupta J. C., Srivastava S. P.* *Z. anal. Chem.*, **191**, 267 (1962).
958. *Gutmann V., Kogelnig M., Michlmayr M.* *Monatsh. Chem.*, **99**, 699 (1968)
959. *Gyani B. P., Prasad R. K.* *J. Indian Chem. Soc.*, **42**, 159 (1965).
960. *Hashashy M. G.* *Analyt. Chem.*, **36**, 1781 (1964).
961. *Haight G. P., Zokiewicz J., Evans W.* *Acta chem. scand.*, **16**, 311 (1962).
962. *Halmekoski J., Sundholm F.* *Suomen Kem.*, **36**, 1363 (1963).
963. *Hamaguchi H., Ikeda N., Osaya K.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 656 (1959).
964. *Hamaguchi H., Kawabuchi K., Onuma N., Kuroda R.* *Analyt. chim. acta*, **30**, 335 (1964).
- 964a. *Hamilton H. C., Freiser H.* *Analyt. Chem.*, **41**, 1310 (1969).
965. *Handley T.* *Analyt. Chem.*, **35**, 991 (1963).
966. *Handley T.* *Analyt. Chem.*, **37**, 311 (1965).
967. *Handley T.* *Nucl. Sci. and Engng.*, **16**, 440 (1963).
968. *Harrison M., Roughton C. L., Surfleet B. A.* *Analyst*, **95**, 894 (1970).
969. *Hashmi M., Minhas G. A., Durrani M. I., Riaz-ur R.* *Mikrochim. acta*, **1969**, 286.
970. *Hashmi M., Shahid M. A., Ayaz A. A., Chughtal F. R., Nasim H., Adil A. S.* *Analyt. Chem.*, **38**, 1154 (1966).
971. *Havěl J., Bartušek M.* *Spisy prirodověd. fak. univ. Brně, № 9*, 403 (1960).
972. *Hayek E. Z.* *anorg. allgem. Chem.*, **210**, 241 (1933).
973. *Headridge J. B., Smith D. R.* *Talanta*, **19**, 833 (1972).
974. *Headridge J. B., Sowerbutts A.* *Analyst*, **97**, 442 (1972).
975. *Heath P.* *Analyst*, **79**, 781 (1954).
976. *Heegn H.* *Freiberger Forschungsh., A*, № 455, 47 (1969).
977. *Heffernan B. J., Archbold R. O., Vickers T. J.* *Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy*, № 223, 65 (1967).
978. *Hegedüs M. Z.* *anal. Chem.*, **110**, 338 (1937).
979. *Hegedüs M. Z.* *anal. Chem.*, **114**, 200 (1938).
980. *Henz F. Z.* *anorg. allgem. Chem.*, **37**, 39 (1903).
981. *Herrmann M. Z.* *anal. Chem.*, **173**, 23 (1960).
982. *Herrmann R., Lang W.* *Arch. Eisenhüttenwesen*, **33**, 643 (1962).
983. *Higginson W. C. E., Leigh R. T., Nightingale R. J.* *Chem. Soc., Febr.*, 435 (1962); *РЖХИМ*, **1962**, 24B41.
984. *Hilborn H. S., Pugh R. C.* *Nucleonics*, **13**, 46 (1955).
985. *Hildon M. A., Sully G. R.* *Analyt. chim. acta*, **53**, 192 (1971).
986. *Hirokawa K. J.* *Japan Inst. Metals*, **23**, 698 (1959); *РЖХИМ*, **1960**, 77028.
- 986a. *Hirokawa K. J.* *Japan Inst. Metals*, **23**, 701 (1959); *РЖХИМ*, **1960**, 77045.
987. *Hirokawa K.* *Sci. Repts Res. Insts. Tôhoku Univ.*, **A13**, 263 (1961).
988. *Hirokawa K.* *Ibid.*, p. 271.
989. *Hirokawa K.* *Ibid.*, p. 279.
990. *Hirokawa K.* *Ibid.*, p. 426.
991. *Hirokawa K.* *Sci. Repts Res. Insts. Tôhoku Univ.*, **A14**, 122 (1962).
992. *Hirokawa K., Goto H. Z.* *anal. Chem.*, **193**, 346 (1963).
993. *Hofer A. Z.* *anal. Chem.*, **240**, 229 (1968).
994. *Hofer A., Landl B. Z.* *anal. Chem.*, **244**, 103 (1969).
995. *Hollstein M., Voe J. R. J.* *Radioanal. Chem.*, **6**, 139 (1970).
996. *Holynska B., Górski L.* *3 Krajowe sympoz. zastosow. izotop. Techn. Szczeicin, 1966, S. I., s. a., 35/1; РЖХИМ*, **1966**, 24Г142.
997. *Honig R. E.* *Analyt. Chem.*, **25**, 1530 (1953).
998. *Hope J. A., Watt J. S.* *Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes*, **16**, 9 (1965).
999. *Hoyme H., Bartels U., Zimmermann H.* *Chem. Techn.*, **18**, 302 (1966).
1000. *Huffman C., Bartel A. J.* *Geol. Surv. Profess. Paper*, № 501-D, 131 (1964).
1001. *Hunt P., Satchell D. P. N.* *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5437.
1002. *Hunziker O. F., Cordes W. A., Nissen B. H. J.* *Dairy Sci.*, **12**, 140 (1929).
1003. *Husain W., Gulabi M.* *Separat. Sci.*, **6**, 737 (1971).
1004. *Hutchin F., Fiander S. J.* *Trans. Inst. Mining and Metallurgy*, **C76**, March, 69 (1967).

1005. *Hwang J. V.* *Analyt. Chem.*, **44**, A20 (1972).
1006. *Hwang J. V., Sandonato L. M.* *Analyt. Chem.*, **42**, 744 (1970).
1007. *Ichikawa F., Uruno S.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 569 (1960).
1008. *Ichikawa F., Uruno S., Imai H.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 952 (1961).
1009. *Iida C.* *Spectrosc. Lett.*, **3**, 63 (1970).
1010. *Ikeda N. J.* *Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **76**, 1011 (1955); *Analyt. Abstr.*, **3**, 1665 (1956).
1011. *Ikeda S., Nagai H.* *Japan Analyst*, **7**, 76 (1958); *РЖХИМ*, **1958**, 67271.
1012. *Imai H.* *Technol. Repts. Kansai Univ.*, № 2, 143 (1960); *РЖХИМ*, **1961**, 17Д28.
1013. *Inoue Y. J.* *Inorg. and Nucl. Chem.*, **26**, 2241 (1964).
1014. *Inoue Y.* *Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ.*, A21, 1 (1969).
1015. *Ippoliti P., Scarano E.* *Ann. chimica*, **45**, 492 (1955).
1016. *Irving H. M., Rossotti F. J. C.* *Analyst*, **77**, 801 (1952).
1017. *Ishibashi M., Fujinaga T., Sato M.* *Japan Analyst*, № 2, 77 (1959); *РЖХИМ*, **1960**, 47056.
1018. *Ishibashi M., Shigematsu T., Vamamoto V., Inoue V.* *Japan Analyst*, **7**, 473 (1958); *РЖХИМ*, **1959**, 56853.
1019. *Ishibashi M., Vamamoto V., Inoue V.* *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **37**, 38 (1959).
1020. *Ishimori T., Kimura K., Fujino T., Murakami H. J.* *Atomic Energy Soc. Japan*, **4**, 117 (1962).
1021. *Ishimori T., Watanade K., Nakamura E.* *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 636 (1960).
1022. *Jackson W. H.* *Analyst*, **78**, 443 (1953).
1023. *Jackwarth E., Döring E., Lohmar J., Schwark G. Z.* *anal. Chem.*, **260**, 177 (1972).
1024. *Jain S. C., Rivest R.* *Canad. J. Chem.*, **42**, 1079 (1964).
1025. *Jangg G., Bargund H.* *Monatsh.*, **104**, 172 (1959).
1026. *Jankovský J.* *Chem. listy*, **51**, 373 (1957).
1027. *Jankovský J.* *Huth. Listy*, **18**, 276 (1963).
1028. *Jankovský J.* *Sb. prací Ústavu pro výzkum rud*, **5**, 133 (1962-1963 (1965)).
- 1028a. *Janoušek J., Studlar K.* *Huth. Listy*, **15**, 889 (1960).
1029. *Jasinski T., Smagowski H.* *Zesz. nauk Wyższa szkoła ped. Gdansk Mat. fis. chem.*, **5**, 53 (1966).
1030. *Jaskólska H., Wódkiewicz L., Minczewski J.* *Chem. analyt. (Polska)*, **9**, 453 (1964).
1031. *Jaskólska H., Wódkiewicz L., Minczewski J.* *Ibid.*, p. 459.
1032. *Jean M.* *Ann. chim.*, **3**, 516 (1948).
1033. *Jean M.* *Courrier normalis.*, **33**, 810 (1966).
- 1033a. *Jentzsch D.* *Z. anal. Chem.*, **150**, 241 (1956).
1034. *Jervis R. E., Wong K. V.* *Nucl. Activat. Techn. Life Sci. Vienna*, 1967, p. 137; *РЖХИМ*, **1968**, 15Г47.
1035. *Jimenez S. J., Gomez C.* *Rev. metalurgia*, **5**, 33 (1969).
1036. *Jimenez S. J., Gomez C., Dorado L. M.* *Ibid.*, p. 602.
1037. *Johansen O., Steinnes E.* *Analyst*, **94**, 976 (1969).
1038. *Johns P., Price W. J.* *Metallurgia*, **81**, 75 (1970).
1039. *Johnson J. L.* *Microchim. acta*, **1967**, 756.
1040. *Johri K. N., Mehra H. C., Kaushik N. K.* *Chromatographia*, № 7, 347 (1970).
1041. *Johri K. N., Singh K.* *Microchim. acta*, **1970**, 1.
1042. *Jones J. C. H.* *Analyst*, **93**, 1105 (1968).
1043. *Jordanov N., Haveson I.* *Z. anal. Chem.*, **248**, 296 (1969).
1044. *Jordanov N., Mareva S., Koeva M.* *Analyt. chim. acta*, **59**, 75 (1972).
1045. *Juliano P. O., Harrison W. W.* *Analyt. Chem.*, **42**, 84 (1970).
1046. *Kádárné P. J.* *Magyar kém. lapja*, **15**, 330 (1960).
1047. *Kainlis G.* *Chim. analyt.*, **53**, 91 (1971).
1048. *Kaiser W.* *Lab.-Praxis*, **6**, 19 (1954).
- 1048a. *Kallmann S., Liu R., Oberthin H.* *Analyt. Chem.*, **30**, 385 (1958).
- 1048b. *Kalousek M.* *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **11**, 592 (1939).
1049. *Kalvoda R.* *Analyt. chim. acta*, **18**, 132 (1958).

1050. *Kaminski B., Dytkowska O.* Acta polon. pharmac., **20**, 237 (1963).
1051. *Kammori O., Ikeda M.* J. Japan Inst. Metals, **23**, 100 (1959); РЖХИМ **1960**, 42443.
1052. *Karvānek M., Čurda D., Kelavová A. S.* Vysoké školy chem.-technol. Praze **E19**, 45 (1967); РЖХИМ, **1968**, 18Г170.
1053. *Kasiura K., Olesiak K.* Chem. analit. (Polska), **14**, 139 (1969).
1054. *Kassner J. L., Garcia-Porrata A., Grove E. L.* Analyt. Chem., **27**, 492 (1955).
1055. *Kawane H.* Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 697 (1964).
1056. *Keinkmann A.* Metall, **14**, 1005 (1960).
1057. *Kenny F., Kurtz R. B.* Analyt. Chem., **28**, 1206 (1956).
1058. *Kerbyson J. D., Ratzkowski C.* Canad. Spectrosc., **13**, 102 (1968).
1059. *Kertes A. S., Beck A.* Bull. Res. Council Israel, **A7**, 138 (1958).
1060. *Khorasani S. S. M. A., Abedin J.* Pakistan. J. Sci. Res., **20**, 176 (1968).
1061. *Kiesl W. Z.* anal. Chem., **227**, 18 (1967).
1062. *Kiesl W., Hecht F., Sorantin H.* Mikrochim. acta, № 6, 954 (1964).
1063. *Kiesl W., Seitner H., Kluger F., Hecht F.* Monatsh. Chem., **98**, 972 (1967).
1064. *Kiesl W., Sorantin H., Bildstein H.* Atompraxis, **12**, 130 (1966).
1065. *Kim Guk Hong, Li Yong Sik, Pak Gum Suk.* Пункок хвахак, **9**, 120 (1971); РЖХИМ, **1972**, 10Г129.
1066. *Kinnunen J., Wennerstrand B.* Chem. Analyst, **46**, 34 (1957).
1067. *Kinnunen J., Wennerstrand B.* Ibid., p. 92.
1068. *Kitaharo S.* Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), **24**, 454 (1948).
1069. *Kitahara S.* Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), **25**, 165 (1949).
1070. *Kleemann E., Herrmann G.* Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, **7**, 149 (1959).
1071. *Klement R., Kühn A.* Z. anal. Chem., **152**, 146 (1956).
1072. *Kling A., Lassieur A.* Compt. rend., **170**, 1112 (1920).
1073. *Knapper J. S., Craing K. A., Chandlee G. C. J.* Amer. Chem. Soc., **55**, 3945 (1933).
1074. *Knauer R. J. J.* Metals, **19**, 63 (1967).
1075. *Knotowicz A. E., Petrocelli J. V.* Plating, **44**, 602 (1957).
1076. *Kodama Y., Tsubota H.* Japan Analyst, **20**, 1554 (1971); РЖХИМ, **1972**, 12Г174.
1077. *Kodo C., Nagano N.* Hitachi hyoron, **41**, 1658 (1959); РЖХИМ, **1960**, 77046.
1078. *Kolthoff I. M., Johnson R. A. J.* Electrochem. Soc., **98**, 138 (1951).
1079. *Kolthoff I. M., Johnson R. A.* Ibid., p. 321.
1080. *König K. H., Demel K. J.* Chromatogr., **39**, 101 (1969).
- 1080a. *Kopper W. D.* Trans. Kansas Acad. Sci., **69**, 345 (1966).
1081. *Körbl J., Pribil R., Emr A.* Chem. listy, **50**, 1440 (1956).
1082. *Korewa R., Jasinski T.* Chem. analit. (Polska), **15**, 127 (1970).
1083. *Kosarić N., Leliaert-G.* Mikrochim. acta, № 5, 806 (1961).
1084. *Kovács E., Guyer H. Z.* anal. Chem., **208**, 255 (1965).
1085. *Kral S., Rett V.* Huth. Zisty, **15**, 638 (1960).
1086. *Kraus K. A., Nelson F.* Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, **7**, 113 (1956).
1087. *Kressman T. R. E.* Sheet Metal Inds., **30**, 371 (1953).
1088. *Kriegsmann H., Kessler G. Z.* anorg. allgem. Chem., **318**, 266 (1962).
1089. *Kriván V.* Chem. listy, **63**, 961 (1969).
1090. *Kriván V.* Chem. průmysl., **15**, 39 (1965).
1091. *Krivánek M., Kukula F., Vinš V. J.* Radioanalyt. Chem., **1**, 219 (1968).
1092. *Krleša F., Vuletić N.* Croat. chem. acta, **42**, 75 (1970).
1093. *Kubota M., Schulze S. R.* Inorg. Chem., **3**, 853 (1964).
1094. *Kudo K.* Radioisotopes, **15**, 211 (1966).
1095. *Kudo Y., Hasegawa N., Yamashita T.* Japan Analyst, **20**, 1319 (1971); РЖХИМ, **1972**, 7Г170.
1096. *Kuehner E. C., Alvarez R., Paulsen P. J., Murphy T. J.* Analyt. Chem., **44**, 2050 (1972).
1097. *Kulshrestha N. K., Dey A. K., Ghosh S.* Kolloid-Z., **141**, 106 (1955).
1098. *Kunze C. T., Willey A. R. J.* Electrochem. Soc., **99**, 354 (1952).

- 1098a. *Kuroha T., Shibuya S.* Japan Analyst, **21**, 1505 (1972); РЖХим, **1973**, 10Г20.
1099. *Kutil J., Čüta F.* Coll. Czech. Chem. Comm., **32**, 1390 (1967).
1100. *Kuusi J.* Kem. teoll., **25**, 478 (1968).
1101. *Lachica M., Lopez R. A., Capitan F.* An. quim. Real. Soc. esp. fis. y quim., **66**, 675 (1970).
1102. *Ladenbauer I. M., Bradacs L. K., Hecht F.* Mikrochim. acta, № 3-4, 388 (1954).
1103. *Laffolie H.* Arch. Eisenhüttenwesen, **38**, 535 (1967).
1104. *Lai M. G., Weiss H. V.* Analyt. Chem., **34**, 1012 (1962).
1105. *Lambie D. A., Schoeller W. R.* Analyst, **65**, 283 (1940).
1106. *Lanfranco G., Bianchini A.* Chimica ed Industria, **50**, 332 (1968).
1107. *Lanfranco G., Cerrato F.* Analyt. chim. acta, **39**, 47 (1967).
1108. *Langer H. G. J.* Inorg. Nucl. Chem., **26**, 767 (1964).
1109. *Langer H. G., Bogucki R. F. J.* Chem. Soc., **1962**, 375.
1110. *Langmyhr F. J., Paus P. E.* Analyt. chim. acta, **45**, 173 (1969).
1111. *Langmyhr F. J., Paus P. E.* Atomic. Abs. Newsletter, **7**, 103 (1968).
1112. *La Rosa C. N., Geld I., Ticker A., Di Lauro S. F., Kalinsky J. L.* Analyt. Chem., **28**, 1447 (1956).
1113. *Laugel P., Clauss C., Hasselmann M.* Ann. falsific. et expert. chim., **62**, 191 (1969).
1114. *Leblond A. M., Boulin R.* Chim. analyt., **50**, 171 (1968).
1115. *Lederer M., Rinalduzzi B. J.* Chromatogr., **68**, 237 (1972).
1116. *Lees E. M., Weigel H. J.* Chromatogr., **16**, 360 (1964).
1117. *Leonardi G., Migliaccio G.* Note, recens. enotiz., **17**, 863 (1968); РЖМет, **1969**, 6К60.
1118. *Le Polles J.* Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, **101**, 189 (1962).
1119. *Levine J. R., Moore S. G., Levine S. L.* Analyt. Chem., **42**, 412 (1970).
1120. *Lieber E. R.* Atomic. Abs. Newsletter, **9**, 51 (1970).
1121. *Lilie H. Z.* anal. Chem., **159**, 196 (1958).
1122. *Lindsey A. J., Tucker E. A.* Analyt. chim. acta, **11**, 149 (1954).
1123. *Lingane J. J.* Ind. Eng. Chem., **15**, 583 (1943).
1124. *Lingane J. J.* Amer. Chem., **67**, 919 (1945).
1125. *Lingane J. J.* Analyt. Chem., **23**, 1804 (1951).
1126. *Lipparini L., Barbiroli S.* Rassegna chim., **21**, 233 (1969).
1127. *Liška K.* Сборник чехословацких химических работ, **21**, 1439 (1956).
1128. *Liška K.* Chem. listy, **49**, 1656 (1955).
1129. *Liška K., Klir L.* Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 968 (1958).
1130. *Luke C. L.* Analyt. chim. acta, **37**, 97 (1967).
1131. *Luke C. L.* Analyt. chim. acta, **39**, 404 (1967).
1132. *Luke C. L.* Analyt. Chem., **28**, 1276 (1956).
1133. *Luke C. L.* Analyt. Chem., **31**, 1803 (1959).
1134. *Lukens H. R.* Trans. Amer. Nucl. Soc., **11**, 80 (1968).
1135. *Lukens H. R., Guin V. P.* Trans. Amer. Nucl. Soc., **10**, 66 (1967).
1136. *Lumb P. G.* Metallurgia, **80**, 127 (1969).
1137. *Lüschow H. M., Schäfer H. P. Z.* anal. Chem., **250**, 317 (1970).
1138. *Lüschow H. M., Steil H. U. Z.* anal. Chem., **245**, 304 (1969).
1139. *Lyle S. J., Shendrikar A. D.* Analyt. chim. acta, **36**, 286 (1966).
1140. *Macháček V.* Acta geol. et geogr. Univ. Comenianae. Geol., № 15, 287 (1968).
1141. *Maenhaut W., Adams F., Hoste J.* Analyt. chim. acta, **59**, 209 (1972).
1142. *Maenhaut W., Adams F., Hoste J. J.* Radioanal. Chem., **9**, 27 (1971).
1143. *Maguid A.* Rev. Fac. ingr. quim. Univ. nac. Litoral, **36**, 281 (1967-1968).
1144. *Mahr C., Waffenschmidt K.* Arch. Eisenhüttenwesen, **31**, 221 (1960).
1145. *Malaprade M. L.* Bull. Soc. chim. France, **1951**, 739.
1146. *Malat M. Z.* anal. Chem., **187**, 404 (1962).
1147. *Malik W. U., Ajmal M.* Analyt. Chem., **34**, 207 (1962).
1148. *Malik W. U., Ajmal M. J.* Electroanalyt. Chem., **6**, 450 (1963).
1149. *Malissa H., Gomišček S.* Analyt. chim. acta, **27**, 402 (1962).
1150. *Malissa H., Gomišček S. Z.* anal. Chem., **169**, 402 (1959).

1151. *Malissa H., Jun H. F., Kluger F., Kiesel W.* Mikrochim. acta, **1972**, 434.
1152. *Mamuro T., Fujita A., Matsuda Y.* Annu. Rept. Radiat. Center Osaka Prefect., **10**, 9 (1969).
1153. *Mamuro T., Matsuda Y., Mizohata A., Takeuchi T., Fujita A.* Annu. Rept Radiat. Center Osaka Prefect., **11**, 14 (1970).
1154. *Maneschi S., Vantini N.* Chimica el Industria, **48**, 839 (1966).
1155. *Manning D. C., Chabot H.* Atomic Abs. Newsletter, **7**, 94 (1968).
1156. *Manning D. C., Fernandez F.* Atomic Abs. Newsletter, **9**, 65 (1970).
1157. *Mansell R. E.* Spectrochim. acta, **B25**, 219 (1970).
1158. *Marei S. A., Aly H. F., Zakareia N. Z.* anal. Chem., **258**, 282 (1972).
1159. *Markušič T.* Kem. u ind., **14**, 559 (1965).
1160. *Martens J., Bastius H.* Neue Hütte, **9**, 437 (1964).
1161. *Masłowska J., Soloniewicz R.* Chem. analit. (Polska), **14**, 1305 (1969).
1162. *Massmann H.* Spectrochim. acta, **B25**, 393 (1970).
1163. *Massoumi A., Hedrick C. E.* J. Chem. and Eng. Data, **14**, 52 (1969).
1164. *Matic M. J. S.* Afric. Chem. Inst., **14**, 100 (1961).
1165. *Matrka M., Sadila J., Sporek V., Pipalova J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **32**, 344 (1967).
1166. *Matsuo T., Shida J., Nakamura C.* PЖХИМ, **1972**, 3Г141.
1167. *Mc Cay L. W. J.* Amer. Chem. Soc., **31**, 373 (1909).
1168. *Mc Crackan J. D., Vecchione M. C., Longo S. L.* Aromic Abs. Newsletter, **8**, 102 (1969).
1169. *Mc Donald A. J., Stanton R. E.* Analyst, **87**, 600 (1962).
1170. *Mc Gee W. W., Winefordner J. D.* Analyt. chim. acta, **37**, 429 (1967).
1171. *Mc Kay R. J., Worthington R.* Corrosion Resistance of Metals and Alloys. New York, Reinhold Publ. Corporation, 1936.
1172. *Mc Master C. H.* Analyt. Chem., **41**, 1489 (1969).
- 1172a. *Mehra H. C., Mittall I. P., Johri K. N.* Chromatographia, **4**, 532 (1971).
1173. *Meier H., Zimmerhackl E., Albrecht W., Bösch D., Hecker W., Menge P., Ruckdeschel A., Unger E., Zeitler G.* Mikrochim. acta, **1970**, 553.
1174. *Meier H., Zimmerhackl E., Albrecht W., Bösch D., Hecker W., Menge P., Ruckdeschel A., Unger E., Zeitler G.* Ibid., p. 733.
1175. *Meissner H. Z.* anal. Chem., **80**, 247 (1930).
1176. *Menis O., Rains T. C.* Analyt. Chem., **32**, 1837 (1960).
1177. *Mesnard P., Colleter J., Bernard H.* Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, **100**, 185 (1961).
1178. *Metlenko S., Klug O.* Banyász. és kohász. lapok Kohasz., **102**, 92 (1969).
1179. *Michal J., Sulcek Z., Doležal J.* Prisp. K probl. rund. horn. Praha, Oborové sred. tech.-ekon. inform., **1963**, 143.
1180. *Migeon J.* Chim. analyt., **37**, 416 (1955).
1181. *Milner G. W. C., Barnett G. A., Smales A. A.* Analyst, **80**, 380 (1955).
1182. *Minami E., Honda M., Sasaki V.* Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 372 (1958).
1183. *Minczewski J., Jaskólska H., Wodkiewicz L.* Przegl. elektron., **4**, 520 (1963).
1184. *Minczewski J., Pszonicka M.* Chem. analit. (Polska), **9**, 785 (1964).
1185. *Minczewski J., Pszonicka M.* Chem. analit. (Polska), **10**, 1357 (1965).
- 1185a. *Mirza M. Y., Ejaz M., Sani A. R., Ullah S., Rashid M., Samdani G.* Analyt. chim. acta, **37**, 402 (1967).
1186. *Mittal R. K., Tandon J. P., Mehrotra R. C.* Z. anal. Chem., **189**, 406 (1962).
1187. *Mogerman W. D. J.* Research NBS, **33**, 307 (1944).
1188. *Moldan B., Rubeška I., Mikšovsky M., Huka M.* Analyt. chim. acta, **52**, 91 (1970).
1189. *Morien H., Zinke K.* Z. anal. Chem., **250**, 178 (1970).
1190. *Mori I.* Analyt. Chem., **43**, 747 (1971); PЖХИМ, **1971**, 17Г84.
1191. *Morita S., Inoyama N. J.* Iron. and Steel Inst. Japan, **45**, 1070 (1959).
1192. *Muchova A., Gokl V.* Chem. zvesti, **22**, 62 (1968).
1193. *Mueterties E. L.* Inorg. Chem., **1**, 342 (1962).
1194. *Mugnier A. M., Gopala R. G.* Indian. J. Chem., **10**, 119 (1972).
1195. *Mukerjee H. G. Z.* anal. Chem., **155**, 267, 406 (1957).
1196. *Mikherji A. K.* Chem. and Chem. Ind., № 34, 1363 (1961).

1197. *Mukoyama T., Vamane T., Kiba N., Tanaka M.* *Analyt. chim. acta*, **61**, 83 (1972).
1198. *Münchow P.* *Chemiker-Ztg. Chem. Apparat*, **94**, 113 (1970).
1199. *Musil A., Gagliardi E., Reische K.* *Z. anal. Chem.*, **140**, 342 (1953).
1200. *Mylius F., Hüttner C.* *Ber. dent. chem. Ges.*, **44**, 1315 (1911).
1201. *Naidu P. P., Rao G. G.* *Mikrochim. acta*, **1970**, 884.
1202. *Nair C. G. R., Jacob T. J.* *Talanta*, **12**, 1055 (1965).
1203. *Nakagawa G. J.* *Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **81**, 1255 (1960); *РЖХим*, **1961**, 9Д43.
1204. *Nalahara T., Munemori M., Musha S.* *Analyt. chim. acta*, **62**, 267 (1972).
- 1204a. *Nakata H., Kusaka V., Kikkawa S.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1611 (1962).
1205. *Nakazono T.* *Sci. Repts Tohoku Imp. Univ., First Ser.*, **26**, 743 (1937).
1206. *Namiki H.* *Sci. Repts Yokohama Nat. Univ.*, № 12, 51 (1965).
1207. *Näscutiü T.* *Rev. roumaine chim.*, **12**, 839 (1967).
1208. *Naumann R., Schmidt W.* *Z. anal. Chem.*, **239**, 1 (1968).
1209. *Naumann R., Schmidt W.* *Z. anal. Chem.*, **240**, 170.
1210. *Nechamkin H.* *Chemist-Analyst*, **49**, 20 (1960).
1211. *Neeb K. H., Stöckert H., Braun R., Bleich H. P.* *Z. anal. Chem.*, **245**, 233 (1969).
1212. *Neeb R., Hinkel S.* *Z. anal. Chem.*, **262**, 343 (1972).
1213. *Neeb J., Adams F., Hoste J.* *Analyt. chim. acta*, **62**, 71 (1972).
1214. *Neirinchx R., Adams R., Hoste J.* *Analyt. chim. acta*, **43**, 369 (1968).
1215. *Neirinchx R., Adams F., Hoste J.* *Analyt. chim. acta*, **46**, 165 (1969).
1216. *Nelson F., Michelson D. C.* *J. Chromatogr.*, **25**, 414 (1966).
1217. *Nelson F., Rush R., Kraus K. A. J.* *Amer. Chem. Soc.*, **82**, 339 (1960).
1218. *Neve R., Soete D., Hoste J.* *Analyt. chim. acta*, **40**, 379 (1968).
1219. *Newman E. J., Jones P. D.* *Analyst*, **91**, 406 (1966).
1220. *Niensch W.* *Metall*, **7**, 513 (1953).
1221. *Niensch W., Böltz G.* *Z. anal. Chem.*, **142**, 109 (1954).
1222. *Niensch W., Böltz G.* *Z. anal. Chem.*, **143**, 161 (1954).
1223. *Nigaud L.* *Ibid.*, p. 180.
1224. *Nishikawa Y., Hiraki K.* *Japan Analyst*, **21**, 370 (1972); *РЖХим*, **1972**, 17Г130.
1225. *Norwitz G.* *Analyst*, **86**, 835 (1961).
1226. *Novotny M.* *Acta geol. et geogr. Univ. Commenianae. Geol.*, № 15, 279 (1968).
1227. *Obrusnik I.* *Talanta*, **16**, 563 (1969).
1228. *Odone G., Picasso G.* *Chimica el Industria*, **42**, 598 (1960).
1229. *Oelschläger W.* *Z. anal. Chem.*, **174**, 241 (1960).
1230. *Oesterheld G., Honegger P.* *Helv. chim. acta*, **2**, 398 (1919).
1231. *Ogden D., Reynolds G. F.* *Analyst*, **89**, 538 (1964).
1232. *Oka Y., Kato T., Tsai Hui-Tuh.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2427 (1968).
1233. *Oliveira N., Pinheiro D. V.* *Engenharia e quim.*, **8**, 11 (1956).
1234. *Pmang S. H., Wetlesen C. V.* *Analyt. chim. acta*, **30**, 60 (1964).
1235. *Oswald Z. R., Feitknecht W.* *Helv. chim. acta*, **44**, 847 (1961).
1236. *Ottendorfer L. J.* *Chemist-Analyst*, **47**, 96 (1958).
1237. *Ovenston T. C. J., Kenyon C.* *Analyst*, **90**, 55 (1965).
1238. *Oviatt C. D.* *Doct. diss., Ohio State Univ.*, 1954; *Dissert. Abstrs.*, **15**, 1169 (1955).
1239. *Packman G., Reynolds G. F.* *Analyst*, **81**, 49 (1956).
1240. *Pal B. K., Ryan D. E.* *Analyt. chim. acta*, **47**, 35 (1969).
1241. *Pal B. K., Ryan D. E.* *Analyt. chim. acta*, **48**, 227 (1969).
1242. *Pande S. C., Sangal S. P. J.* *prakt. Chem.*, **311**, 328 (1969).
1243. *Parissakis G., Vranti-Piscou D., Kontoyannakos J. J.* *Chromatogr.*, **52**, 461 (1970).
1244. *Parkash R., Chauhan R. K., Zyka J.* *Microchem. J.*, **17**, 519 (1972).
1245. *Patel S. R.* *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A37**, 386 (1953).
1246. *Patriarche G., Gerbaux A. A. J.* *pharm. Belg.*, **20**, 51 (1965).
1247. *Patrovsky V.* *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 1824 (1962).

1248. Paul A. B., Gibson J. A. *Analyt. Chem.*, **36**, 2321 (1964).
1249. Paul R. C., Singh A. J. *Indian Chem. Soc.*, **32**, 599 (1955).
1250. Paul R. C., Sooch K. S., Vaidya O. C., Narula S. P. *Analyt. chim. acta*, **46**, 131 (1969).
1251. Paulsen P. J., Alvarez R., Kelleher D. E. *Spectrochim. acta*, **B24**, 535 (1969)
1252. Pell E., Malissa H., Murphy N. A., Chamberlain B. R. *Analyt. chim. acta*, **43**, 423 (1968).
1253. Pella P. A., Voe J. R., Snediker D. K., May L. *Analyt. Chem.*, **41**, 46 (1969).
1254. Pepkowitz L. P., Moak W. D. *Analyt. Chem.*, **26**, 1022 (1964).
1255. Peppard D. F., Faris J. P., Gray P. R., Mason G. W. *J. Phys. Chem.*, **57**, 294 (1953).
1256. Percheron A., Pinta M. *Analyt. chim. acta*, **42**, 489 (1968).
1257. Pernin R., Oriol P., Varlet F. *Papp. et proc.-verb. reun. Commis. int. explor. sci. Mer mediterr. Monaco*, **20**, 653 (1972).
1258. Pfeil E. *Chem. Labor und Betrieb*, **5**, 519 (1954).
1259. Pfeil E. *Osterr. Chem. Ztg.*, **65**, 177 (1964).
1260. Pfeil E. *Z. anal. Chem.*, **146**, 241 (1955).
1261. Phillips S. *Analyt. Chem.*, **32**, 1062 (1960).
1262. Phillips S. L. *Analyt. Chem.*, **39**, 536 (1967).
1263. Phillips S. L. *Analyt. Chem.*, **33**, 1192 (1961).
1264. Phillips S. L., Toomey R. A. *Analyt. Chem.*, **37**, 607 (1965).
1265. Pietsch R. *Mikrochim. acta*, **1959**, 854.
1266. Pietsch R., Ludwig P. *Mikrochim. acta*, **1964**, 1115.
1267. Pinkus A., Classens J. *Bull. Soc. chim. Belg.*, **31**, 413 (1927).
1268. Pollard F. H., Mc Omie J. F. W. *Endeavour*, **10**, 213 (1951).
1269. Pollard F. H., Warrender R. W., Nickless G. Some gen probl. paper chromatogr. Prague, Czechosl. Acad. Sci., 1962, p. 175.
1270. Poller R. C. *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 312.
1271. Pollock E. N., Zopatti L. P. *Analyt. Chem.*, **37**, 290 (1965).
- 1271a. Popa G., Costache D. *An. Univ. Bucuresti. Ser. stiint. natur. chim.*, **17**, 21 (1968); *РЖХим*, **1970**, 6Г122.
1272. Popa G., Născutiu T. *Rev. roumaine chim.*, **13**, 315 (1968).
1273. Popper R. *Chem. zvesti*, **18**, 414 (1964).
1274. Porter J. T. *Analyt. Chem.*, **30**, 484 (1958).
1275. Postlethwaite R. T., Kidman L., Bagshawe B., Bills K. M., Harrison T. S., Watt Smith J. A. J. *Iron and Steel Inst.*, **208**, 500 (1970).
1276. Prasad B. B., Khandelwal G. D. *Israel J. Chem.*, **9**, 281 (1971).
1277. Průvčeve C., Ganev P., Ninova V., Delijska A. *Z. anal. Chem.*, **255**, 113 (1971).
1278. Pribil R., Kopanica M. *Chemist-Analyst*, **48**, 66, 87, 89 (1959).
1279. Pribil R., Vesely V. *Chemist-Analyst*, **54**, 12 (1965).
1280. Product. Group. U. K. Atomic Energy Author., № 381 (S), 1962; *РЖХим*, **1964**, 9Г133.
1281. Prokopov T. S. *Mikrochim. acta*, **1970**, 694.
1282. Prugger H. *Spectrochim. acta*, **B24**, 197 (1969).
1283. Przeslakowski S. *Chem. analit. (Polska)*, **12**, 57 (1967).
1284. Przeslakowski S. *Roczn. chem.*, **42**, 975 (1968).
1285. Przeslakowski S. *Roczn. chem.*, **44**, 269 (1970).
1286. Przeslakowski S., Soczewinski E. *Chem. analit (Polska)*, **11**, 895 (1966).
1287. Puzanowska-Tarasiewicz H. *Chem. analit. (PRL)*, **15**, 939 (1970).
1288. Qureshi M., Akthar I. *Z. anal. Chem.*, **227**, 89 (1967).
1289. Qureshi M., Khan M. A. *J. Indian Chem. Soc.*, **41**, 673 (1964).
1290. Qureshi M., Khan M. A. *Talanta*, **13**, 117 (1966).
1291. Qureshi M., Kumar V., Zehra N. J. *Chromatogr.*, **67**, 351 (1972).
1292. Qureshi M., Nabi S. A. *Talanta*, **19**, 1033 (1972).
1293. Qureshi M., Rathore H. S., Kumar R. J. *Chromatogr.*, **54**, 269 (1971).
1294. Qureshi M., Rawat J. P. *Separat. Sci.*, **7**, 297 (1972).
1295. Qureshi M., Varshney K. C., Khan F. J. *Chromatogr.*, **65**, 547 (1972).
1296. Raanen H. P. *Analyt. Chem.*, **34**, 1714 (1962).
1297. Rabideau S. W., Moore R. H. *J. Phys. Chem.*, **65**, 371 (1961).

1298. *Rabillon R.* Rev. univers. mines., **17**, 291 (1961).
1299. *Raby B. A., Banks C. V.* Analyt. chim. acta, **29**, 532 (1963).
1300. *Raczka E., Suchy H.* Rudy i metale niezel., **6**, 274 (1961).
1301. *Rai J., Kukreja V. P.* Chromatographia, **2**, 404 (1969).
1302. *Rai R. S., Ghosh S.* Kolloid-Z., **154**, 143 (1957).
1303. *Reed D. J.* Canad. Spectrosc., **12**, 6 (1967).
1304. *Reeves R. D., Molnar C. J., Glenn M. T., Ahlstrom J. R., Winefordner J. D.* Analyt. Chem., **44**, 2205 (1972).
1305. *Reverchon R.* Chim. analyt., **77**, 70 (1965).
1306. *Reynolds G. F.* Analyst, **82**, 46 (1957).
1307. *Reynolds G. F., Tyler F. S.* Analyst, **89**, 579 (1964).
1308. *Rhodes J.* Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **66**, 48 (1970).
1309. *Rhodes J. R., Ahier T. G., Boyce I. S.* Radiochem. Methods Analysis. Vol. 2. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 431 (1965); PЖХИМ, **1966**, 2Г125.
1310. *Rhodes J. R., Packer T. W., Boyce I. S.* Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics. Vol. 1. Vienna, 1966, p. 127.
1311. *Richardson J., Alvin J. P.* Proc. Australas. Inst. Min. and Met., № 203, 95 (1962).
1312. *Riley J. P., Taylor D.* Analyt. chim. acta, **40**, 479 (1968).
1313. *Ripan R., Marcu G., Murgu G.* Rev. Chim. (RPR), **13**, 612 (1962).
1314. *Ripan R., Marcu G., Murgu G.* Studia Univ. Babes-Bolyai Chem., **7**, 53 (1962).
1315. *Robiette A. G.* Metal Industry, **83**, 161 (1953).
1316. *Robinson D.* Proc. Soc. Analyt. Chem., **2**, 142 (1965).
1317. *Ross W. J., White J. C.* Analyt. Chem., **33**, 421 (1961).
1318. *Ross W. J., White J. C.* Ibid., p. 424.
1319. *Rossouw A. J. J.* Afric. Industr. Chemist., **14**, 44 (1960).
1320. *Rózycki C., Suszczewski W.* Chem. analit. (PRL), **17**, 1209 (1972).
1321. *Rubel S., Nguyen Trong Tinh.* Ibid., p. 369.
1322. *Rubeska I., Moldan B.* Analyst, **93**, 1104 (1968).
1323. *Rubeska I., Moldan B.* Appl. Optics, **7**, 1341 (1968).
1324. *Ruf E. Z.* anal. Chem., **162**, 9 (1958).
1325. *Russoll A. B.* Analyst, **34**, 712 (1959).
1326. *Ružička E.* Acta Univ. palack. olomuc., **18**, 241 (1965).
1327. *Ružička E.* Chem. listy, **48**, 45 (1954).
1328. *Ružička E.* Coll. Czech. Chem. Comm., **29**, 2277 (1967).
1329. *Ružička E.* Sborhic Vysoké školv pedagogickév Olomouci. Přírodní vědy. Praha, Statni pedagogicke naclad, 1954, p. 33.
1330. *Ružička E., Kotouček M.* Z. anal. Chem., **183**, 351 (1961).
1331. *Ryan D. E., Lutwick G. B.* J. Chem., **31**, 9 (1953).
1332. *Saas A., Grauby A.* Colloq. nat. CNRS, № 923, 197 (1970).
- 1332a. *Sahores J.* Ibid., p. 49.
1333. *Saito A., Himeno S.* Analyt. Chem., **44**, 1698 (1972).
1334. *Saito A., Himeno S.* Analyst, **96**, 779 (1971); PЖХИМ, **1973**, 7Г57.
1335. *Sajo I., Sipos A.* Bányász. és kohász. lapok. Kohász., **101**, 484 (1968).
1336. *Sakaki T. J.* Japan Inst. Metals, **35**, 1082 (1971); PЖХИМ, **1972**, 10Г120.
1337. *Sanner G., Ehrhardt H.* Neue Hütte, **13**, 751 (1968).
1338. *Sano H.* Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 790 (1957).
1339. *Santoni B.* Note CEA, № 1241, 26 (1970).
1340. *Sarudi I.* Magyar kém. folyóirat, **64**, 149 (1958).
1341. *Sarudi I. Z.* anal. Chem., **148**, 21 (1955).
1342. *Sasaki V.* Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 615 (1955).
1343. *Sastri V. S., Chakrabarti C. L., Willis D. E.* Canad. J. Chem., **47**, 587 (1969).
1344. *Saunier M. R.* Sucrierie franc., **95**, 399 (1954).
1345. *Scadden E. M., Ballou N. E.* Analyt. Chem., **25**, 1602 (1953).
1346. *Schaap W. B., Davis J. A., Nebergall W. H. J.* Amer. Chem. Soc., **76**, 5226 (1954).
1347. *Scherrer J. A. J.* Research NBS, **16**, 253 (1936); **21**, 95 (1938).
1348. *Schlewitz J. H., Shrelds M. G.* Atom. Absorpt. Newslett., **10**, 39 (1971).

1349. Schmidt D., Starke K. *Radiochim. acta* (BRE), **11**, 197 (1969).
1350. Schmidt H. Z. anorg. allgem. Chem., **271**, 305 (1953).
1351. Schmitt R. H., Grove E. L., Brown R. D. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5292 (1960).
1352. Schöber G., Gutmann V., Nedbalek E. Z. anal. Chem., **186**, 115 (1962).
1353. Scholes P. H. *Analyst*, **86**, 392 (1961).
1354. Schulte K. E., Henke G., Tjan K. S. Z. anal. Chem., **252**, 358 (1970).
1355. Schupman I., Ballschmiter K., Tölg G. Z. anal. Chem., **255**, 116 (1971).
1356. Schürmann E. Chem. Ztg., **34**, 1117 (1910).
1357. Schweinsberg D. P., Heffernan B. J. *Talanta*, **17**, 392 (1970).
1358. Seith W., Gremm W. *Mikrochim. acta*, **1956**, 339.
1359. Sekido E., Fernando Q., Freiser H. *Analyt. Chem.*, **35**, 1550 (1963).
1360. Sellers D. E., Roth D. J. *Analyt. Chem.*, **38**, 516 (1966).
1361. Sen B. N. *Analyt. chim. acta*, **12**, 154 (1955).
1362. Sen B. N. Z. anorg. allgem. Chem., **279**, 328 (1955).
1363. Senf H. J. *Mikrochim. acta*, **1968**, 954.
1364. Sharma G. K. J. and Proc. Instn. Chemists (India), **36**, 144 (1964); РЖХИМ, **1965**, 3159.
1365. Sherma J., Evans C. H., Frame H. D., Strain H. H. *Analyt. Chem.*, **35**, 224 (1963).
1366. Sherma J., Smoleps P. *Analyt. chim. acta*, **60**, 450 (1972).
1367. Sherwood A. E. *Metallurgia*, **80**, 481 (1969).
1368. Shirodker R., Shibilla E. Z. anal. Chem., **248**, 173 (1969).
1369. Short H. G., Keene B. J. *Talanta*, **13**, 297, (1966).
1370. Shukla R. P., Lall L. M. J. Indian Chem. Soc., **46**, 283 (1969).
1371. Sie S. T., Bleumer J. P. A., Rijnders G. W. A. *Separat. Sci.*, **1**, 41 (1966).
1372. Sie S. T., Bleumer J. P. A., Rijnders G. W. A. *Separat. Sci.*, **3**, 165 (1968).
1373. Sikorska-Tomiccka H. *Mikrochim. acta*, **1968**, 1106.
1374. Silhanova V. *Chem. listy*, **47**, 742 (1953).
1375. Simoni O. J. *An. Direcc. nac. guim.*, **13**, 24 (1960).
1376. Singh B., Kashyap G. P. *Indian J. Appl. Chem.*, **22**, 15 (1959).
1377. Singh B., Sahota S. S., Singh A. Z. *anal. Chem.*, **169**, 106 (1959).
1378. Singh B., Sahota S. S., Verma B. C. *Res. Bull. Panjab. Univ.*, **10**, 261 [1959 (1960)].
1379. Singh B., Singh A. *Analyt. chim. acta*, **9**, 22 (1953).
1380. Singh B., Singh A. J. *Indian Chem. Soc.*, **30**, 143 (1953).
1381. Singh B., Singh A., Singh R. J. *Indian Chem. Soc.*, **30**, 147 (1953).
1382. Singh B., Verma B. C., Sapra R. L. *Res. Bull. Panjab. Univ.*, **14**, 43 (1963).
1383. Singh B., Verma B. C., Sapra R. L. Z. anal. Chem., **196**, 323 (1963).
1384. Singh D., Sharma S. *Indian J. Chem.*, **8**, 192 (1970).
1385. Singh E. J., Dey A. K. *Analyt. chim. acta*, **24**, 444 (1961).
1386. Singh E. J., Dey A. K. *Mikrochim. acta*, **1962**, 366.
1387. Singh E. J., Dey A. K. Z. anal. Chem., **183**, 248 (1961).
1388. Singh K., Johri K. N. *Indian J. Appl. Chem.*, **32**, 231 (1969).
1389. Skogerboe R. K., Heybey A. T., Morrison G. H. *Analyt. Chem.*, **38**, 1821 (1966).
1390. Sláma J. *Hutn. Listy*, **19**, 51 (1964).
1391. Smith G. W., Reynolds S. A. *Analyt. chim. acta*, **12**, 151 (1955).
1392. Smith J. D. *Analyst*, **95**, 347 (1970).
1393. Smith R. J. D. *Analyt. chim. acta*, **57**, 371 (1971).
1394. Smith S. B., Blasi J. A., Feldman F. J. *Analyt. Chem.*, **40**, 1525 (1968).
1395. Smith T. G. J. *Chem. Soc.*, **1961**, 2554.
1396. Smith T. G. J. *Chem. Soc.*, **1965**, 2145.
1397. Smith T. D. *Nature*, **196**, 1092 (1962).
1398. Smrz J. *Recueil trav. chim.*, **44**, 580 (1925).
1399. Soczewinski E., Manko R., Kuczynski J. *Ann. Univ. M. Curie-Skladowska*, **A23**, 161 (1968).
1400. Solymosi F. *Acta Chim. Acad. scient. hung.*, **16**, 267 (1958).
1401. Sorantin H. *Radex-Rundschau*, **1965**, 658.
1402. Spain J. D. *Analyt. Chem.*, **32**, 1622 (1960).

1403. Spauszus S., Lanz G. Chem. Techn., **14**, 111 (1962).
 1404. Specker H., Graffmann G. Z. anal. Chem., **228**, 401 (1967).
 1405. Stanton R. E., McDonald A. J. Bull. Inst. Min. Met., № 659 (1961); Transactions, **71**, 27 (1961-1962); PЖХИМ, **1962**, 8Д190.
 1405a. Starý J., Gladký E. Analyt. chim. acta, **28**, 227 (1963).
 1406. Steffek M. Chem. listy, **61**, 654 (1967).
 1407. Stevenson P. S., Hicks H. G. Analyt. Chem., **25**, 1517 (1953).
 1407a. Stokely J. R., Moore E. L. Analyt. Chem., **36**, 1203 (1964).
 1408. Strelow F. W. E. Analyt. Chem., **32**, 1185 (1960).
 1409. Stronski I. Roczn. chem., **34**, 709 (1960).
 1410. Strubl R. Coll. Czech. Chem. Comm., **10**, 490 (1938).
 1411. Studlar K. Sb. praci. Výzkumn. a zkušebn. ustavu leninov. zavodu Plznie. Plzen, Účel nákl. Závodu V. I. Lenina, 1965, p. 504; PЖМет, **1966**, 3К21.
 1412. Subotowicz M., Chlebowska M., Kuranc J., Sarzynski J., Wójtowicz G. Biul. Lubelsk. towarz. nauk., **6**, 23 [1967-1968 (1968)].
 1413. Subramanian N. J. Sci. Ind. Res., **BC16**, B375 (1957); PЖХИМ, **1958**, 21171.
 1414. Subramanian N. Ibid., p. **B516**; PЖХИМ, **1958**, 49999.
 1415. Subramanian N. Ibid., p. **B518**; PЖХИМ, **1958**, 50000.
 1416. Subramanian N., Jauardhnan P. B. J. Sci. Ind. Res., **BC14**, № 10, B523 (1955).
 1417. Suciú Stan M. An. Univ. "C. I. Parhon". Ser. stiint. natur., **9**, 57 (1960).
 1418. Suciú Stan M. Ibid., p. 61.
 1419. Suciú Stan M. An. Univ. "C. I. Parhon". Ser. stiint. natur., **10**, 215 (1961).
 1420. Suciú Stan M., Zelingher R. An. Univ. "C. I. Parhon". Ser. stiint. natur., **5**, 39 (1956).
 1421. Suciú Stan M., Zelingher R. An. Univ. "C. I. Parhon". Ser. stiint. natur., **10**, 219 (1961).
 1422. Sulcek Z., Doložal J., Michal J., Sychra V. Talanta, **10**, 3 (1963).
 1423. Suzuki N., Kudo K. Analyt. chim. acta, **32**, 456 (1965).
 1424. Suzuki S., Harimaya K., Veno M., Tsuji N., Vamaoka N. Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 766 (1957).
 1425. Swift E. H., Anson F. C. Talanta, **3**, 296 (1960).
 1426. Szabadvary F., Takacs J., Erdey L. Z. anal. Chem., **182**, 88 (1961).
 1427. Tadmor J. Analyt. Chem., **36**, 1573 (1964).
 1428. Tadmor J. Israel Atomic Energy Commis. (Repts), № 865, 52 (1961).
 1429. Taimni I. K., Agarwal R. P. Analyt. chim. acta, **9**, 116 (1953).
 1430. Taimni I. K., Agarwal R. P. Ibid., p. 203.
 1431. Taimni I. K., Agarwal R. P. Ibid., p. 208.
 1432. Taimni I. K., Agarwal R. P. Ibid., p. 216.
 1433. Taimni I. K., Ahuja I. S. Analyt. chim. acta, **20**, 119 (1959).
 1434. Taimni I. K., Rakshpal R. Analyt. chim. acta, **25**, 438 (1961).
 1435. Tanaka K., Takagi N. Analyt. chim. acta, **48**, 357 (1969).
 1436. Tandon S. P., Mehrotra R. C. Z. anal. Chem., **164**, 314 (1958).
 1437. Teicher H., Gordon L. Analyt. Chem., **25**, 1182 (1953).
 1438. Temmerman E., Verbeek F. Analyt. chim. acta, **43**, 263 (1968).
 1439. Tewari S. N. Kolloid-Z., **133**, 132 (1953).
 1440. Thiele K. H., Rau H., Riecke U. Пат. ГДР 62701 (1968); PЖМет, **1969**, 8К43П.
 1441. Thierig D., Umland F. Z. anal. Chem., **221**, 229 (1966).
 1442. Thompson B. A. Analyt. Chem., **31**, 1492 (1959).
 1443. Thompson B. A., Strause B. M., Leboeuf M. B. Analyt. Chem., **30**, 1023 (1958).
 1444. Thompson G., Bankston D. C. Spectrochim. acta, **B24**, 235 (1969).
 1445. Tobias R. S. Acta chem. scand., **12**, 198 (1958).
 1446. Tobias R. S., Hugus Z. Z. J. Phys. Chem., **65**, 2165 (1961).
 1447. Tobias R. S., Orgins I., Neveit B. A. Inorg. Chem., **1**, 638 (1962).
 1448. Tölle H. Z. anal. Chem., **240**, 162 (1968).
 1449. Tougarinoff B. Bull. Soc. chim. Belg., **45**, 542 (1936).
 1450. Tsukahara I., Yamamoto T. Analyt. chim. acta, **2**, 464 (1973).
 1451. Vrop E., Nagy G. Acta Chim. Acad. scient. hung., **52**, 235 (1967).

1452. *Vadaski K.* Magyar Kem. Iapja, **23**, 344 (1968).
1453. *Vancea M., Volusniuc M.* Studii si cercetaari chim. Acad. RPR Fil. Cluj., **13**, 203 (1962).
1454. *Vancompennolle G.* *Pedologie*, **11**, 277 (1961).
1455. *Van Tongeren W.* Ind. Nederland Indie, **7**, 57 (1941).
1456. *Van den Winkel P., Corte F., Hoste J. J.* Radioanal. Chem., **10**, 139 (1972).
1457. *Vassilaros G. L., Mc Kaveney J. P.* Talanta, **16**, 195 (1969).
1458. *Večera Z., Rieber B.* Hutn. Listy, **22**, 566 (1967).
1459. *Velich V.* Chem. listy, **15**, 5, 38, 56 (1921).
1460. *Veno K., Chang Chau-ting J.* Atomic Energy Soc. Japan, **4**, 457 (1962).
1461. *Versagi F. J.* Foundry, **84**, 126 (1956).
1462. *Vidal G., Galmard P., Lanusse P.* Internat. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., **2**, 373 (1969).
1463. *Villadsen J. V., Poulsen K. G.* Acta chem. scand., **11**, 1671 (1957).
1464. *Visapää A.* Kem. teoll., **24**, 401 (1967).
1465. *Vivier P.* Courrier Normalis, **33**, 829 (1966).
1466. *Vol'f J.* Пат. СССР 115461 (1965); РЖХим, **1967**, 10Д78П.
1467. *Vortmann G., Metzl A. Z.* anal. Chem., **44**, 525 (1905).
1468. *Vos G.* Analyt. chim. acta, **50**, 323 (1970).
1469. *Vos G., Hubaux A.* Spectrochim. acta, **B24**, 545 (1969).
1470. *Vos G., Toussaint C.* Publ. groupem. avancees. methodes spectrogr., Oct.-dec., 619 (1964).
1471. *Vossen P. G.* Analyt. Chem., **40**, 632 (1968).
1472. *Vulterin J., Zyka J.* Chem. listy, **50**, 311 (1956).
1473. *Wagit H. S., Kazmi S. K.* Experientia, **28**, 980 (1972).
1474. *Wakamatsu S. J.* Japan Inst. Metals, **21**, 450 (1957).
1475. *Wakley W. D., Varga L. P.* Analyt. Chem., **44**, 169 (1972).
1476. *Waldmann J.* Chimia, **10**, 237 (1956).
1477. *Wawrzyczek W., Benedict A., Jagosz R. Z.* anal. Chem., **207**, 325 (1965).
1478. *Wawrzyczek W., Wisniewska K. Z.* anal. Chem., **207**, 182 (1965).
1479. *Weber H. Z.* anorg. allgem. Chem., **301**, 109 (1959).
1480. *Weigel F., Pötl K.* Chem. Ber., **96**, 188 (1963).
1481. *Weiss A., Fallab S.* Helv. chim. acta, **37**, 1253 (1954).
1482. *Weiss H. V., Lai M. G.* Analyt. chim. acta, **28**, 242 (1963).
1483. *Weisz H.* Mikrochim. acta, **1954**, 140.
1484. *Weisz H.* Ibid., p. 376.
1485. *Weisz H., Kiss T. Z.* anal. Chem., **249**, 302 (1970).
1486. *Wiesz H., Kiss T., Klockow D. Z.* anal. Chem., **247**, 248 (1969).
1487. *Weisz H., Muscheeknautz V. Z.* anal. Chem., **215**, 17 (1966).
1488. *Wenger P. E., Kapetanidis I., Janstein W.* Mikrochim. acta, **1962**, 184.
1489. *West P. W., Carlton J. K.* Analyt. chim. acta, **6**, 406 (1952).
1490. *Wheeler W. C. G.* Analyst, **63**, 883 (1938).
1491. *White J. C.* Oak Ridge National Laboratora, paper presented at Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Applied Spectroscopy, March, 1957; Цит. по [379], стр. 154.
1492. *Whitehead A. B., Heady H. H.* Appl. Spectroscopy, **22**, 7 (1968).
1493. *Wicher S., Cieřla W.* Rudy i metale niezel., **10**, 599 (1965).
1494. *Wiedmann H.* Metall, **12**, 1005 (1958).
1495. *Wiedmann H. Z.* Metallkunde, **45**, 658 (1954).
1496. *Wiedmann H. Z.* Metallkunde, **46**, 404 (1955).
1497. *Wildy P. C.* Glas und Instrum. Techn., **13**, 678 (1969).
1498. *Wilke J., Losse A., Sackmann H. J.* Chromatogr., **18**, 482 (1965).
1499. *Willard H. H., Gordon L.* Analyt. Chem., **25**, 170 (1953).
1500. *Willard H. H., Toribara T. Y.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 716 (1942).
1501. *Williams A. I.* Analyst, **84**, 433 (1959).
1502. *Williams F. R., Whitehead J. J.* Appl. Chem., **2**, 213 (1952).
1503. *Willis J. B.* Nature, **207**, 715 (1965).
1504. *Willis J. B., Fassel V. A., Fiorino J. A.* Spectrochim. acta, **B24**, 157 (1969).
1505. *Willis J. P.* Bol. geol. y minero, **80**, 74 (1969).
1506. *Wilson L. J.* Polarogr. Soc., **11**, 13 (1965).

- 1506a. Winefordner J. D., Veillon C. *Analyt. Chem.*, **36**, 943 (1964).
1507. Wise W. M., Campbell D. E. *Analyt. Chem.*, **38**, 1079 (1966).
1508. Wise W. M., Williams J. P. *Analyt. Chem.*, **37**, 1292 (1965).
1509. Wlotzka F. *Z. anal. Chem.*, **215**, 81 (1966).
1510. Wódkiewicz L. *Nukleonika*, **10**, 83 (1965).
1511. Wohlmaun E. *Z. anorg. Geol.*, **7**, 242 (1961).
1512. Wöbling H., Broh R. *Giessereitechnik*, **16**, 415 (1970).
1513. Wood D. F., Clark R. T. *Analyst*, **82**, 624 (1957).
1514. Wood D. E., Jones J. T. *Analyst*, **90**, 125 (1965).
1515. Wooley J. F. *Analyst*, **83**, 477 (1958).
1516. Wyatt P. F. *Analyst*, **80**, 368 (1955).
1517. Yamamura S. S. *Analyt. Chem.*, **40**, 1898 (1968).
1518. Yamamura S. S., Rein J. E., Booman G. L. *Analyt. Chem.*, **31**, 1868 (1959).
1519. Yoshida H., Yonezawa C. *Japan Analyst*, **20**, 970 (1971); *РЖХИМ*, **1972**, 5Г170.
1520. Yoshimori T., Ishiwari S. *Talanta*, **17**, 349 (1970).
1521. Yoshimori T., Matsubara I., Tanaka T., Yoshida K., Tanaka K., Tanabe T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 734 (1971).
1522. Zanaroli L., Bassino M. *Metallurgia ital.*, **61**, 385 (1969).
1523. Zaye D. F., Frei R. W., Frodyma M. M. *Analyt. chim. acta*, **39**, 13 (1967).
1524. Zeltmaisl M. J., Haworth D. T. *J. Chromatogr.*, **30**, 637 (1967).
1525. Ziembra S. *Rudy i metale nieżel.*, **2**, 122 (1957).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ализариновый синий 91,185
 Атомно-абсорбционное определение 96, 182, 187
 Атомно-флуоресцентное определение 99
 N-Бензоилфенилгидроксиламин 35, 55, 139
 Бромпирогаллоловый красный 91
 Бутилродамин С 91, 179
 Винная кислота 63, 69, 71
 Внутренний электролиз 38
 Восстановление олова (IV) 13, 39—42
 Газохроматографическое отделение и определение олова 169
 Галлеин 88,178
 Гематейн 66, 82, 85, 185
 Гематоксилин 82
 Гидролиз 16
 Гравиметрическое определение олова 31
 Диазиновый зеленый К 91
 o-Дианизидин 90
 Диантипирилметан 147
 5,7-Дибром-8-оксихинолин 91, 147
 Димеркаптопириона производные 90
n-Диметиламинофлуорон 90
 Диметилглиоксим 92
 Диметилдисуленокарбаминат натрия 90
 3,5-Динитропирокатехин 92
 Дитизон 90
 Дитиолат цинка 29
 1,3-Дифенилгуанидин 93
 Диэтилдитиокарбаминат натрия 90
 Диэтилдитиофосфат натрия 65
 Диэтилентриаминпентауксусная кислота 69
 Изотопное разбавление 111
 Какотелин 30, 91, 177, 185
 Касситерит 7, 175, 191
 Качественные реакции олова 24, 29, 164
 Кислота свободная, определение в растворах солей олова 16
 Комплексы олова с гематейном 85
 дитиолом (толуол-3, 4-дитиолом) 89
 ионами брома и хлора 94
 кверцетином 86
 комплексом III 45
 морнином 94
 n-нитрофенилфлуороном 79
 оксикислотами 23
 органическими реагентами 22
 пирогаллолом 60
 пирокатехиновым фиолетовым 80
 тетрафениларсония хлоридом 62
 фенилфлуороном 75
 щавелевой кислотой 22
 тройные 22
 четырёхкомпонентные 23
 Кристаллический фиолетовый 90
 Ксиленоловый оранжевый 46, 50, 91
 Кулонометрическое определение 189
 Купферон 34, 55, 94
 Лимонная кислота 64, 69
 Люминесцентное определение 94
 Люмогаллион 91
 Маннит 71
 Масс-спектральное определение 117
 Мессбауэра эффект, использование для определения олова 116
 Метилловый оранжевый 93
 Метилтимоловый синий 46, 90
 Минералы олова 7
 Морин 88, 91, 94
 Нафтилазоксин S 46
 Нейтронно-активационный анализ 111, 182
 Нефелометрическое определение 94
 6-Нитро-2-нафтиламин -8-сульфокислота 95
 3-Нитро-4-оксibenzoиларсоновая кислота 94
n-Нитрофенилфлуорон 79
 Обнаружение олова 24
 бессероводородным методом 25
 бесстружковым методом 30

- в виде тройного комплекса с Fe (II) и диметилглиоксимом 26
люминесцентным методом 26
методом
кольцевой бани 26
растирания порошков 29
электропереноса 30
микроаналитическое по отрицательному каталитическому действию 30
с толуол-3, 4-дитиолом 29
экстракционно-хроматографическим методом 25
- Оксазоны 44
- п*-Окси-*т*-нитрофениларсоновая кислота 44
- 2-Оксиперинафтинденон-1 91
- п*-Оксифениларсоновая кислота 44
- 8-Оксихинолин 66, 71, 93
- 8-Оксихинолин-5-сульфокислота 94
- Олово
- аллотропные формы 10
валентность 12
восстановление 13, 40
гидроокиси 14—17
двуокись 13
изотопы 9
металлическое 10
окислы 13
производство 8
соли
ацетаты 21
галогениды 18—21, 94
гидроксосоли 17
нитраты 21
основные 15
перхлорат 21
селенид 34
сульфаты 21
сульфиды 17, 24, 33
тиосоли 18
фосфаты 22
товарное, состав 8
физические константы 10
физические свойства 9
химические свойства 10; 12
черное 9
- β -Оловянная кислота 31
- Оловянная чума 10
- Определение олова в
биологических материалах 176
горных породах 179
железных рудах и минералах 180—181
конcentратах 172, 179
легированных сталях 122
минеральном сырье 180
молибденовых концентратах 172
морской воде 162, 178
металлах
- алюминии 122, 172
вольфраме 190
галлии 130
железе 131, 185
меди 187, 190
никеле 189
ниобии 190
свинце 138, 161, 190
сурьме 161
тантале 190
теллуре 172
титане 190
хроме 128
цинке 131, 173, 190
цирконии 131, 190
- окислах
бора 173
вольфрама 173
кремния 173
молибдена 173
сурьмы 173
титана 173
тория 147
урана 147
- органических соединений 166, 190
осадочных отложениях 173, 178
песках 178
поваренной соли 157
почвах 173, 178
природных объектах 175
продуктах с высоким содержанием вольфрама 173
растительном сырье 170
рудах 173, 177, 179
силикатных породах 173, 181
сплавах 173
жаропрочных 127
железа 138, 183
магния 188
меди 138, 188
ниобий — олово 189
олово — свинец — сурьма 188
свинца 135, 190
цветных металлов 169
цинка 131, 138, 190
циркония 131, 138, 190
- сталях 173, 183
сурьмянистом свинце 138
ферровольфраме 122, 184, 190
ферромolibдене 184
ферротитане 127, 190
фосфористой бронзе 131
чугуне 131, 172, 183
- Определение примесей в олове 194, 204
методами
атомно-абсорбционной фотометрии 197
вакуум-плавления 197
гравиметрическим 203
кинетическим 206

- кондуктометрическим 207
 кулонометрическим 203
 люминесцентным 200
 масс-спектрометрическим 197
 остаточного сопротивления 197
 полярографическим 201
 радиоактивационным 195
 рентгеноспектральным 197
 спектральным 194
 титриметрическими 203
 фотометрией пламени 197
 фотометрическими 197
 ЭДС измерением 203
- Органические соединения олова 23
- Основные красители 92
- Отделение олова методами дистилляции 171
- в виде
- бромида олова (IV) 171
 хлорида олова (IV) 173
 основного компонента 173
- зонной плавки 173
- осаждения
- в виде
- гидрата двуокиси и основных солей олова 32, 119
 металлического олова 123
 β -оловянной кислоты 31
 соединений с органическими реагентами 124
 сульфидов олова 33, 120
- реагентами
- арсоновыми кислотами 35
 N-бензоилфенилгидроксиламинном 35, 124
 бензолсульфиновой кислотой 124
 висмутилом II 124
 7,8-диокси-4-метилкумарином 124
 дитизоном и 2,4-динитроанилином 124
 дитиокарбаминатами 124
 купфероном 34, 124, 127
 2-меркаптобензимидазолом 124, 125
 метиловым фиолетовым и танином 124, 126
 8-оксихинолином 35
 селеноводородом 34
 соединениями типа R—AsO (OH)₂ 35, 124
 соединениями типа RSO₂H 124
 тиоацетамидом 121
 тионалидом 34, 124, 127
 тиоформамидом 121
 фениларсоновой кислотой 124
 фитином 124
 электролизом или цементацией 123
- соосаждения с
- гидроокисями алюминия 122
- бериллия 122
 висмута 122
 железа (III) 122
 магния 122
 марганца 121
 хрома 122
 циркония 122
- сульфидами
- кадмия 123
 меди 123
 молибдена 123
 ртути 123
- частичного растворения основы 173
- экстракции 128
- алкилфосфорными кислотами 137
 N-бензоилфенилгидроксиламината 139
- бромидов 132
- высокомолекулярными аминами 141
- гидроокиси трифенилолова 136
- диантипирилметан-
- иодидных комплексов 148
 роданидных комплексов 148
 хлоридных комплексов 147
 ди-(β -нафтил) тиокарбазоната 146
 дифенилтиокарбазонатов (дитизонатов) 144
 диэтилдитиокарбаминатов 141
 изобутилдиантипирилметан-
- роданидных комплексов 148
 хлоридных комплексов 148
- иодидов 132
- ионных ассоциатов 151
- комплексов с
- кверцетином 150
 морином 150
 купферонатов 138
 8-оксихинолинов 146
 перхлоратов 136
 роданидов 135
 сульфатов 136
 триалкилфосфинокислями 137
 фторидов 128
 N-фурил-N-фенилгидроксиламината 140
 хлоридов 129
- Переведение в раствор олова, содержащегося в природных объектах 175
- Перхлорат олова (II) 21
 Пикролоновая кислота 92
 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) 46, 48
 4-(2-Пиридилазо) резорцин 91
 3'-Пиридилфлуорон 91, 185
 Пирогаллол 69
 Пирогаллоловый красный 92
 Пирокатехин 92
 Пирокатехиновый фиолетовый 46, 80, 178, 185

- Пиррофосфаты олова (II) 22
 Пирролидиндитиокарбаминат натрия 91, 185
 Полифосфаты олова (II) 22
 Полярмографическое определение олова 58, 180, 185, 190
 Потенциалы полуволн олова 58
 Производство олова 8
 «Промежуточного элемента» метод при экстракции 149
 Радиометрический метод определения олова 111
 Распределительная хроматография 163
 Рассеяние α - и β -излучения 115
 Рентгенофлуоресцентный метод 105
 Родамин В 93
 Родамин С 95
 Салицилиденамино-2-тиофенол 92, 185
 Сальсолина хлоргидрат 70
 Соосаждение олова с $Be_3(PO_4)_2$ 123
 Сорбция ионов гидроокисями и основными солями олова 15
 Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы 13
 Станнин 7, 191
 Станнометан 12
 Стильбазо 92, 185
 Термометрическое определение 51
 Тетраодметилового голубого иодид 92
 Тетрафениларсония хлорид 54, 62
 3, 4, 5, 6-Тетрахлоро-3', 4', 5', 6'-тетраоксифлуорон 93
 Технических объектов анализ 183
 Тиоацетамид 33, 121
 Тиомочевина 92
 Тионалид 34, 127
 Тиосоли олова 17
 Тиоцианаты олова 20
 Титриметрическое определение 39
 амперометрическое 53, 188
 броматометрическое 44, 184
 высокочастотное 52
 иодатометрическое 43
 иодометрическое 41, 177, 184, 188
 какотелином 50, 177
 комплексонометрическое 45, 183, 187
 кондуктометрическое 52
 кулонометрическое 55, 189
 купферомом 55
 оксидиметрическое 45
 Потенциометрическое 52
 термометрическое 51
 фотометрическое 51
 Товарное олово 8
 3,4',7-Триоксифлавон 95
 2,3,7-Триокси-6-флуорона производные 75, 79
 Тройные комплексы 22, 26, 92
 Турбидиметрическое определение 93
 Фазовый анализ 190
 трис-1,10-Фенантролина и железа (II) катионный хелат 92
 Фениларсоновая кислота 93
 Фенилфлуорон 75, 177, 184, 189
 Феррицианид калия 90
 Феррон 66
 Физические константы олова 10
 Физические методы анализа 96
 Флавонол 92, 95
 Флавонсульфоная кислота 92
 Флуориметрическое определение 94, 180
 Фосфаты олова 22
 Фосфорноватистая кислота 40
 Фотометрическое определение с неорганическими реагентами 74
 органическими реагентами 75
 антразо 90
 галленом 88
 гематеином 82, 85
 гематоксилином 82
 дитиолом 89
 кверцетином 86, 179, 185
n-нитрофенилфлуороном 79
 пирокатехиновым фиолетовым 80
 2,3,7-триокси-6-флуорона производными 75, 80
 фенилфлуороном 75
 Фотометрия пламени 96
 Фториды олова 18, 20
 N-Фурил-N-фенилгидроксиламин 140
 Хинализарин 92
 Хлораниловая кислота 65
 Хлоридов олова флуоресценция 94
 Хлориды олова 18, 94
 Хроматография 153, 162
 адсорбционная 162
 анионообменная 154
 газовая 169
 ионообменная 153
 катионообменная 153, 154
 на бумаге 163
 осадочная 163
 тонкослойная 167
 Хронопотенциометрический метод определения 52
 Хромэтилпиразол 92
 Цетилтриметиламмония бромид 178
 Электрогравиметрическое определение 36, 187
 Электрофорез 170
 Этиленгликоль 62
 Ядерно-физические методы 111

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии	3
Предисловие	5
Глава I	
Физико-химическая и химико-аналитическая характеристика олова и его соединений	7
Физические свойства олова	9
Химические свойства олова	10
Неорганические соединения олова	12
Глава II	
Качественное обнаружение олова	24
Глава III	
Количественное определение олова	31
Химические методы анализа	31
Гравиметрические методы	31
Электрогравиметрические методы	36
Титриметрические методы	39
Физико-химические методы	57
Полярографические методы	57
Фотометрические методы	74
Физические методы	96
Фотометрия пламени, атомно-абсорбционные и атомно-флуоресцентные методы	96
Спектральные методы	100
Рентгеноспектральные методы	104
Ядерно-физические методы анализа	111
Масс-спектральные методы	117
Глава IV	
Отделение олова от сопутствующих элементов	119
Методы осаждения и соосаждения	119
Осаждение и соосаждение неорганических соединений	119
Осаждение и соосаждение органических соединений	124
Экстракционные методы	128
Экстракция неорганическими реагентами	128
Экстракция органическими реагентами	136
	249

Хроматографические методы	153
Ионообменная хроматография	153
Другие методы хроматографического отделения и определение олова	162
Газовая хроматография	169
Электрофорез	170
Дистилляция	171
 Глава V	
Определение олова в природных и технических объектах	175
Природные объекты	175
Методы перевода олова в раствор	175
Анализ природных объектов	176
Анализ металлов, сплавов и сталей	183
Стали и сплавы на основе железа	183
Медь и ее сплавы	187
Другие металлы и сплавы	188
Фазовый анализ руд и соединений олова	190
 Глава VI	
Определение примесей в олове и некоторых объектах с высоким содержанием олова	194
Физические методы	194
Спектральный метод	194
Радиоактивационный метод	195
Прочие физические методы	196
Физико-химические и химические методы	197
 Литература	208
 Предметный указатель	245

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОЛОВА. Спиваковский В. Б., «Наука», 1975.

В монографии рассмотрены химические свойства олова, методы определения и отделения элемента (химические, физико-химические и физические). Большое внимание уделено вопросу определения олова в различных природных и промышленных объектах, приведена обширная библиография по этому вопросу.

Монография предназначена для широкого круга химиков научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, для преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Таблиц 15. Иллюстраций 26. Библ. 1525 назв.

Владимир Борисович Спиваковский
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОЛОВА

Серия: «Аналитическая химия элементов»

*Утверждено к печати Ордена Ленина Институтом геохимии
и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР*

Редактор *Л. А. Соколовская*
Редактор издательства *Н. Г. Явкина*
Художественный редактор *Н. И. Власик*
Технический редактор *Е. Н. Евтянова*

Сдано в набор 12/II 1975 г. Подписано к печати 30 /VI 1975 г. Формат 60×90^{1/16}
Бумага типографская № 1. Усл. печ. л. 15,75. Уч-изд. л. 19,4.
Тираж 2400 экз. Т-10952 Тип. зак. 2683. Цена 1 р. 46 к.

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

Набрано в Чеховском полиграфкомбинате Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Чехов Московской области

Отпечатано во 2-й типографии издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99.
Шубинский пер., 10.

1586

1 p. 46 r