

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

МАГНИЙ

Mg

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

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

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

546.621

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МАГНИЯ

В. Н. Тихонов

785



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1973

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. Тананаев, М. П. Волянец* (ученый секретарь)

Редактор тома «Аналитическая химия магния»
С. Б. Саввин

Адрес редакции:

Москва В-334, Воробьевское шоссе, 47а,
Орденa 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 пятидесяти томов. Потребность в подобного рода издании давно назрела. 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 определять, так и вследствие разнообразия используемых методов.

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

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей.

Монографии содержат обширную литературу, доведенную до последних лет. Они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь, химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также

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

Отдельные тома серии «Аналитическая химия элементов» будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию и гафнию, кобальту, бериллию, плутонию, никелю, ниобию и танталу, протактинию, галлию, редкоземельным элементам и иттрию, технецию, прометию, астатину и францию, фтору, алюминию, селену и теллуру, радию, кремнию, платиновым металлам, трансплутониевым элементам, германию. Готовятся к печати монографии по аналитической химии золота, рения и кадмия.

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

Определением содержания магния приходится заниматься в аналитических лабораториях очень часто, при исследовании самых разнообразных природных и промышленных материалов. В большинстве случаев это оказывается нелегкой задачей, так как многие методы определения магния неселективны, и решающим для успешного выполнения анализа является умелый выбор маскирующих веществ и методов предварительного разделения.

За последние два десятилетия в аналитической химии магния достигнуты большие успехи. Наиболее существенным достижением явилось использование для определения магния нового метода титриметрического анализа — комплексонометрии. Благодаря комплексонометрии многие анализы, длившиеся раньше много часов, оказалось возможным выполнить за 10—20 мин. В аналитической химии магния произошел резкий качественный скачок. Многие классические методы, прежде всего гравиметрические и титриметрические, разработанные в свое время с большой тщательностью и казавшиеся безупречными, потеряли свое значение и применяются в настоящее время только в редких случаях.

Следующим важным этапом в развитии аналитической химии магния явилось появление атомно-абсорбционного метода. Хотя этот метод в настоящее время в лабораториях применяется еще редко, исключительно из-за отсутствия оборудования, однако после преодоления этого затруднения атомно-абсорбционный метод, без сомнения, займет первое по своему значению место наряду с комплексонометрическими методами.

Для фотометрического определения магния за последнее время предложено большое количество новых высокочувствительных органических реагентов, которые в сочетании с некоторыми наиболее эффективными маскирующими веществами позволяют определять даже очень малые количества магния в сложных по составу материалах быстро, без предварительных операций отделения.

Большой вклад в аналитическую химию магния внесли также новые разнообразные методы отделения мешающих сопутствующих элементов.

По аналитической химии магния имеется большая литература, насчитывающая несколько тысяч наименований. В то же время имеется только одна работа, систематизировавшая все методы определения магния. Это монография, составляющая часть много-

томного издания Фрезениуса и Яндера [707]. Изданная в 1940 г., эта монография совершенно устарела, за исключением, может быть, описания гравиметрического фосфатного метода определения магния. В монографиях по отдельным методам анализа, в таких, как «Колориметрические методы определения следов металлов» Е. Б. Сендэла, «Комплексонометрическое титрование» Г. Шварценбаха и Г. Флашки, «Атомно-абсорбционная спектроскопия» Б. Славина, «Люминесцентный анализ неорганических веществ» Е. А. Божевольнова, и в некоторых других имеются разделы по магнию, однако в них не вошли многие очень важные работы, опубликованные за последние 10—15 лет.

Используя опубликованную литературу и свой опыт работы, мы поставили целью систематизировать все известные методы определения магния. В монографии рассматриваются химические, физико-химические и физические методы определения магния. Наибольшее внимание уделено методам, позволяющим определять магний быстро, без предварительного отделения от мешающих сопутствующих элементов или с минимальным числом операций отделения. К сожалению, не все из этих методов могут быть внедрены в настоящее время в лабораториях из-за отсутствия некоторых реагентов, и неизбежно у читающих монографию может появиться по этой причине некоторое чувство разочарования. Но мы надеемся, что выпуск дефицитных, малодоступных химических реагентов со временем улучшится.

По предложению одного из рецензентов из раздела, описывающего конкретные методики анализа, мы исключили методы, связанные с применением токсичных (и в связи с этим малодоступных в лабораториях) цианидов. Однако следует иметь в виду, что во многих случаях использование цианидов в целях маскирования мешающих определению магния элементов значительно упрощает анализ. Поэтому там, где это возможно, не следует отказываться от применения цианидов. Мы привели ссылки на все эти работы, и читатели по ним сами смогут разыскать методики анализа.

Из-за ограничения объема монографии пришлось сильно сократить разделы по физическим методам определения магния, которые могли бы явиться предметом специальной монографии.

В монографии использована литература, вышедшая до августа 1971 г., и частично более поздняя. Оказалось невозможным (да в этом и не было необходимости) привести список всех работ по аналитической химии магния.

Автор выражает благодарность редактору монографии доктору химических наук С. Б. Саввину, рецензентам кандидату химических наук Н. А. Канаеву, старшему научному сотруднику кандидату химических наук Н. С. Фруминой и доценту Е. С. Кручковой за ряд ценных критических замечаний, а также старшим научным сотрудникам кандидатам химических наук В. И. Лебедеву и Ю. И. Беляеву за некоторые замечания по физическим методам определения магния.

В. Н. Тихонов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Магний — один из самых распространенных в земной коре элементов, по распространенности занимает шестое место после кислорода, кремния, алюминия, железа и кальция. Содержание магния в литосфере, по А. П. Виноградову, составляет 2,10% [75, 373]. В природе магний встречается исключительно в виде соединений и входит в состав многих минералов: карбонатов, силикатов и др. Важнейшими являются следующие минералы: магнезит $MgCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, брусит $Mg(OH)_2$, кизерит $MgSO_4$, эпсонит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, каннит $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, оливин $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$, серпентин $H_4Mg_3Si_2O_9$.

Металлический магний впервые был получен А. Бюсси в 1828 г. Важнейшим способом получения металлического магния служит электролиз расплавленного карналлита или хлорида магния. Металлический магний имеет важное значение для народного хозяйства. Он идет на изготовление сверхлегких магниевых сплавов, применяемых главным образом в авиации и ракетной технике, а также входит как легирующий компонент в алюминиевые сплавы. Магний применяют в качестве восстановителя при магниетермическом получении металлов (титана, циркония и др.), в производстве высокопрочного «магниевого» чугуна с включенным графитом. Большое значение имеют многие соединения магния: окись, карбонат, сульфат и другие, используемые при изготовлении огнеупоров, цементов и прочих строительных материалов.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ

Магний — серебристо-белый блестящий металл, сравнительно мягкий и пластичный, хороший проводник тепла и электричества. Его кристаллическая решетка относится к гексагональной системе,

Mg_3N_2 . При $400-500^\circ C$ в атмосфере водорода образует гидрид MgH_2 . При нагревании магний взаимодействует с галогенами с образованием галогенидов. При $500-600^\circ C$ с серой дает сульфид MgS . При высокой температуре образует карбиды MgC_2 и Mg_2C_3 , силициды $MgSi$ и Mg_3Si_2 , фосфид Mg_3P_2 .

Нормальный электродный потенциал магния в кислой среде равен $-2,37$ в, в щелочной $-2,69$ в. Являясь сильным восстановителем, магний может вытеснять большинство металлов из их солей, водород — из воды и кислот. Холодная вода на магний почти не действует, нагретая до кипения медленно реагирует с магнием с выделением водорода. В разбавленных кислотах магний растворяется уже на холоду. Во фтористоводородной кислоте нерастворим вследствие образования пленки из труднорастворимого в воде фторида MgF_2 ; в концентрированной серной кислоте почти нерастворим. Магний легко растворяется при действии растворов солей аммония. Растворы щелочей на него не действуют.

СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ

Для аналитической химии магния имеют значение его трудно-растворимые и особенно внутрикомплексные (бесцветные, окрашенные или флуоресцирующие) соединения. Поляризирующая способность иона Mg^{2+} невысокая, а по величине коэффициента поляризации, характеризующего количественно деформируемость иона, магний уступает большинству металлов. Поэтому комплексные соединения магния сравнительно малоустойчивы и образуются, как правило, только в щелочной среде. Тем не менее они имеют чрезвычайно важное значение для аналитической химии магния. Меньшая устойчивость некоторых комплексных соединений магния по сравнению с комплексами других металлов иногда используется для маскирования последних при определении магния титриметрическими, фотометрическими и другими методами.

Неорганические соединения магния

Окись магния MgO образуется при прокаливании гидроксида и многих других соединений магния. Окись магния плавится при $2800^\circ C$, растворимость ее в воде составляет $0,00062$ г/100 г при $20^\circ C$ [201]. Аморфная окись магния, полученная прокаливанием соединений магния при низких температурах, гигроскопична, легко поглощает из воздуха влагу и углекислый газ с образованием основных карбонатов; хорошо растворяется в кислотах и в солях аммония. При прокаливании до $1000^\circ C$ и выше образуется кристаллическая окись магния (кубическая сингония), которая теряет способность поглощать влагу и растворяться в кислотах. По литературным данным [913], прокаленная при $1000^\circ C$ окись магния не меняет своего веса, если даже оставить на один час на воздухе. Все же желательно охлаждать окись магния при

весовых определениях в эксикаторе и взвешивать по возможности быстро.

Гидроокись магния $Mg(OH)_2$ выделяется при действии щелочей на растворы солей магния в виде объемистого студенистого осадка. Гидроокись магния — слабое основание, легко растворяется в кислотах, из воздуха поглощает углекислый газ. Растворимость ее в воде зависит от степени старения, для свежесозданной гидроокиси магния составляет $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, для подвергшейся сильному старению $1,61 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $18^\circ C$ [735]. Произведение растворимости $Mg(OH)_2$ составляет $0,55 \cdot 10^{-11}$ при $25^\circ C$ [854]. При прокаливании $Mg(OH)_2$ постепенно переходит в MgO ; последние следы воды из $Mg(OH)_2$ удаляются с большим трудом. При $1000^\circ C$ $Mg(OH)_2$ обезвоживается полностью в течение 1 часа [709].

Хлорид магния образует гидраты с 1, 2, 4 и 6 молекулами воды. Растворимость его в воде $54,5$ г/100 г при $20^\circ C$ (в расчете на безводную соль). Безводный хлорид очень гигроскопичен; в воде гидролизует мало, при $100^\circ C$ для $0,152 N$ раствора $MgCl_2$ степень гидролиза составляет 0,0027% [883]. Значение рН раствора, содержащего 43 г $MgCl_2$ в 100 мл, равно 4,49 [1131]. Хлорид магния с хлоридами щелочных металлов образует двойные соли, важнейшая из них — карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$.

Для нитрата магния известны гидраты с 2, 6 и 9 молекулами воды. Растворимость $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в воде при $25^\circ C$ составляет 75 г/100 г, для $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ при $25^\circ C$ — 50,6 г/100 г.

Перхлорат магния дает гидраты с 2, 4 и 6 молекулами воды. Растворимость $Mg(ClO_4)_2$ в воде 99,6 г/100 г при $25^\circ C$ [1270]. Безводный перхлорат магния очень сильно поглощает влагу; выше $250^\circ C$ он разлагается.

Сульфат магния — хорошо растворимое в воде соединение; растворимость 35,6 г $MgSO_4$ /100 г при $18^\circ C$ [1076]. Образует кристаллогидраты с 1, 2, 3, 5, 6, 7 и 12 молекулами воды. При комнатной температуре из водных растворов кристаллизуется $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, выше $48^\circ C$ — $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, при 161 — $169^\circ C$ все гидраты превращаются в $MgSO_4 \cdot H_2O$. Моногидрат обезвоживается при 320 — $330^\circ C$. Безводный $MgSO_4$ при 1100 — $1200^\circ C$ частично разлагается на MgO , SO_2 и O_2 . Сульфат магния гидролизует очень слабо: 0,2 N раствор его при $25^\circ C$ показывает степень гидролиза 0,0047% [603].

Карбонат магния — труднорастворимое в воде соединение; растворимость его 0,0094 г/100 г при $18^\circ C$ [1076]. Карбонат из водных растворов выделяется лишь в присутствии большого избытка CO_2 ; обычно образуются основные карбонаты. Из них основной карбонат $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ — соединение, трудно растворимое в воде (0,04 г/100 г), но растворимое в солях аммония. При 900 — $1000^\circ C$ разлагается с образованием окиси магния.

Фторид магния MgF_2 — труднорастворимое в воде соединение (растворимость 0,0087 г/100 г). Плавится при $1265^\circ C$,

с фторидами щелочных металлов образует двойные соли типа $M^IF \cdot MgF_2$ и $2M^IF \cdot MgF_2$ [1076].

О фосфатах магния см. в разделе «Гравиметрические методы».

Соединения магния с органическими реагентами

Соединения магния с органическими кислотами

Ацетат магния $Mg(CH_3COO)_2$ — хорошо растворимое в воде соединение, растворимость при $25^\circ C$ 65,4 г/100 г [738].

Таблица 2

Комплексы магния с органическими кислотами

Органическая кислота	Состав комплекса (Mg : R)	$K_{\text{нест}}$ комплекса	$pK_{\text{нест}}$ комплекса	Литература
Щавелевая	1 : 2	$4,2 \cdot 10^{-5}$	4,38	[530]
	1 : 2	$7,9 \cdot 10^{-5}$	4,10	[338]
Малоновая	1 : 1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,80	[488a]
	1 : 1	$4,4 \cdot 10^{-2}$	1,36	[488a]
Винная	1 : 1	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92	[1223]
	1 : 1	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16	[1215]
Лимонная	1 : 1	$1,9 \cdot 10^{-4}$	3,73	[1017, 1201]
	1 : 1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96	[1216]
	1 : 1	$6 \cdot 10^{-3}$	2,22	[130]
	1 : 1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,92	[981]
Койевая	1 : 2	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,19	[981]
	1 : 1	$1,45 \cdot 10^{-9}$	8,84	[488a]
Аминобарбитуровая-N,N-диуксусная	1 : 2	$8,0 \cdot 10^{-4}$	3,10	[488a]
	1 : 1			[1001]
Метиленамин-N,N-диуксуснофосфоновая	1 : 1			[488a]
Иминодиуксусная	1 : 1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,6	[488a]
β -Оксиэтилиминодиуксусная	1 : 1	$2,9 \cdot 10^{-4}$	3,54	[488a]
Нитрилтриуксусная	1 : 1	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41	[325]
	1 : 1	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0	[488a]
	1 : 2	$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,2	[488a]
	1 : 1	$2,04 \cdot 10^{-9}$	8,69	[325]
Этилендиаминтетрауксусная	1 : 1	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,3	[325]
1,2-Диаминциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная	1 : 1			[325]
Диэтилендиаминпентауксусная	1 : 1	$9,33 \cdot 10^{-10}$	9,03	[325]
bis-2-Аминоэтиловый эфир N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	1 : 1	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,3	[325]
1,2-bis- β -Аминоэтоксиптан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота	1 : 1	$6,31 \cdot 10^{-6}$	5,2	[325]

Оксалат магния MgC_2O_4 — труднорастворимое соединение, насыщенный водный раствор его при $18^\circ C$ содержит $0,03 \text{ г } MgC_2O_4/100 \text{ г}$ [738]. Произведение растворимости для MgC_2O_4 составляет $7,0 \cdot 10^{-6}$ [338], по другим данным, $8,6 \cdot 10^{-5}$ [227]. В растворах оксалатов щелочных металлов или аммония оксалат магния образует комплексный ион $[Mg(C_2O_4)_2]^{2-}$.

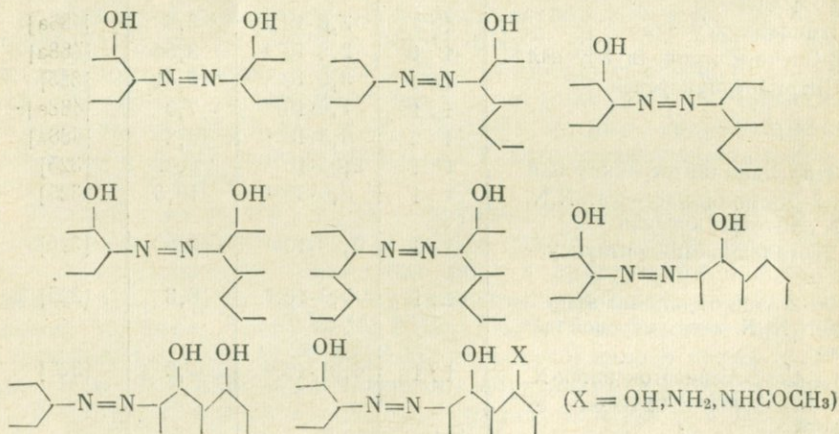
Сведения о составе и устойчивости комплексов магния с органическими кислотами приведены в табл. 2.

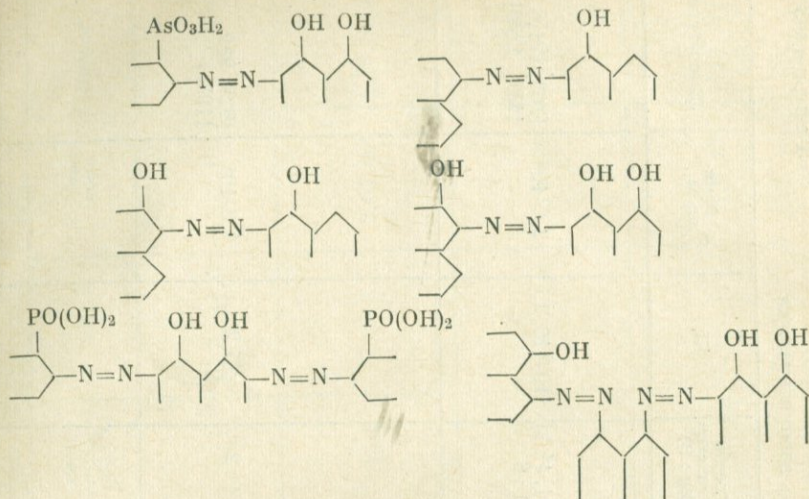
Из органических кислот для аналитической химии магния наибольшее значение имеют аминополикарбоновые кислоты — комплексоны, особенно комплексон III. Прочность комплексоната магния значительно ниже, чем комплексонатов почти всех остальных металлов.

Окрашенные соединения магния с органическими реагентами

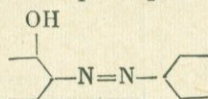
Для аналитической химии магния большое значение имеют окрашенные соединения его с органическими реагентами, используемые в качестве комплексометрических индикаторов, для фотометрического определения и для обнаружения магния. Ион магния не обладает хромофорным действием, поэтому цветные реакции дают только соединения его с окрашенными органическими реагентами. Из них наиболее важны азосоединения, меньшее значение имеют трифенилметановые красители и соединения других классов.

Соединения магния с азокрасителями. При взаимодействии магния с некоторыми азокрасителями образуются интенсивно окрашенные внутрикомплексные соединения. Эти азокрасители содержат в составе своих молекул следующие характерные группировки атомов:

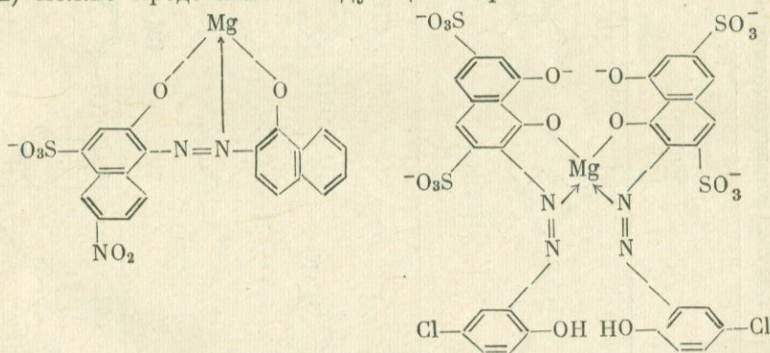




Для всех этих соединений характерно присутствие группировки



Благодаря присутствию оксигруппы в *o*-положении к азогруппе азокраситель оказывается способным к образованию комплекса с магнием; при этом магний связывается одновременно с окси- и азогруппой, образуя характерное для внутрикомплексных соединений пятичленное кольцо. Механизм образования комплекса магния с азокрасителями на примере эриохром черного Т (комплекс состава 1 : 1) и кислотного хром темно-синего (комплекс состава 1 : 2) можно представить следующим образом:



Ион магния связывается с атомами кислорода и азота, а оставшиеся свободными координационные места замещаются молекулами воды.

В табл. 3 приведена краткая характеристика окрашенных комплексов магния с некоторыми азокрасителями.

Краткая характеристика окрашенных комплексов магния с азокрасителями

Таблица 3

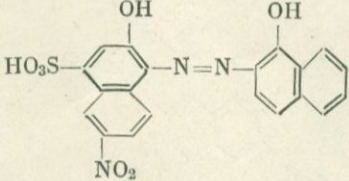
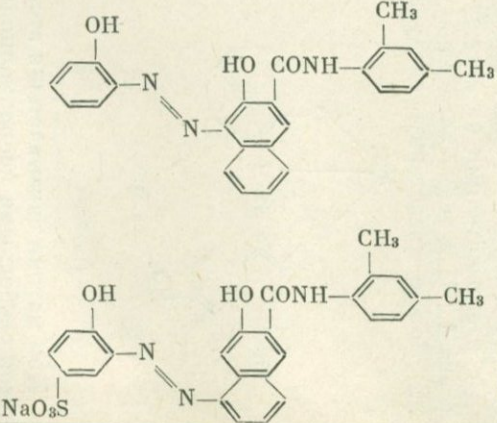
Азокраситель	Формула	λ_{max} реагента, нм	λ_{max} комплекса, нм	Состав комплекса (Mg : R)	pH	ϵ комплекса	Литература
Эриохром черный Т		610—620	550—560	1 : 1, 1 : 2, и 1 : 3	10—10,2	$2,2 \cdot 10^4$	[203, 781, 1132, 1290]
Магон и сульфонат магона		615 *1	525	1 : 2	10,2	$4,3 \cdot 10^4$	[928, 929, 1192a]

Таблица 3 (продолжение)

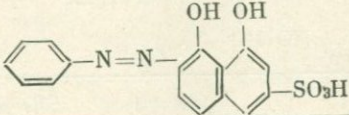
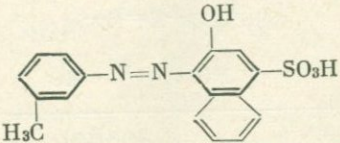
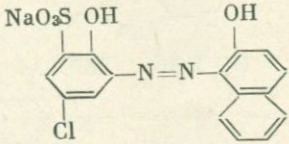
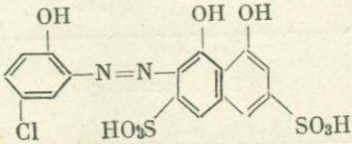
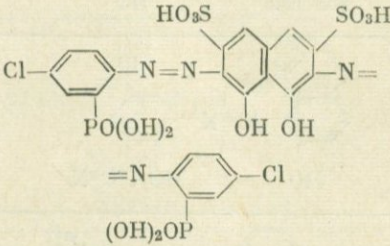
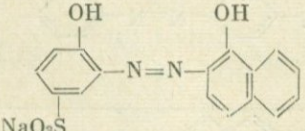
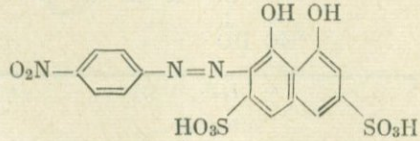
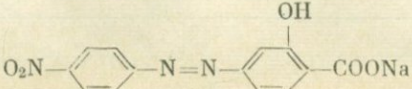
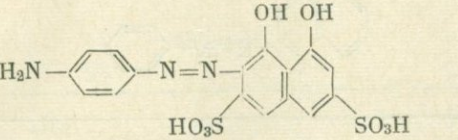
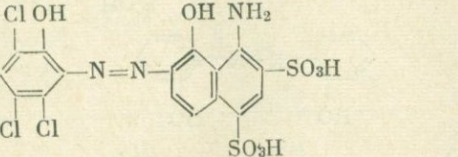
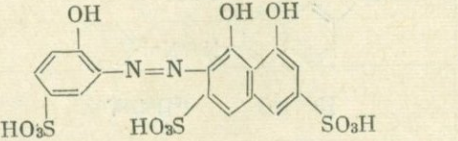
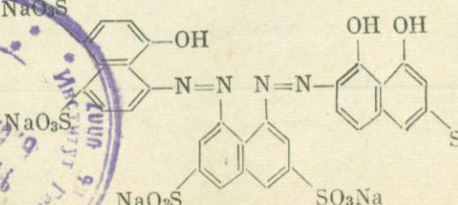
Азокраситель	Формула	λ_{max} реагента, нм	λ_{max} комплекса, нм	Состав комплекса (Mg : R)	pH	ϵ комплекса	Литература
Хромотроп 2R		507	570	1 : 1	10,5—11,0	$3,7 \cdot 10^4$	[1140]
Калмагит		600	540	1 : 1	12	$2,03 \cdot 10^4$	[779, 810]
Магнезон ХС		590	515	1 : 1	9,8—11,2	$15,7 \cdot 10^3$	[170, 224, 225]
Кислотный хром темносиний		530	550	1 : 2	10—11	$4,6 \cdot 10^4$	[119, 222, 223]

Таблица 3 (продолжение)

Азокраситель	Формула	λ_{max} реагента, нм	λ_{max} комплекса, нм	Состав комплекса (Mg : R)	pH	ϵ комплекса	Литература
Хлорфосфоназо III		570	669	1 : 1	7	$4,8 \cdot 10^4$	[692]
Солохром черный PV*2				1 : 2	10		[844]
Хромотроп 2В			570		12		[678]
Натриевая соль 5-(3-нитрофенилазо) салициловой кислоты		372-479*3	450	1 : 1	10,5		[545]

Азокраситель	Формула	λ_{\max} реагента, нм	λ_{\max} комплекса, нм	Состав комплекса (Mg : R)	pH	ϵ комплекса	Литература
Виктория фиолетовый			580		10,8—11,3	$1,93 \cdot 10^4$	[1018, 1020, 1231]
Омега хром прочный 2G		590—600	575	2 : 1	10		[491]
2-(2-Окси-5-сульфофенилазо)хромотроповая кислота		505	505	1 : 2	9,9—10,1	$1,53 \cdot 10^4$	[548]
Кальдихром		575	555		11,8	$4,7 \cdot 10^3$	[812]

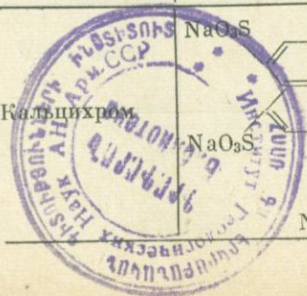


Таблица 3 (продолжение)

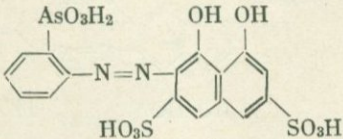
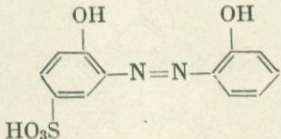
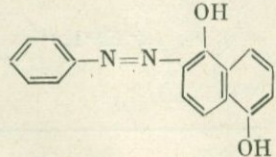
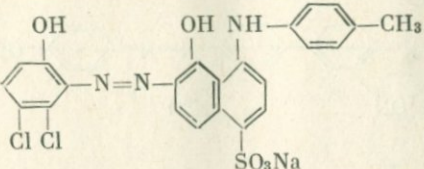
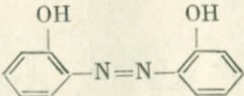
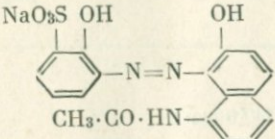
Азокраситель	Формула	λ_{max} реагента, μm	λ_{max} комплекса, μm	Состав комплекса (Mg : R)	pH	ϵ комплекса	Литература
Арсеназо I			570		10		[473]
Солохром фиолетовый RS			540—545		11		[521]
Омега хром черный VS		600	540	1 : 1	10,5		[787]

Таблица 3 (окончание)

Азокраситель	Формула	λ_{\max} реагента, нм	λ_{\max} комплекса, нм	Состав комплекса (Mg : R)	pH	ϵ комплекса	Литература
Омега хром си-не-зеленый BL		640	580—600		10		[493]
<i>o,o'</i> -Диоксиазобензол		485	485		10,8	16 400	[659]
Омега хром темно-синий		580—590	550—560		10		[490]

*1 В 80%-ном этаноле. *2 Реагент синего цвета, комплекс с магнием — фиолетовый. *3 λ_{\max} реагента изменяется в зависимости от pH.

Таблица 4

Азокрасители, образующие с гидроксидом магния адсорбционные окрашенные соединения

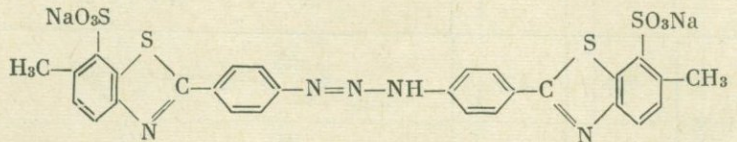
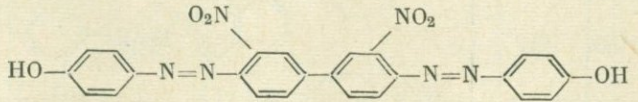
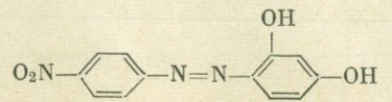
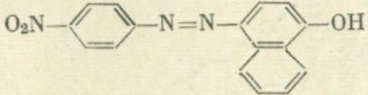
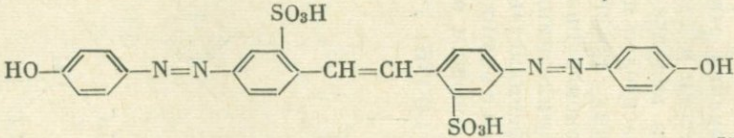
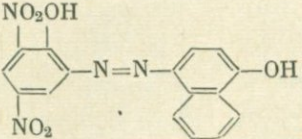
Реагент	Формула	λ_{max} , н.м.		ϵ		Концентрация NaOH, N	Литература
		реагента	соединения магния	реагента	соединения магния		
Титановый желтый		405	540—548	$1,04 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	0,6—0,8	[27]
Феназо		490	560	$1,39 \cdot 10^4$	$3,54 \cdot 10^4$	1—2	[27]
Магпезон I		580	600—610			1	[5]

Таблица 4 (окончание)

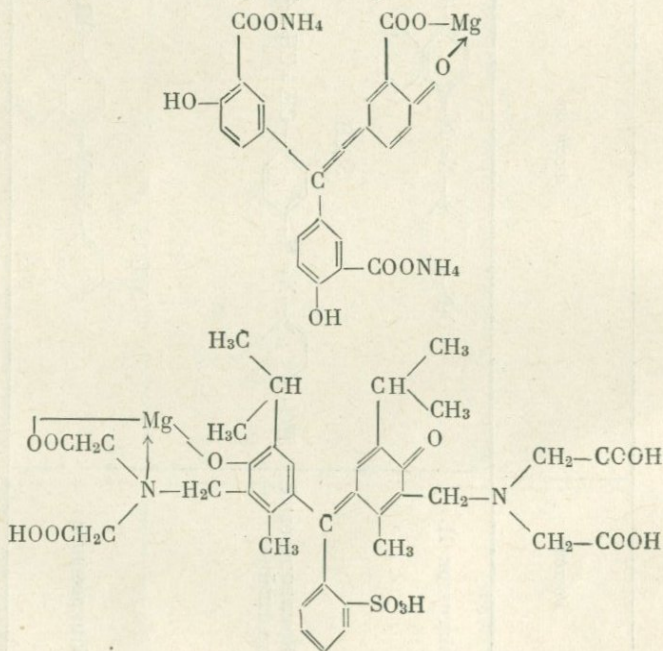
Реагент	Формула	λ_{max} , мкм		ϵ		Концентрация NaOH, N	Литература
		реагента	соединения магния	реагента	соединения магния		
Магнезон II		575	620	$9,8 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	0,8	[27]
Бриллиантовый желтый			550		$5,3 \cdot 10^4$	0,25	[452, 503]
Пикраминазо		540	575			1,5	[104]

Саввин и Петрова [336] изучили цветные реакции магния с азосоединениями на основе хромотроповой кислоты. Некоторые из них с магнием дают интенсивно окрашенные комплексы, пригодные для фотометрического определения магния. Диль и Эллингоэ [657] изучили образование магнием окрашенных соединений с 26 моноазосоединениями с целью использования их в качестве индикаторов для комплексонометрического определения магния.

Очень важное значение для аналитической химии магния имеют азокрасители, способные давать с гидроксидом магния адсорбционные соединения. Важнейшие из них приведены в табл. 4. О других азокрасителях, используемых при комплексонометрическом и фотометрическом определении магния и не приведенных в табл. 3 и 4, см. в гл. IV.

Соединения магния с трифенилметановыми красителями. С магнием трифенилметановые красители в щелочной среде образуют окрашенные комплексы. На этом основано использование этих красителей в качестве индикаторов в комплексометрии и для фотометрического определения магния. Важнейшие из используемых при определении магния трифенилметановых красителей приведены в табл. 5.

У трифенилметановых красителей в комплексообразовании участвуют фенольная оксигруппа и расположенные по соседству окси-, карбокси- или метилениминодиацетатная группы. Механизм реакции магния с трифенилметановыми красителями на примере образования комплексов с алюминоном и метилтимоловым синим можно представить следующим образом:



Краткая характеристика окрашенных комплексов магния с трифенилметановыми красителями

Реагент	Формула	λ_{max} , нм		Состав комплекса Mg : K	ϵ комплек- са	рН	Литература
		реагента	комплекса				
Метилтимоло- вый синий		605—610	605—610	1 : 1	$2,0 \cdot 10^4$	10,4—11,3	[417]
Тимолфталек- сон		605	605	1 : 1		11	[174]

Таблица 5 (оканчание)

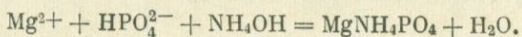
Реагент	Формула	λ_{max} , нм		Состав комплек-са Mg : R	ϵ комплек-са	рН	Литература
		реагента	комплекса				
Понтахромазу-ровый голубой		440	570			10,8—11,4	[1232]
Алюминон			533	1 : 1	$5,0 \cdot 10^3$	11	[344]

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ МАГНИЯ

Для обнаружения магния можно использовать методы выделения его в осадок, образование окрашенных комплексов или адсорбционных соединений с органическими реагентами и спектральные методы.

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ МАГНИЯ ПО ОБРАЗОВАНИЮ ОСАДКА

Осаждение двойного фосфата магния и аммония. Кислый фосфорнокислый натрий из растворов солей магния в присутствии NH_4Cl и NH_4OH выделяет белый кристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония MgNH_4PO_4 :



Оптимальные условия проведения реакции: щелочная среда (рН \sim 9), невысокая концентрация NH_4Cl , низкая температура; для ускорения выпадения осадка протирают стеклянной палочкой о стенки пробирки. Из очень разбавленных растворов осадок выделяется лишь после стояния в течение 1—2 час. Открываемый минимум 30 мкг Mg, предельное разбавление 1 : 10^5 .

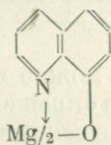
Обнаружению магния мешают все другие металлы, кроме щелочных. Поэтому предварительно надо отделить магний от мешающих элементов.

В пробирке к 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли 2N раствора NH_4Cl , 2—3 капли 2N HCl и 3—4 капли 0,5 N раствора Na_2HPO_4 . После этого раствор должен оставаться прозрачным. Если выпадет осадок, то прибавляют по каплям 2N HCl до растворения осадка. К прозрачному раствору прибавляют каплю фенолфталеина и по каплям 6 N NH_4OH до появления красной окраски, тщательно взбалтывая содержимое пробирки после добавления каждой капли. В присутствии магния выпадает белый кристаллический осадок [174а].

Реакцию обнаружения с гидрофосфатом можно провести *микроскопическим методом*; открываемый минимум 0,012 мкг Mg, предельное разбавление 1 : $8,3 \cdot 10^4$.

На предметное стекло наносят каплю исследуемого раствора и каплю 2*N* раствора NH₄Cl. Предметное стекло помещают над горлышком склянки с 25%-ным аммиаком (каплей вниз) и держат несколько минут. Затем вводят в каплю кристаллик Na₂HPO₄·12H₂O и рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом. В присутствии магния появляются кристаллы в форме призм и трапеций (при медленной кристаллизации из разбавленных растворов) или в виде звездочек или дендритов (при быстрой кристаллизации из концентрированных растворов) [174а].

Осаждение оксихинолината магния. 8-Оксихинолин с ионами магния в щелочной среде (рН 9,5—12,5) образует зеленовато-желтый кристаллический осадок внутримолекулярной соли Mg (C₉H₆NO)₂·2H₂O следующего строения:



Открываемый минимум 0,1 мг Mg, предельное разбавление 1 : 4·10⁵. Обнаружению магния не мешают ионы щелочных и щелочноземельных металлов, остальные металлы мешают.

К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина и по каплям 2 *N* NH₄OH до появления розовой окраски. Содержимое пробирки нагревают до кипения и прибавляют по каплям 5%-ный спиртовый раствор 8-оксихинолина. В присутствии магния выпадает зеленовато-желтый кристаллический осадок [174а].

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ МАГНИЯ ПО ОБРАЗОВАНИЮ ОКРАШЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИЛИ АДСОРБЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Это наиболее чувствительные методы обнаружения магния. В табл. 6 приведена краткая характеристика применяемых для этой цели реагентов. Наиболее важные из этих методов рассматриваются ниже.

Обнаружение магния с титановым желтым. В сильнощелочной среде титановый желтый с Mg (ОН)₂ образует адсорбционное соединение красного или оранжевого цвета. Открываемый минимум 1,5 мг Mg, предельное разбавление 1 : 3,3·10⁵. Щелочные и щелочноземельные металлы не мешают реакции, Cu (II), Ag, Be, Zn, Cd, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Al, La, Sn(II), Mn, Ni, Co и As мешают. Bi, Fe, Cr и U не мешают, но уменьшают чувствительность реакции; Ca, Sr, Ba несколько усиливают окраску. Цианидами можно маскировать Ag, Cu, Zn, Cd, Hg, Co и Ni. Влияние Al можно уменьшить с помощью оксалатов, введение глицерина или других многоатомных спиртов уменьшает влияние Fe(III) и Zn

Реагенты для обнаружения магния по цветным реакциям

Реагент	Окраска раствора реагента	Наблюдаемый эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг	Предельное разбавление	Влияние других металлов и анионов и способы устранения помех	Литература
Титановый желтый	Желтая	Красный осадок или красное окрашивание	1,5	1 : 3,3·10 ⁵	См. в тексте	
Магнезон I	Красно-фиолетовая	Синий осадок или синее окрашивание	0,9	1 : 10 ⁵	То же	
Магнезон II	То же	То же	0,19	1 : 2,6·10 ⁵	»	
Хинализарин	Фиолетово-синяя	»	0,25	1 : 2·10 ⁵	»	
Гипоподит калия	Бесцветный раствор	Осадок красно-бурого цвета	0,3	1 : 10 ⁵	»	
Дифенилкарбазид	То же	Красно-фиолетовое окрашивание	0,3	1 : 10 ⁵	»	
<i>бис</i> -(1-Фенил-5,6-бензохиолин-2)-триметилцианипидид	Фиолетовая	Осадок красно-голубого цвета	0,1	1 : 10 ⁷	Не мешают щелочные и щелочно-земельные металлы; мешающие металлы удаляют при помощи Na ₂ S	[20]
<i>n</i> -Нитрофенилстибиновая кислота		Осадок васильково-синего цвета	1,5	1 : 6,6·10 ⁵	Не мешают большие количества K, Na, Li, Be, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Ge (IV), Bi, Sn (IV), Cd и Pb, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , J ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , 8000-кратные количества NH ₄ ⁺ , 80-кратные количества Cu (II), Co, Ni, Fe (II), Zn, Mn, Cr (III), Tl (III). Комплексоном III маскируют Cu (II), Co, Ni и Zn	[311]

Таблица 6 (продолжение)

Реагент	Окраска раствора реагента	Наблюдаемый эффект реакции	Обнару- живаемый минимум, мкг	Предельное разбавление	Влияние других металлов и анионов и способы устранения помех	Лите- ратура
2,4-Динитро-6- хлорфенилазоти- мол	Сине-фиолетовая	Синий осадок	0,14 мкг в 0,05 мл (капель- ный метод)	1 : 3,5 · 10 ⁵	В капле раствора допустимы ~ 30 мкг Cu (I) и (II), Cd, Sn (II) и (IV), Cr (III), 22 мкг Be и Ca, 18 мкг Ba, Al, Fe (II) и (III), 10 мкг Zn, Co, Ni, 0,9 мкг Ce (IV), V (IV), U (IV), 0,6 мкг Ag и 0,4 мкг Mn (II). Не мешают Cl ⁻ , Br ⁻ , PO ₄ ³⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , CH ₃ COO ⁻ и тартраты	[976]
Изатин-(3)- <i>n</i> -нитро- фенилгидразон		Синий осадок или синее окрашива- ние	0,25	1 : 4 · 10 ⁵	Обнаружению 2,5 мкг магния не мешают 1 мг Ca, 0,5 мг Cu, Zn, Cd, Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , Al, Pb, Mn, Fe, Co, Ni; 5 мкг магния можно обнаружить в присутствии 0,5 мг Ag и Bi, 0,5 мкг магния в присутствии 0,5 мг Sr и Ba	[741]
Эрioxром чер- ный Т	Винно-красная	Синее окрашива- ние	0,02		Мешают многие катионы, их предварительно отделяют, осаждая аммиаком, а затем при помощи Na ₂ CO ₃	[528]

Реагент	Окраска раствора реагента	Наблюдаемый эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг	Предельное разбавление	Влияние других металлов и анионов и способы устранения помех	Литература
1-3-бис-[3-Метил-4-нитро-5-пиразоллил]триазен	Розовая	Сине-фиолетовый осадок		1 : 5 · 10 ⁵		[1098]
Бензоазурин G		Синее окрашивание	0,2		Мешают NH ₄ ⁺ , Cu (II), Ag, Be, Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , Al, La, Sn (II), Sn (IV), Th, Sb (III), Bi, VO ²⁺ , Cr (III), UO ₂ ²⁺ , Mn, Fe (III), WO ₄ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , ClO ⁻	[707a]
Бензопурпурин	Оранжево-желтая	Розовое окрашивание	0,2		1 мкг магния можно открыть в присутствии 0,1 мг Zn, Al, Sn (IV), Pb, 1 мкг Mn и Fe (III)	[707a]
Дифенилтиокарбазид		Красный осадок или красное окрашивание		1 : 3 · 10 ⁵		[707a]
Глиоксаль-бис-(2-амино-1-нафтол) или глиоксаль-бис-(1-амино-2-нафтол)		Розовое окрашивание			Не мешают щелочные и щелочно-земельные металлы	[896]
1,2-Нафтохинон-4-сульфонат натрия в присутствии гидронафтализина		Синий осадок или сине-зеленое окрашивание			То же	[499]

[891]. Добавлением комплексона III можно повысить селективность метода [509].

В отсутствие мешающих элементов для обнаружения магния к 2—3 каплям нейтрального или слабокислого исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли 0,05%-ного спиртового раствора титанового желтого и 1 мл 2*N* раствора NaOH. В зависимости от концентрации магния выделяется красный осадок или раствор окрашивается в красный цвет [174а].

Обнаружение магния при помощи магнезона I и магнезона II. В щелочной среде растворы этих красителей красного или красно-фиолетового цвета, в присутствии магния окраска переходит в синюю. Открываемый минимум с магнезоном I 0,9 мг, с магнезоном II 0,19 мг Mg, предельное разбавление 1 : 10⁵ и 1 : 2,6 · 10⁵ соответственно. Обнаружению магния не мешают щелочные и щелочноземельные металлы (кальций мешает в случае магнезона II). Мешают Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ni, Co (эти металлы можно маскировать цианидами), Al, Sn, Mn, металлы, осаждающиеся в виде гидроокисей, ионы NH₄⁺. Из анионов мешают ацетаты и тартраты.

На фарфоровой пластинке или часовом стекле смешивают каплю нейтрального или слабокислого анализируемого раствора, каплю 0,1%-ного раствора магнезона I или магнезона II в 50%-ном этаноле и 1—2 капли 0,1 *N* раствора KOH. В присутствии магния раствор окрашивается в синий цвет или выпадает синий осадок [174а].

Обнаружение с хинализарином. Хинализарин — 1,2,5,8-тетраоксиантрахинон — с магнием в щелочной среде дает синюю окраску или синий осадок. Этим методом можно открыть 1 часть магния в 200 000 частях раствора или 0,25 мг Mg в капле раствора.

Обнаружению магния мешают La, Ce, Nd, Pr, Zr и Th (образуют синюю окраску), а также металлы, осаждающиеся в виде гидроокисей. Бериллий дает синюю окраску, которая исчезает после добавления бромной воды, в то время как окраска за счет магния остается. Ионы NH₄⁺ и фосфаты уменьшают чувствительность реакции. Co, Ni и Cu можно маскировать цианидами, Fe — тартратами [1222а].

На капельную пластинку помещают каплю исследуемого раствора, прибавляют каплю воды и смешивают с двумя каплями 0,02%-ного спиртового раствора хинализарина. Прибавляют по каплям 2*N* раствор NaOH до перехода окраски в фиолетовую, затем прибавляют еще NaOH (25—50% от общего объема жидкости). В присутствии магния появляется синий осадок или более окрашивание. Раствор для сравнения (без магния) имеет сине-фиолетовую окраску [769а].

Обнаружение магния гипоиодитом калия или иодом. Гипоиодит калия KJO или иод в щелочной среде с магнием образуют осадки красно-бурого цвета, представляющие собой адсорбционное соединение Mg(OH)₂ с иодом (рН 10);

избыток щелочи мешает. Реакции обнаружения магния не мешают щелочные и щелочноземельные металлы; мешают все остальные металлы, фосфаты и оксалаты, а также восстановители. С гипоиодитом открываемый минимум 0,3 мг Mg, предельное разбавление 1 : 10⁵. Высокой чувствительностью обладает следующий способ обнаружения магния с помощью иода [19, 21].

К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли щелочи, взбалтывают 2—3 мин., затем прибавляют раствор иода до желто-бурого окрашивания. При осторожном встряхивании содержимого пробирки на стенках ее собирается адсорбционное соединение Mg(OH)₂ с иодом красно-бурого цвета. В этом варианте открываемый минимум 0,2 мг Mg/мл, предельное разбавление 1 : 5·10⁷.

Обнаружение магния с помощью дифенилкарбазида. Дифенилкарбазид с магнием в щелочной среде образует окрашенное соединение красно-фиолетового цвета; предельное разбавление 1 : 10⁵. Обнаружению магния не мешают щелочные и щелочноземельные металлы. Дифенилкарбазид реагирует и с нерастворимыми солями магния [690a].

К 2—3 каплям исследуемого раствора, не содержащего ионов аммония, прибавляют 2—3 капли 2 N раствора NaOH и 2—3 капли 5%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида. Смесь нагревают до кипения и отфильтровывают выпавший осадок, который промывают до получения бесцветных промывных вод. В присутствии магния осадок на фильтре имеет красно-фиолетовую окраску [174a].

Другие реагенты для обнаружения магния. Гальярди и Тейс [719, 720] изучили большое число простых моноазокрасителей с целью использования их для обнаружения магния. Из них наиболее чувствительны *o*-оксибензолазо- α -нафтол (обнаруживаемый минимум 0,1 мг Mg, предельное разбавление 1 : 4·10⁵; окраска раствора реагента в присутствии магния меняется от оранжевой до красной) и *n*-нитробензолазо- α -нафтол (обнаруживаемый минимум 0,36 мг Mg, предельное разбавление 1 : 1,5·10⁶). Бабенко и др. [20, 308] показали, что многие *N*-арилхинонцианиновые красители являются чувствительными реагентами для обнаружения магния. Из них высокой чувствительностью отличается краситель бис-(1-фенил-5,6-бензохинолин-2)-триметилцианиниодид. Кузнецов [205] описал 9 азокрасителей, дающих чувствительные цветные реакции с магнием. Изучена возможность использования многих азокрасителей, производных салициловой кислоты и некоторых других реагентов для обнаружения магния [187, 188, 190, 191]. Наиболее чувствительные реагенты на магний — титановый желтый, крезотиновый желтый R, кислотный хром синий 2 K, палатинохромовый черный, для них предельное разбавление составляет 1 : 4·10⁷. В качестве высокочувствительного реагента для обнаружения магния предложен тропеолин 000 [24]. Описаны методы обнаружения магния эйконогеном [463] и 3-фенил-1-*n*-нитрофенил-3-окситриазеном [323], но они обладают

невысокой чувствительностью. Кульберг [211] предложил для обнаружения магния метод, основанный на поглощении гидроокисью магния продукта окисления *n*-фенилендиамина трехвалентным железом.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ МАГНИЯ

Очень удобно применять для обнаружения магния спектральные методы. Анализ проводится по линиям магния с $\lambda = 2852,13$ и $2802,69 \text{ \AA}$ и по характерному спектру, состоящему из 5 линий с λ : 2782,97; 2781,42; 2779,83; 2778,29 и $2776,69 \text{ \AA}$, появляющихся при содержании 0,001% Mg в анализируемой пробе. Подробную характеристику спектральных линий магния и влияния других металлов см. в разделе «Спектральные методы» (гл. IV).

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОСАЖДЕНИЯ

В методах отделения, основанных на реакциях осаждения, большей частью выделяют мешающие элементы, только в редких случаях — магний.

Методы отделения осаждением магния

Осаждение щелочами. Этот способ осаждения применяется для отделения магния от амфотерных металлов. Метод наиболее часто используется при анализе алюминиевых сплавов. В этом случае в процессе растворения основы сплава — алюминия — в растворе NaOH магний вместе с Fe и Mn отделяется от алюминия и от некоторых других амфотерных металлов — компонентов сплавов. Из осадка магний можно избирательно растворять кипячением с 0,1 M раствором NH_4Cl [2]. Магний от алюминия отделяют при $\text{pH} > 10,5$. Коренман [189, 192—195] изучал процесс осаждения магния раствором KOH в присутствии Zn, Sn, Pb и Sb. Во всех случаях имеет место осаждение значительных количеств металлов с $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При анализе цинковых сплавов магний отделяют от Zn и Cd при помощи NaOH, содержащего небольшие количества Na_2CO_3 [440]. Предложено отделять Mg и Ca совместно в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 от Fe, Al, Mn и некоторых других элементов обработкой карбонатом натрия щелочных растворов, содержащих триэтанол-амин [372]. После растворения осадков в кислоте в отдельных алифатных частях полученного раствора определяют Mg и Ca комплексометрическими методами.

Осаждением в виде двойного фосфата с аммонием магний отделяют от щелочных металлов, мешающих определению магния методами пламенной фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Методы отделения мешающих элементов от магния осаждением

Осадитель	Осаждаемые элементы	pH	Примечание	Литература
Аммиак	Fe (III), Al, Ti, Cr (III), Tl, Ga, In, PЗЭ, U, Zr, Be, Nb, Ta	7—8	Осаждаются в присутствии аммонийных солей	
Аммиак + окислитель	Те же металлы и Mn	7—8	Окислители— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Br_2 , H_2O_2 , KClO_3 , KMnO_4	
Окись цинка	Fe (III), Al, Cr (III), Ti, Zr, U, Sn, Cu	~5,5		[695, 1014, 1149]
Уротропин	Fe (III), Al, Cr (III), Ti, Zr, Th, U, Be, Cu	5—5,5	Осаждаются в присутствии аммонийных солей	[13, 184, 326, 371, 529, 879, 1021, 1022, 1145, 1159]
Пиридин	Fe (III), Al, Cr (III), U, In, Ga, Ti, Zr, Th, Sc	~6,5	В растворе остаются Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cu, Cd	[289—291, 984, 987]
Бензоат аммония	Fe (III), Al, Cr (III), Ti, Zr, Hf, Th, Sn (IV), Ce (IV), Bi, V (IV)	4	Осаждаются в виде основных бензоатов	[828]
Коричнокислый аммоний	Fe (III), Al, Cr (III), Ti, Zr, Th, In, Ga, Be, U, Sc, Ti	5,4	В растворе остаются Mg, Ca, Zn, Mn, Co, Ni	[292]
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	U, Sc, Ti	3—6	Ti осаждается при кипячении	[442]
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	PЗЭ	~0	Осаждаются на коллекторе — соли тория	[899]
ДЭДК Na*	Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Co, Ni	6—6,5		[207, 334, 366, 367, 1021, 1022]
Уротропин и ДЭДК Na		6—6,5	Осаждаются все металлы, образующие осадки с уротропином и ДЭДК Na	[337, 352, 420]
8-Оксихинолин			Осаждением из нейтральных и слабокислых растворов многие металлы (см. табл. 9) можно отделить от Mg	
H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S или тиоацетамид		~9	Отделяются металлы групп H_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	

* Диэтилдитиокарбаминат натрия.

Осадитель	Осаждаемые элементы	pH	Примечание	Литература
Пирилин и роданид	Cu, Zn, Mn, Fe, Ni	~6,5		[11, 12, 1251]
Фосфаты	Fe, Be	~5,5		[497, 806, 849]
Кипящий раствор NH ₄ Cl	Fe, Al	~5	Карбонаты Mg и Ca переходят в раствор, отделяясь от Fe и Al	[1148]

Из разбавленных растворов магний выделяют с органическими осадителями или коллекторами. Так, после отделения мешающих элементов в виде сульфидов выделяют магний в виде оксихинолината с оксихинолином кальция в качестве коллектора [752]. Метод дает возможность выделять даже малые количества магния (1 мкг).

Методы отделения осаждением мешающих элементов

Методы отделения, основанные на осаждении мешающих элементов, очень широко применяются в аналитической химии магния. Краткая характеристика их дана в табл. 7. При использовании этих методов кальций и фосфат-ионы не отделяются от магния и остаются вместе с ним в растворе. Поэтому отделению кальция и фосфат-ионов будут посвящены специальные разделы.

Осаждение в виде гидроокисей

Осаждение неорганическими реагентами

Многие мешающие элементы можно отделить от магния в виде гидроокисей. В табл. 8 приведены значения pH осаждения гидроокисей различных металлов; при выборе осадителя необходимо руководствоваться этими данными.

Осаждение аммиаком. Для осаждения гидроокисей чаще всего в качестве осадителя применяют аммиак в присутствии аммонийных солей; последние вводят для удержания магния в растворе. В этих условиях из приведенных в табл. 8 металлов, стоящих выше магния, не осаждаются Mn(II) и металлы, образующие аммиачные комплексы. Однократное осаждение, как правило, не дает количественного отделения; гидроокиси Fe, Al, Ti, а также многих других металлов увлекают с собой часть магния. Поэтому часто требуется переосаждение. В присутствии фосфатов осаждение аммиаком применять нельзя из-за возможных потерь магния в виде фосфата магния.

рН осаждения гидроокисей металлов [87, 289]

Металл	рН	Металл	рН	Металл	рН
Os (IV)	1,5	Zn	5,2	Co	6,8
Sn (II)	1,8	Cr (III)	5,3	Sm	6,8
Fe (III)	2,3	Cu	5,3	Pr	7,05
Zr	2,8	Fe (II)	5,5	Nd	7,0
Ce (IV)	3,0	Be	5,7	Ce (III)	7,4
Ga	3,4	Pb	6,0	Hg (II)	7,4
Th	3,5	Ru (III)	6,0	La	8,35
In	3,7	Rh (III),	6,4	Mn	8,65
Al	4,1	Rh (IV)	6,4	Ag	9,0
U (VI)	4,2	Pd (II)	6,4	Mg	10,5
Sc	4,9	Ni	6,7	Ca	12,4
Ir (IV)	5,0	Cd	6,7		

Осаждение гидроокисей аммиаком, несмотря на необходимость переосаждения, является самым простым, удобным и довольно быстрым методом отделения.

Гидроокиси мешающих элементов можно осаждать по следующей методике [415].

Анализируемый раствор разбавляют до 200 мл и вводят 5 г NH_4Cl . Если растворы сильноокислые, то NH_4Cl можно не добавлять, так как необходимые количества аммонийных солей образуются при нейтрализации раствора аммиаком. Вводят индикатор метиловый красный и нагревают раствор до кипения. Осторожно по каплям добавляют аммиак до изменения окраски раствора в желтую. Раствор кипятят 1—2 мин. и после оседания осадка (в течение нескольких минут) фильтруют через фильтр с белой лентой. Осадок тщательно промывают горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 , нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Если необходимо, то проводят переосаждение после растворения осадка в горячей HCl (1 : 3).

Для экспрессного определения магния можно использовать прием, описанный в работе [424]. Для отделения небольших количеств металлов в виде гидроокисей можно использовать соосаждение с коллекторами — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [275, 911, 912], $\text{La}(\text{OH})_3$ [936], $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [385a]. Малые количества магния выделяют при соосаждении с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии H_2O_2 [276] (отделение от бериллия); затем осадок растворяют в кислоте, и железо отделяют от магния осаждением аммиаком из растворов с рН 8, содержащих 1 М KNO_3 .

Осаждение аммиаком в присутствии окислителя. В этом случае кроме металлов, осаждающихся аммиаком в присутствии аммонийных солей, осаждается марга-

нец в виде гидратированной двуокиси. В качестве окислителя марганца используют $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (наиболее эффективный окислитель [35, 307, 331, 370, 1026, 1151, 1186]), бромную воду, H_2O_2 , KClO_3 и KMnO_4 . Окисление персульфатом аммония можно проводить в щелочной, нейтральной или слабокислой среде, но лучше всего — в слабощелочной. Однако при его применении pH раствора постепенно увеличивается и поэтому периодически надо его контролировать.

К анализируемому раствору прибавляют 20 мл 2%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, кипятят 5 мин., нейтрализуют аммиаком по лакмусу или универсальному индикатору, вводят избыток аммиака (2—3 мл), кипятят 10 мин., фильтруют и промывают водой [1186].

Для выделения малых количеств марганца предлагалось использовать в качестве коллектора раствор соли циркония [1026].

Хорошим методом отделения марганца от магния служит осаждение аммиаком в присутствии бромной воды. Этот метод в лабораторной практике нашел самое широкое распространение [526, 853, 1134, 1151, 1162, 1186 и др.]. Окисление бромной водой лучше, чем перекисью водорода или хлоратом.

К анализируемому раствору прибавляют 25 мл насыщенного раствора брома, перемешивают, добавляют небольшими порциями NH_4OH (1:1) до исчезновения оранжевой окраски раствора, кипятят 5 мин., осадок отфильтровывают и промывают водой 4—5 раз.

Для осаждения марганца можно использовать KMnO_4 [599 600, 811, 1100]. Окисляют до ярко-розового окрашивания раствора, избыток KMnO_4 разрушают кипячением со спиртом. По мнению авторов работы [811], окисление перманганатом дает лучшие результаты, чем обработка бромом.

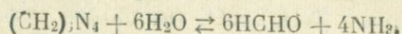
Количественное осаждение марганца при окислении его с помощью KClO_3 практически трудно выполнимо, так как нужен большой избыток окислителя [685, 892, 974].

О с а ж д е н и е с п о м о щ ь ю о к и с и ц и н к а. Этим методом можно отделить металлы, осаждающиеся в виде гидроксидов при $\text{pH} < 5,5$. Если применять в качестве осадителя смесь ZnO и KMnO_4 , то осаждается также и марганец [813, 1014, 1251]. Недостаток метода — в фильтрате после отделения осадка оказываются большие количества цинка, которые мешают определению магния. Поэтому приходится вводить дополнительную операцию отделения цинка, например, с пиридином и роданидом [1251]. Маскирование цинка цианидами не очень эффективно — в присутствии больших количеств цианидного комплекса цинка при комплексонометрическом определении магния переход окраски бывает нечеткий [813, 1014].

Осаждение гидроксидов органическими реагентами

О с а ж д е н и е у р о т р о п и н о м. Для осаждения гидроксидов лучшим осадителем служит уротропин. При нагревании

уротропин гидролитически распадается:



Выделяющийся при этом аммиак осаждает гидроокиси. Вследствие гомогенного осаждения здесь в меньшей степени, чем при использовании непосредственно аммиака, наблюдается соосаждение магния.

К анализируемому раствору прибавляют несколько капель HNO_3 (уд. вес. 1,4) для окисления железа, раствор нейтрализуют аммиаком до появления мути, которую растворяют прибавлением по каплям HCl (1:1). В зависимости от количества осаждаемых элементов прибавляют 20—40 мл 30%-ного раствора уротропина, нагревают до 80°C и выдерживают при этой температуре в течение 10—15 мин. Раствор с осадком переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Фильтруют через сухой фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают, из следующих порций отбирают аликвотную часть для определения магния [184].

В таком ускоренном варианте имеет место некоторая ошибка из-за занимаемого осадком объема. Для более точных определений осадок гидроокисей отфильтровывают, промывают 8—10 раз теплым 0,8%-ным раствором уротропина [371]. Об осаждении уротропином см. также работы [13, 326, 529, 879, 1021, 1022, 1145, 1159].

Вместо уротропина можно использовать аммиак в присутствии 5—10 мл 40%-ного раствора формальдегида, связывающего избыток аммиака с образованием уротропина [13].

Очень эффективно совместное осаждение полуторных окислов и тяжелых металлов смесью уротропина и диэтилдитиокарбамината натрия [337, 352, 420]. При этом большое число металлов отделяется от магния. При анализе материалов титанового производства можно применять следующую методику [420].

В анализируемом растворе окисляют железо азотной кислотой. Далее после нейтрализации раствора проводят осаждение уротропином, как указано выше. Раствор с осадком переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, охлаждают холодной водой под краном до комнатной температуры, добавляют 20 мл 2%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, доводят водой до метки и перемешивают. Фильтруют через сухой фильтр с синей лентой (иногда осадок диэтилдитиокарбаминатов проходит сквозь фильтр, при определении магния комплексометрическими методами на это не следует обращать внимания). Первые порции фильтрата отбрасывают, из следующих порций отбирают аликвотную часть для определения магния.

О с а ж д е н и е г и д р о о к и с е й п и р и д и н о м. Для отделения от магния Fe, Al, Cr, Ti и других металлов с рН осаждения гидроокисей $\leq 6,5$ вместо аммиака можно использовать пиридин [289—291, 984, 987]. Пиридин как осадитель лучше, чем аммиак, однако из-за токсичности и неприятного запаха применять его нежелательно.

Осаждение мешающих элементов в виде основных бензоатов

С помощью бензоата аммония при рН 4 от магния можно отделить Fe, Al, Cr, Ti и некоторые другие металлы [828]. Основные бензоаты этих металлов увлекают магний в меньшей степени, чем

это наблюдается при осаждении гидроокисей. Вместе с магнием в растворе остаются Ca, Mn, Cu, Zn, Ni, Co.

Раствор разбавляют водой до 100—150 мл. Добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до появления не исчезающей мути, которую растворяют в HCl (1 : 1), вводимой по каплям. Добавляют 2 г NH₄Cl, 3 мл уксусной кислоты, 10 мл насыщенного раствора бензоата аммония, с помощью аммиака (1 : 1) устанавливают рН 4 (проверка по универсальному индикатору). Нагревают до кипения, кипятят 2—3 мин., дают осадку осесть, затем отфильтровывают его через фильтр средней плотности и промывают разбавленным раствором бензоата аммония (для приготовления его 50 мл насыщенного раствора бензоата аммония разбавляют водой до 1 л и подкисляют уксусной кислотой до рН 4,0—4,5). Фильтрат разбавляют в мерной колбе до 250 мл и в аликвотной части его определяют магний комплексонометрическим методом [828].

Осаждение основных бензоатов приводит к отделению от магния почти тех же металлов, что и при осаждении гидроокисей уротропином. Первый из методов менее удобен, чем второй, осадки получаются очень объемистые, которые нелегко фильтровать и промывать.

Осаждение мешающих элементов в виде диэтилдитиокарбаминатов

Многие металлы, такие, как Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, следы Pt и другие, можно отделить от магния осаждением их диэтилдитиокарбаминатов [207, 334, 366, 367, 1021, 1022]. Ниже приводится методика для анализа кислотных природных вод, которую можно использовать также и при анализе других материалов.

К 100 мл отфильтрованной воды прибавляют (если рН воды < 2) сухой измельченный NaOH (порциями по 20—50 мг) до рН 2—2,5. Затем осаждают тяжелые металлы, вводя небольшими порциями (по ~ 100 мг) сухой диэтилдитиокарбаминат натрия до рН 6,0—6,5 (не выше 7,0). Осадок отфильтровывают, в фильтрате определяют магний комплексонометрическим методом. Продукты разложения диэтилдитиокарбамината натрия не мешают титрованию магния [367].

Эффективно комбинированное удаление диэтилдитиокарбаминатов* и гидроокисей осаждением уротропином (подробно см. стр. 38). Метод отделения тяжелых металлов от магния с диэтилдитиокарбаминатом натрия является наилучшим и может применяться к материалам самого разнообразного состава.

Осаждение оксихинолинов

При осаждении в виде оксихинолинов из нейтральных или слабокислых растворов многие металлы можно отделить от магния. В табл. 9 приведены значения рН для количественного выде-

* Диэтилдитиокарбаминат натрия чаще используется для экстракционного отделения, чем для осаждения металлов. Поэтому более подробно об условиях образования диэтилдитиокарбаминатов металлов см. в разделе «Экстракционные методы отделения».

рН полного осаждения оксихинолинов [415]

Металл	рН	Металл	рН	Металл	рН
Sb (III)	>1,5	Ni	4,3—14,6	Cd	5,4—13,3
In	2,5—3,0	Th	4,4—8,8	Ce	>5,6
V (V)	2,7—6,1	Hf	4,5—11,3	U	5,7—9,8
Fe (III)	2,8—11,2	Zn	4,6—13,4	Mn (II)	5,9—9,5
Pd (II)	3,0—11,6	Zr	4,7—12,5	Y	5,9—9,3
Pu (VI)	3,5—9,0	Hg (II)	4,8—7,4	Ag	6,1—11,6
Ga	3,6—11	Ru (III)	Слабокислая среда	Fe (III)	6,5—7,0
Mo (VI)	3,6—7,3	Bi	5,0—8,3	La	6,5—>10,3
Ti	<3,7—8,7	W	5,0—5,7	Sc	6,5—8,5
Cr (III)	3,7—12*	Hg (I)	5,2—>8,2	Pb	8,4—12,3
Al	4,2—9,8	Cu (II)	5,3—14,6	Mg	9,4—12,7
Co	4,3—14,5			Ca	9,2—12,7

* Осаждение неполное.

ления оксихинолинов металлов. При определении магния в мартеновских шлаках отделяют Fe, Al, Mn и V осаждением их оксихинолинов при рН 6,2 [214]. При анализе катодного никеля последний отделяют от магния в виде оксихинолината при рН 4,9 [1041]. Уран и примеси, содержащиеся в уране, отделяют осаждением оксихинолинов при рН ~ 5 [203]. Об отделении 8-оксихинолином при анализе алюминия и его сплавов см. в работе [1038].

Отделение в виде сульфидов

Многие металлы, например, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Sb, Bi, Mn, Fe, Co, Ni и некоторые другие могут быть отделены от магния осаждением в виде сульфидов с помощью H_2S , $(NH_4)_2S$, Na_2S или тиоацетамидом. Осаждение сульфидом аммония позволяет отделить железо даже от малых количеств магния [722, 751, 752, 1080, 1138] (например при определении сотых долей процента магния в чугунах). С радиоактивным изотопом ^{27}Mg показано, что магний при этом не увлекается осадком сульфида железа.

К горячему анализируемому раствору добавляют аммиак до щелочной среды, вводят 1—2 г NH_4Cl и пропускают сероводород. Осадок отфильтровывают под вакуумом и промывают. В фильтрате определяют магний комплексометрическим методом [751, 752].

Об отделении мешающих элементов в виде сульфидов см. также работы [431, 484, 753, 898, 906, 1103, 1132, 1195 и др.].

Гомогенное осаждение сульфидов тиацетамидом имеет некоторые преимущества перед осаждением с помощью H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S . При этом сульфиды осаждаются в виде кристаллического, легко фильтрующегося осадка, который не адсорбирует заметных количеств магния.

Анализируемый раствор нейтрализуют аммиаком и вводят еще 5—6 мл избытка. Затем прибавляют 10—20 мл 2%-ного раствора тиацетамида, нагревают до кипения, выдерживают 30—60 мин. до полной коагуляции осадка, добавляя немного бумажной массы для лучшей коагуляции. Осадок сульфидов отфильтровывают через плотный бумажный фильтр и промывают холодной водой, содержащей немного тиацетамида, NH_4OH и NH_4Cl . Фильтрат кипятят до удаления аммиака, добавляют несколько капель 30%-ного раствора H_2O_2 и продолжают кипятить до полной коагуляции серы, которую отфильтровывают через неплотный фильтр. В фильтрате определяют магний. По этой методике от магния отделяют Cu , Zn , Pb , Mn и Fe [484].

Отделение мешающих элементов в виде сульфидов с помощью сероводорода или сульфидов аммония и натрия практически не очень удобно из-за неприятного запаха и токсичности сероводорода; к тому же многие металлы, осаждаемые в виде сульфидов, могут быть отделены от магния в виде диэтилдитиокарбаминатов. Поэтому осаждение сульфидов как метод отделения находит в лабораториях все меньшее и меньшее применение.

Методы отделения кальция от магния

После отделения мешающих элементов описанными выше методами в растворе остаются обычно магний и кальций, если не считать щелочных металлов и иона аммония, которые не мешают определению магния многими методами. Кальций почти всегда мешает определению магния, поэтому приходится проводить дополнительную операцию их разделения.

Осаждение кальция в виде оксалата. Это наиболее широко применяемый метод отделения кальция от магния. Осаждение проводят обычно из уксуснокислого раствора с рН 5—5,5.

При осаждении CaC_2O_4 из раствора, содержащего равные количества Mg и Ca , без добавления HCl и NH_4Cl ошибка из-за соосаждения магния достигает $\sim 13\%$ [1079]. При введении HCl и NH_4Cl , избытка $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и осаждении разбавленным раствором аммиака ошибка уменьшается до $\sim 0,5\%$. Наиболее полное разделение Mg и Ca имеет место при осаждении в следующих условиях [467].

К 150—200 мл раствора, содержащего Mg и Ca прибавляют метиловый оранжевый, 5 мл HCl (уд. вес 1,19) и 50 мл 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Смесь нагревают и к ней медленно при помешивании прибавляют 12%-ный раствор аммиака до щелочной реакции. Спустя час осадок CaC_2O_4 отфильтровывают и промывают 4—5 раз 0,1%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

В большинстве случаев рекомендуется проводить осаждение из кипящих растворов или при 75°C [177]. При осаждении из горячих

растворов образуется кристаллический, легко фильтрующийся осадок, а из холодных растворов — хлопьевидный. По данным Шведова [467], количество магния, захватываемого осадком CaC_2O_4 , увеличивается от 1,6 % при 20° С до 3,5 % при 100° С. Мелкокристаллический осадок, полученный при комнатной температуре, легко отфильтровывается и промывается, хотя и несколько медленнее, чем при осаждении из горячих растворов. При комнатной температуре также можно получить крупнокристаллический осадок, если к слабоуксуснокислому раствору добавлять $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ не струей, а по каплям при перемешивании [1106]. В присутствии больших количеств фосфатов осаждение при комнатной температуре предпочтительнее; в этих условиях осадок CaC_2O_4 не содержит фосфатов. При осаждении из горячих растворов осадок CaC_2O_4 загрязняется фосфатами Mg и Ca и переосаждение оказывается необходимым. При осаждении 24—120 мг Mg ошибка составляет 0—0,5 мг Mg (в присутствии 100 мг Ca) и 0,8—1,4 мг Mg (при 160—190 мг Ca) [1106]. В отсутствие фосфатов лучше осаждать из горячих растворов.

Полное осаждение CaC_2O_4 из кипящих растворов происходит очень быстро. Осаждение из горячего раствора, содержащего ацетаты и CH_3COOH , уже через несколько минут становится количественным, при этом осадок хорошо фильтруется [481, 550а].

К 100 мл кислого анализируемого раствора прибавляют 20 мл 50%-ного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 30 мл 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, кипятят 2 мин., отфильтровывают и промывают осадок. В фильтрате определяют магний [481].

Осадок CaC_2O_4 можно отделять центрифугированием [591, 1199].

Когда кальция значительно больше, чем магния, то необходимо переосаждение. Для более полного отделения Ca от Mg рекомендовалось проводить осаждение CaC_2O_4 в присутствии этанола [173]. Гомогенное осаждение CaC_2O_4 этилоксалатом уменьшает соосаждение магния с осадком [640, 744]. Для разделения малых количеств Mg и Ca осаждение в виде оксалата не годится из-за некоторой растворимости осадка. В этих условиях необходимо применять коллекторы [204].

Об отделении кальция в виде оксалата см. также работы [800, 807, 945, 1027].

Осаждение кальция в виде вольфрамата. По мнению многих авторов [1029, 1226, 1238], которое подтвердилось и в наших экспериментах, осаждение вольфрамата кальция из нейтральных растворов является наиболее точным методом отделения Ca от Mg. Отделение кальция возможно даже в присутствии 20-кратных количеств магния. В фильтрате магний можно определять комплексонометрическими методами, вольфрамат-ион не мешает титрованию магния [1029].

После отделения полуторных окислов часть фильтрата разбавляют водой до 60 мл, прибавляют 4 мл 10%-ного раствора Na_2WO_4 , нейтрализуют аммиаком до pH 8—9, нагревают сначала на слабом огне при непрерывном перемешивании, а затем при 80—90° С до полного осаждения CaWO_4 . Выпарива-

ют раствор до 40 мл, охлаждают холодной водой, через 20 мин. разбавляют водой в мерной колбе до метки. Фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан и в аликвотной части фильтрата определяют магний комплексонометрическим методом [433].

Об отделении кальция в виде вольфрамата см. в [550а, 600, 614, 1029, 1137, 1226].

Осаждение кальция в виде молибдата. Более четкое, чем в оксалатном методе, отделение Са от Mg может быть осуществлено с помощью молибдата. При анализе известняков и доломитов разделение Mg и Са проводится по следующей методике [618].

Слабокислый анализируемый раствор разбавляют до 50 мл и нагревают до 80° С. Вводят 5—10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония и хорошо перемешивают в течение нескольких минут. Добавляют 2 мл аммиачного буферного раствора с рН 10 и кипятят в течение нескольких минут. После охлаждения фильтруют, осадок промывают несколько раз по 10 мл смеси воды и этанола (3:1). В фильтрате определяют магний комплексонометрическим методом с эриохром черным Т.

Об отделении кальция в виде молибдата см. также в [456, 1194].

Осаждение кальция смесью молибдата и вольфрамата более эффективно, чем одним молибдатом или вольфрамом [960, 1137]. Осаждение такой смесью можно проводить и в присутствии фосфатов.

Осаждение кальция салицилгидроксамовой кислотой. Кальций количественно осаждается салицилгидроксамовой кислотой при рН 8,5—10,5 в виде крупнокристаллического осадка, что удобно для фильтрования и промывания [1035]. Магний при этом остается в растворе и может быть определен комплексонометрическим методом с эриохром черным Т; избыток осадителя не мешает титрованию магния.

Анализируемый раствор разбавляют водой до 200 мл, нагревают на водяной бане и при перемешивании вливают в аммиачный раствор салицилгидроксамовой кислоты (3—4-кратный избыток). Добавляют аммиак до рН 10—10,5 и выдерживают на водяной бане в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают через тигель Шотта № 4, промывают горячей водой и в фильтрате определяют магний комплексонометрическим методом с эриохром черным Т. При определении 4,84—9,68 мг Mg относительная ошибка составляет 0,15—0,4%.

Метод применен при анализе кальцитов, доломитов и известняков [1035].

Осаждение кальция в виде сульфита. Предлагалось отделять Са от Mg осаждением при помощи Na_2SO_3 из нейтральных растворов [728]. Однако проверка метода показала, что количественное осаждение кальция в виде сульфита в нейтральных растворах на холоду имеет место только в отсутствие аммонийных солей, которые сильно увеличивают растворимость CaSO_3 [550а]. Влияние их можно устранить добавлением метанола или этанола (оптимальная концентрация этанола 50%), но в этом случае осадок фильтруется с трудом. Для получения надежных результатов при осаждении CaSO_3 для нейтрализации растворов

лучше применять не аммиак, а уротропин, в качестве буферного раствора — моноэтаноламинхлорид.

При осаждении кальция на холоду в отсутствие аммонийных солей образуется крупнокристаллический, легко фильтрующийся осадок, соосаждение магния не наблюдается; при осаждении из горячих растворов осадок захватывает значительные количества магния [125].

Об отделении кальция в виде сульфата см. также в [668, 728].

Осаждение кальция в виде сульфата. Для снижения растворимости CaSO_4 осаждение проводят из метанольного [781, 842], этанольного [87, 982], ацетонового [468] растворов или из смеси метанола и этанола [832, 1175]. В работе [468] приводятся результаты обстоятельного изучения условий выделения CaSO_4 из растворов, содержащих различные органические растворители. Лучше всего CaSO_4 выделяется из водно-ацетонового и водно-этанольного растворов. Проверка с радиоактивным кальцием показала, что при равном содержании Mg и Ca 8—10% последнего остается в растворе (при соотношении спирта к воде 9 : 1), а часть магния (6,3—7,2%) осаждается вместе с CaSO_4 . В водно-ацетоновой среде (соотношение ацетона к воде 2 : 1) содержание магния в CaSO_4 колеблется от 2,6 до 8,6%; в растворе остается от 3,3 до 12,1% Ca. Таким образом, сульфатный метод не имеет преимуществ перед оксалатным, правильные результаты могут получиться лишь вследствие взаимной компенсации ошибок.

Для разделения малых количеств Mg и Ca сульфатный метод не пригоден из-за растворимости CaSO_4 и соосаждения Mg. В этих случаях удовлетворительные результаты дает отделение кальция при осаждении с SrSO_4 из этанольного раствора [838, 994]. Качественное разделение Mg и Ca достигается в следующих условиях: концентрация этанола 38—46%, pH 3,2—4,0, содержание $\text{SrSO}_4 \geq 325$ мг, молярное отношение $[\text{SO}_4^{2-}] : [\text{Sr}^{2+}] = 1,5—1,75$, содержание кальция ≤ 1 мг, магния 2—20 мг. Проверка метода с радиоактивным кальцием показала, что Ca полностью осаждается, если его количество в исходном растворе составляет 0,2—0,8 мг. Для 2—20 мг магния относительная ошибка 0,04—0,2% [838].

Аналогичный метод описан в работах [839, 994].

Осаждение магния щелочью. Отделение магния от кальция с помощью NaOH ненадежно [474]. Хорошее разделение достигается при отделении щелочью в присутствии маннита [783, 946]. С кальцием маннит образует комплексное соединение, поэтому после добавления NaOH к раствору, содержащему Mg и Ca, осаждается только магний в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а кальций остается в растворе. Очень хорошие результаты были получены при отделении 2,35—7,58% магния в известняке и цементе комплексометрическим методом после двукратного осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ щелочью в присутствии маннита; абсолютная ошибка 0,04—0,10% [980]. На четкое отделение магния от кальция осаждением едким натром в присутствии маннита указывается также в работе [783].

Отделение фосфат-иона от магния

Во многих методах определения магния мешают фосфат-ионы, поэтому их предварительно удаляют либо в виде труднорастворимых фосфатов железа или циркония, или же методом ионообменной хроматографии.

Наиболее успешное отделение фосфат-иона может быть осуществлено в виде FePO_4 [39, 599, 733, 830, 930, 1009, 1072, 1155, 1206].

К 50 мл анализируемого раствора прибавляют 2—3 капли HNO_3 (уд. вес 1,4) и нагревают до кипения (для окисления железа). По охлаждении вводят 5 мл 5%-ного раствора FeCl_3 , прибавляют 1*N* раствор NaOH до появления исчезающей мути, 15 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,6 (смесь 500 мл 1*N* раствора NaOH и 1 л 1*N* раствора CH_3COOH), нагревают 15 мин. на водяной бане, охлаждают, разбавляют водой до 100 мл и фильтруют. В фильтрате определяют магний.

Осаждение солями циркония [922, 1009, 1081] является также хорошим, быстрым и простым методом удаления фосфат-иона.

Об отделении фосфат-ионов в виде фосфоромолибдата см. в [833].

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ

Экстракция диэтилдитиокарбаминатов

Это наиболее важный метод отделения мешающих элементов от магния, который позволяет удалять одновременно большое число металлов и поэтому широко применяется [102, 138, 207, 302, 303, 317, 365, 366, 380, 412, 546, 567, 615, 621, 684, 703, 815, 827, 828, 876, 922, 1005, 1009, 1038, 1041, 1061, 1124, 1212]. Экстракция диэтилдитиокарбаминатов — наиболее эффективный метод удаления марганца и следов других металлов, блокирующих индикатор эриохром черный Т при комплекснометрическом определении магния. После отделения примесей этим методом наблюдается очень четкий переход окраски в эквивалентной точке. Ниже приводятся оптимальные значения pH экстракции диэтилдитиокарбаминатов [557a].

Металл	pH	Металл	pH
Cu (II), Ag, Au (III), Zn, Ca, Hg (II), Tl (I), Pb, Bi, Ni, Co	4—11	Te (IV)	4—8,8
In	4—10	Se (IV)	4—6,2
Fe (III)	4—9,8	V (V)	4—5,9
Sb (III)	4—9,5	Sn (IV), As (III)	4—5,8
		Mn (II)	6—9

Из растворов с pH 5—7 в виде диэтилдитиокарбаминатов можно удалять Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Mn, Fe, Co, Ni. В качестве органических растворителей лучше всего применять четырех-

хлористый углерод или хлороформ; предлагались и другие растворители — изоамиловый спирт, эфир, этилацетат, трихлорэтилен.

В раствор с рН 5—7 вводят 20 мл 1%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, встряхивают, прибавляют 20 мл CHCl_3 , вновь встряхивают 2 мин. и отделяют слой CHCl_3 . К водному слою добавляют еще 10 мл раствора диэтилдитиокарбамината и экстрагируют сначала при помощи 20 мл, затем 10 мл CHCl_3 . Экстракцию повторяют до получения бесцветного слоя CHCl_3 . В водном слое определяют магний [1038].

По приведенной методике можно отделять от магния значительные количества мешающих элементов (при отделении небольших количеств их используют меньше диэтилдитиокарбамината и растворителя). Сочетание экстракции диэтилдитиокарбаминатов с осаждением полутвердых окислов уротропином позволяет отделять одновременно все металлы, обычно сопутствующие магнию и мешающие его определению (кроме кальция) [420]. Предложено удалять примеси комбинированной экстракцией оксихинолинов и диэтилдитиокарбаминатов [1041].

Экстракция мешающих элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатов [1087] в некоторых случаях более эффективна, чем в виде диэтилдитиокарбаминатов. Из водно-метанольной среды при рН 7—9 можно даже экстрагировать Cr(III) в виде пирролидиндитиокарбамината (из водных растворов выделение Cr(III) неколличественное). Оптимальные условия создают при соотношении метанола, анализируемого раствора и CHCl_3 , равном 1 : 1 : 1. Однако пирролидиндитиокарбаминат является малодоступным реагентом и поэтому редко применяется в лабораториях.

Экстракция оксихинолинов

Более четкое отделение мешающих элементов, чем при осаждении в виде оксихинолинов, достигается в экстракционном варианте [3, 401, 564, 626, 729, 814, 821, 842, 850, 944, 1081, 1171, 1192]. Систематическое изучение экстракции оксихинолинов металлов провели авторы работы [1164а] (оптимальные значения рН экстракции приведены в табл. 10). Экстракция оксихинолината магния начинается при рН 9,3 [3], оксихинолинаты мешающих элементов обычно экстрагируют при рН от 5 до 7. Из растворов с рН 5—6 (ацетатный буферный раствор) удаляются оксихинолинаты Fe (II), Fe (III), Al, V (V), U (VI), Ce (IV), Th, Zr, Ti (IV), Pb, Bi, Cu (II), Cd, Zn, Ni, Co и некоторых других элементов. При рН 8—9 экстрагируются оксихинолинаты Mn, Ce (III), PЗЭ. После этого в водном растворе вместе с магнием остаются Be, Ca, Sr, Ba и щелочные металлы [729].

При определении магния в алюминиевых сплавах все компоненты сплава отделяют экстракцией оксихинолинов при рН 7—7,5 [3]. При фотометрическом определении магния в почвах оксихинолинаты Al, Cu, Fe, Mn и Ni экстрагируют при рН 7,2

Оптимальные значения pH экстракции оксихинолинов металлов [1164a]

Металл	pH	Металл	pH	Металл	pH
Pd (II)	0—6	In	3—12	Pb	6—10
Mo (VI)	1—6	Bi	3—11	Mn	6,5—11
Zn	1,5—10	Tl (III)	3,5—12	Be	7—10 ^{*1}
Ti	2—10	Zn	4—5	La	7—10
V (V)	2—6	Fe (III)	4—10	Ag	8—9 ^{*2}
U (VI)	2—10	Co	4—11	Mg	>9
Cu (II)	2,5—13	Ni	4—10	Ca	>10,5 ^{*3}
W (VI)	2,5—3,5	Sc	4,5—10	Ba	11
Ga	2,5—13	Al	4,5—12	Sr	>12
Th	3—10	Cd	5,5—10		

^{*1} Экстракция неполная (на 85%). ^{*2} Экстракция неполная (на ~90%). ^{*3} Экстракция только на 30%.

[842]. Рэйли [1081] удалял оксихинолинаты Cu, Zn, Cd, Hg²⁺, Al, Ga, In, Tl, Sn (II), Pb, Ti, Th, Zr, Bi, Mo (VI), U (VI), Fe (III), Co, Ni непрерывной экстракцией из растворов с pH 5; Be, PЗЭ, Cr и Mn не экстрагируются.

Магний в виде оксихинолината можно отделить от щелочных металлов, которые в больших количествах мешают определению магния атомно-абсорбционным методом [939, 1192].

10 мл кислого раствора магния (3—40 мг Mg) переносят в делительную воронку. Добавляют 20 мл насыщенного раствора NaCl, 1 мл раствора тартрата натрия и хорошо перемешивают; затем добавляют 5 мл 5%-ного раствора 8-оксихинолина в этаноле, аммиаком доводят pH до >11, разбавляют водой до 40 мл, прибавляют 10 мл метилизобутилкетона и энергично встряхивают в течение 3 мин. Водный слой спускают и отбрасывают, в органическом слое определяют магний атомно-абсорбционным методом.

Раствор тартрата готовят следующим образом. Растворяют 25 г реагента в воде, разбавляют до 100 мл, доводят pH до 11 и удаляют из него примеси магния встряхиванием с 5%-ным раствором оксихинолина в метилизобутилкетоне [1192].

Введение NaCl предотвращает образование эмульсии, кроме того при этом увеличивается процент экстракции магния. Тартраты, вводимые для устранения гидролиза при высоких значениях pH, не влияют на экстракцию магния, когда присутствуют в малых количествах; но в больших концентрациях мешают.

Об экстракции оксихинолината магния см. также в [985, 1171].

Экстракция оксихинальдинатов

Магний в виде оксихинальдината отделяют от кремния и щелочных металлов, мешающих определению его атомно-абсорбционной методом [1192]. Экстракцию проводят по методике для экстрагирования оксихинолината магния (см. выше), используя 5 мл 5%-ного этанольного раствора 8-оксихинальдина и 5 мл насыщенного раствора NaCl (в отличие от оксихинолинового метода, где используется больше NaCl). Большие количества NaCl мешают экстракции, поэтому надо вводить минимальные количества NaCl для предотвращения эмульгирования. Большие количества тартратов снижают эффективность экстракции, поэтому их вводят лишь в небольших количествах для устранения гидролиза. Экстракцию проводят при $\text{pH} > 11$, наиболее эффективный растворитель — метилизобутилкетон, оптимальное количество оксихинальдина > 200 мг. Экстракции оксихинальдината магния не мешают 0,31 мг Cr, 0,45 мг Fe, 0,5 мг Cu, Ca, Pb, Mn, Ni, 0,65 мг Sn, 10 мг Al [1192].

Экстракция комплексов с купфероном и нитрозофенилгидроксиламином

Многие металлы можно отделить от магния экстракцией их купферонатов хлороформом из кислых или слабокислых растворов. Систематическое изучение экстракции купферонатов проведено авторами работы [1165] (оптимальные значения pH экстракции

Таблица 11

Оптимальные значения pH экстракции купферонатов [1165]

Металл	pH	Процент экстракции	Металл	pH	Процент экстракции
Fe	0—5	100 *	Th	2,5—9	100
Ti	0—4,5	100 *	In	2,8—8,5	100
Zr	0—3	100 *	Pb	3—9	100
V (V)	0—3	100	Sc	3—12	92—94
Nb	0—9	98	Al	3,5—9	100
Mo (VI)	0—2	100	Be	3,8—8,7	100
W (VI)	0—2	20	Y	4—9	80
Pd (II)	0—12	100	La	4—9	90
Cu (II)	1—9	100	Mn	4,5—9	16
Sb (III)	1—11	100	Co	5—12	100
Hg (II)	1—5	97	Ni	6—12	15—50
Bi	1,5—12	100	Zn	8,5—10,5	75
Tl (III)	2—9	50			

* При больших pH экстракция неполная из-за гидролиза.

купферонатов приведены в табл. 11). U (VI) при $\text{pH} < 3$ не экстрагируется, при больших значениях pH образуется эмульсия и отделение становится невозможным. Купферонаты Ag и Cd малорастворимы в CHCl_3 , поэтому большие количества их экстрагировать затруднительно, а малые количества экстрагируются из нейтральных растворов. Mg, Ca, Sr и Ba не экстрагируются в виде купферонатов в пределах pH 0—12. Метод отделения Fe, Al и других металлов использован при определении магния в шлаках [624].

Недостаток купферона — продукты его разложения после подщелачивания водной фазы окрашиваются в желтый цвет, что затрудняет комплексометрическое титрование магния или даже делает его невозможным [815]. Вместо купферона лучше применять свежеприготовленный хлороформный раствор нитрозофенилгидроксиламина.

К 50 мл анализируемого раствора добавляют 20 мл свежеприготовленного раствора нитрозофенилгидроксиламина в CHCl_3 и встряхивают 1 мин. После разделения фаз экстракт выливают и еще 1 или 2 раза встряхивают в течение 15 сек. с 10 мл CHCl_3 . В водном растворе определяют магний [815].

Для приготовления нитрозофенилгидроксиламина к 40 мл отфильтрованного 5%-ного раствора купферона добавляют 10 мл HCl (1 : 1), 40 мл CHCl_3 и встряхивают 15 мин.

Экстракция хлоридных комплексов

Этот метод используется в основном для отделения железа. Хлоридный комплекс железа экстрагируют диэтиловым эфиром [110, 447, 684, 882, 890, 985, 1046, 1238, 1285], метилизобутилкетонном [63, 412, 745, 1288], изопропиловым эфиром [1056] или амил-ацетатом [1252] из 6—7*N* HCl . Железо окисляют предварительно до трехвалентного состояния. Во многих случаях количественное отделение железа не требуется, удаляют лишь основную его массу, а оставшиеся следы маскируют при помощи KCN и триэтианоламина. Метод отделения железа в виде хлоридного комплекса использован при анализе чугуна [63, 110, 447, 1056, 1239, 1252, 1288], цемента [307] и других материалов.

Экстракцию в виде хлоридных комплексов применяют и при отделении некоторых других элементов. Например, при определении магния в AsCl_3 мышьяк экстрагируют бензолом из солянокислых растворов [209].

Прочие методы отделения экстракцией

В табл. 12 приведены некоторые более редко применяемые методы отделения мешающих элементов экстракцией.

Об экстракции магния дигексильным эфиром фенилсульфонил-амидофосфорной кислоты см. в [468a].

Прочие методы отделения экстракцией

Реагент	Экстрагируемые элементы	Экстрагент	Примечание	Литература
Перфтормасляная кислота	Be, Al, PЗЭ, Cr, Mo, Fe, U, Th	Этиловый эфир	pH 3—4	[508]
Ацетилацетон	Be, Ce, V (V), Cr, W (VI), La		Отделение La неполное	[495, 737, 952, 1081]
Трибутилфосфат	U (VI)	CHCl ₃	Экстракция из 4N HNO ₃	[252, 393, 518, 919, 1037, 1046]
Молибдат аммония	PO ₄ ³⁻	Смесь <i>n</i> -бутанола и CHCl ₃ (1:1)	Экстракция из 0,6 N HCl	[219, 629, 930, 1256]
α -Нитрозо- β -нафтол	Fe	CHCl ₃	Используют 15—20 мл 7,7%-ного раствора реагента	[29, 31]
Роданиды	Fe	Изоамиловый спирт		[1225]
Диантипирилметан	Fe	1,2-Дихлорэтан	Экстракция из 1,2N HCl	[469]
Ксантогенаты	Fe	CHCl ₃ или CCl ₄	Метод неэффективен	[307]
Натриевая соль диэтилдитиофосфорной кислоты	Pb	CHCl ₃		[1234]
KJ	Bi	Метилизобутилкетон	Экстракция из растворов с кислотностью 0,8—3 N	[850]
Дитизон	Cu, Ag, Hg,	CHCl ₃ или CCl ₄	Экстракция из кислых растворов	[936]
Пиридин и роданид	Cu, Zn, Mn, Fe, Ni	CHCl ₃	Экстракция из растворов с pH ~ 6,5	[11—13]

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Отделение магния от сопутствующих элементов методом ионообменной хроматографии

Из хроматографических методов отделения наиболее важны методы ионообменной хроматографии как на катионитах, так и на анионитах. Отделение на катионитах основано на регулировании кислотности раствора и на различии в прочности комплексов магния и сопутствующих элементов. При разделении на анионитах используется различие в прочности комплексов.

Ионообменные методы разделения на катионитах при регулировании кислотности

Разделяемые металлы	Катионит	Элюент для		Литература
		магния	других элементов	
Mg, Li	СБС в H ⁺ -форме	0,65N HCl	Li — 0,25 N HCl ;	[234] [383, 384]
	Фосфорнокислый катионит РФ	Кислота	Li не сорбируется	
Mg, K	Биорад AG 50 W-X8	2N HCl	K — 0,6 N HNO ₃	[1181]
Mg, Cs	Биорад AG50-WX8	2N HCl	Cs — 0,5 N HNO ₃	[1181]
Mg, Na, K	Дауэкс-50 в H ⁺ -форме	1N HCl	Na и K — 0,7 N HCl	[1191]
	Амберлит IR-120C	3N HCl	Na и K — 0,2 N HCl	[400]
Mg, Na, Ca	Амберлит IR-4B, обработанный монохлоруксусной кислотой	0,5 N HCl	Ca — 0,5 N HCl	[390, 391]
Mg, Li, Na	КУ-2	1 N HCl	Li и Na — 0,05 N HCl	[92]
Mg, Li, Na, K, Rb, Cs	КУ-2	0,5 N HCl	Li и Na — 0,025 N HCl, K — 0,05 N HCl, Rb — 0,08 N HCl, Cs — 0,1 N HCl	[375]
Mg, Na, K, Ca, Sr	Амберлит GG-120	1N HCl	Na и K — 0,5 N HCl, Ca и Sr — 1 N HCl	[570]
Mg, Na, K, Ca, Sr, Ba	Дауэкс-50WX8	Формиатный буферный раствор с pH 4	Na и K — 0,1 N раствор HCOONH ₂ ; Ca, Sr и Ba остаются на колонке	[1225]
Mg, Ca	Дауэкс-50 в H ⁺ -форме	1,05 ± 0,02N HCl		[596]
	Дауэкс-50X12 в NH ₄ ⁺ -форме	1 M раствор CH ₃ COONH ₄	Ca — 1,5 M раствор CH ₃ COONH ₄	[150]
	Дауэкс-50X4	Смесь, 6,4 N по HClO ₄ и 2,6 N по HCl	Ca — 5 N HCl	[986]
	Зеролит-225 в Na ⁺ -форме	1M раствор CH ₃ COONH ₄	Ca — 1M раствор лактата аммония	[590]
	Биорад AG50W-8	3N HCl в 60%-ном этаноле	Ca — 3N HCl	[1184]
Mg, Ca, Sr	Дауэкс-50X10 в NH ₄ ⁺ -форме	3%-ный раствор (NH ₄) ₂ SO ₄ с pH 8,5—9,0	Ca — 3,4%-ный раствор (NH ₄) ₂ SO ₄	[620]

Таблица 13 (продолжение)

Разделяемые металлы	Катионит	Элюент для		Литература
		магния	других элементов	
Mg, Ca Sr, Ba	Ионообменные кристаллы молибдата циркония	0,14 M раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в смеси метанола (60%) и воды	Ca — смесь, 0,2 M по NH_4NO_3 и 0,005 N по HNO_3 , Sr — 1 M раствор NH_4NO_3	[597]
	Дауэкс-50X8	0,7 N HCl	Ca — 0,8 N HCl с добавкой 80% метанола, Sr — 1,2 N HCl, Ba — 1,6 N HCl	[403]
		Формиатный буферный раствор с pH 3,5	Ca и Sr — формиатные буферные растворы с pH 4,9 и 6,0 соответственно, Ba — 1,5 M раствор формиата аммония	[404]
Mg, Sr, Ba	Дауэкс-50 WX8 в NH_4^+ -форме	Смесь, 0,6 M по гликоляту NH_4^+ и 0,2 M по NaCl	Sr и Ba остаются на колонке, для Ca тот же элюент, что и для Mg	[1133]
	Амберлит GG-120	0,8 N HCl	Sr — 0,9 N HCl, Ba 4 N HCl	[948]
Mg, Ca, Mn	КУ-2	0,25 M раствор глицина с pH 10,7	Mn — 0,25 M раствор глицина с pH 9,2, Ca — 2 N HCl	[131]
Mg, Al	Дауэкс-50X8	0,7 N HCl	Al — 1 N HCl	[402]
Mg, Sn	Зеролит-225 в H^+ -форме	2 N HCl	Sn — 0,5 N HCl	[589]
Mg, Ti	Биорад AG-50W X8	800 мл 1 N H_2SO_4 , содержащей 1% H_2O_2	Ti — 300 мл того же элюента	[1178]
Mg, Zr	Дауэкс-50X8 в H^+ -форме	Раствор NH_4Cl		[395]
Mg, Mo	Зеролит-225 в H^+ -форме	2 N HCl	Mo — 0,5 N HCl	[587]
Mg, Mn	Биорад AG50WX8	2 N HCl	Mn — 0,75 N HCl в 90%-ном ацетоне	[1180]
	Амберлит GG400	Смесь, 0,1% по Na_2S и 2% по $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Mn — 1 N HCl	[512]

Разделяемые металлы	Катионит	Элюент для		Литература
		магния	других элементов	
Mg, Fe	КУ-2 в Na ⁺ -форме	1 M раствор NaNO ₃	Fe — 8 N HCl	[74]
	Саркозиновая смола	Смесь, 0,05 M по KHSO ₄ и 0,025 M по K ₂ SO ₄ , pH 1,9—2,1	Fe — 2N H ₂ SO ₄	[790]
Mg, Fe, PO ₄ ³⁻	Леватит S100 в H ⁺ -форме	1 N HCl	Fe проходит в фильтрат при пропускании раствора, 0,1 N по HCl	[776]
Mg, U	Биорад AG-50WX8	2 N HCl	U — 1 N H ₂ SO ₄	[1179]

Методы разделения на катионитах при регулировании кислотности

Методы разделения при регулировании кислотности раствора можно применять для отделения магния почти от всех металлов и особенно от щелочных и щелочноземельных, так как в этом случае неприменимы методы, основанные на комплексообразовании (см. табл. 13). Для успешного разделения необходимо строгое соблюдение рекомендуемых в методиках условий (кислотности, количества элюента, размеров колонки и скорости элюирования). В некоторых случаях введение органического растворителя повышает сорбцию магния катионитом [158]. О разделении Mg, Ca, Sr и Ba на микрокристаллической целлюлозе см. в [714].

Методы, основанные на различной прочности комплексов

Магний со многими комплексообразующими агентами образует непрочные комплексы, поэтому можно подобрать такие условия, при которых эти комплексы совсем не образуются. Тогда при пропускании анализируемого раствора через катионит магний сорбируется. Сопутствующие магнию металлы (за исключением щелочных и щелочноземельных металлов) образуют в этих условиях комплексы и проходят через колонку с катионитом. Затем магний можно десорбировать соответствующим элюентом. Характеристика методов, основанных на комплексообразовании, приведена в табл. 14. Наиболее важные из них рассматриваются ниже подробно.

Методы, основанные на различной прочности комплексонов

Наиболее перспективны методы с использованием в качестве комплексообразующего агента комплексона III. Магний образует комплексоноват только в щелочной среде. При пропускании анализиру-

Ионообменные методы разделения на катионитах, основанные на комплексообразовании

Комплексообразующий агент	Разделяемые катионы	Катионит	pH пропускаемого раствора	Элюент для магния	Литература	
Комплексон III	Mg, Ca, Fe, Al, Mn, Zn, Cu	Дауэкс-50WX8	3,6	4N HCl	[622]	
	Mg и основные компоненты силикатных руд	Цеокарб-225 в NH ₄ ⁺ -форме	4,5	440 мл 0,5 M раствора NH ₄ Cl	[494]	
	Mg, Ca, Fe	KY-2	4—4,5	HCl (1 : 4)	[328]	
	Mg, Fe	Вофатит KP	6,0—6,5	HCl (2 : 3)	[829]	
	Mg, Fe, Al	Катионит в H ⁺ -форме	5—6		[90]	
	Mg, Ni	Катионит в NH ₄ ⁺ -форме	5—6		[90]	
Комплексон III и лимонная кислота	Mg, Sr	Дауэкс-50X16 или KY-2X15	6	0,1 M раствор комплексона III, к которому добавлен фосфат или фталат до pH 5,4	[343]	
	Mg, Fe, Al	Вофатит KPS-200 в Na ⁺ -форме	4	Раствор комплексона III с pH 11	[711]	
	Mg, Ti	KY-2 или вофатит KPS-200 в H ⁺ -форме	5	0,05 M раствор комплексона III с pH 10	[18]	
	Mg, Mn	Амберлит IR-120 в Na ⁺ -форме	5,5	1,2N HCl	[828]	
	Цитраты	Mg, Ca, Mn, Al, Fe	Дауэкс-50 в K ⁺ -форме	7,0	0,025 M раствор цитрата аммония с pH 7,5	[1214]
		Mg, Ca, Al, Fe	СБС в NH ₄ ⁺ -форме	8	HCl (1 : 4)	[105]
Mg, Fe, Al		Вофатит P		HCl (1 : 4)	[429, 447]	
Оксалаты	Mg, Zn, Al, Ga	Дауэкс-50WX2			[1062]	
	Mg, Zr, Hf, Ti, Fe, Al	СБС в H ⁺ -форме		5—7%-ный раствор HCl	[117]	
	Mg, Fe, PO ₄ ³⁻	Амберлит IR-112	2—5	4N HCl	[1114]	

Таблица 14 (окончание)

Комплексообразующий агент	Разделяемые катионы	Катионит	pH пропускаемого раствора	Элюент для магния	Литература
ЭГТА*	Mg, Ca	Амберлит IR-120	8,0±0,1	0,05M раствор комплексона III с pH 9,5	[1048]
	Mg, Ca, другие металлы	Дауэкс-50X8 или амберлит IRC-50	6,5—7,3	2—3 M HCl	[937]
Малаты	Mg, Be	Биорад AG-50WX8	7	0,1 M раствор малата с pH 7	[1183]
Ацетилацетонаты	Mg, Ca	Биорад AG-50WX8	7	0,2 M раствор ацетилацетоната аммония с pH 9	[1183]
Малонаты	Mg, Al, Fe, Ti, Mn, щелочноземельные металлы	Дауэкс-50X8 или биорад AG-50X8	7	0,5 M раствор малоната аммония	[1182]
	Mg, Be, Ca, Sr, Ba	Биорад AG-50X8		То же	[1185]
Лактаты	Mg, Ca, Sr, Ba	Дауэкс-50WX8		1 M раствор лактата аммония	[1044]
Фториды	Mg, Al	Дауэкс-50WX8		4N HNO ₃	[644]
Тион	Mg, Fe, Al, Ti, Sn, Sb	СВС в NH ₄ ⁺ -форме	8		[91]
Сульфосалициловая кислота	Mg, Fe	KV-2 в Na ⁺ -форме		1 M раствор NaNO ₃	[74]
Тартраты	Mg, Fe		3	20%-ный раствор NH ₄ Cl	[1141]
Тиосульфаты	Mg, Cu	Катионит в Na ⁺ -форме		4N HCl	[335]

* Этиленгликоль-бис-(β-аминоэтиловый эфир)-N,N',N'-тетрауксусная кислота.

емого раствора (pH 4—6), содержащего комплексон III, через катионит в NH₄⁺, Na⁺- или H⁺-форме магний сорбируется, сопутствующие металлы (Fe, Al, Ti, Mn, Zn, Cu, Ni и др.) проходят в фильтрат. Колонку затем промывают раствором комплексона III с pH 4—5 и в заключение — водой. Магний элюируют 3—5 N соляной кислотой.

Анализируемый раствор разбавляют водой до концентрации отделяемых ионов ≤ 1,25 мг/мл. Прибавляют 60 мл 0,1 M раствора комплексона III на каждые 100 мл анализируемого раствора, устанавливают pH 3,6 и пропускают через колонку (диаметр 1 см, высота 10 см) с катионитом дауэкс-50×8 со скоростью 2,5 мл/мин. Колонку промывают раствором комплексона III с

pH 3,6, затем 5 мл воды. Магний элюируют при помощи 4*N* HCl. Точные и хорошо воспроизводимые результаты получены в присутствии 100—500-кратного избытка Fe, Al, Mn, Zn и Cu. Кальций сорбируется катионитом вместе с магнием [619].

Магний можно десорбировать не только кислотой, но и точно измеренным объемом раствора комплексона III (50%-ный избыток по отношению к количеству Mg и Ca), к которому добавлен буферный раствор с pH 11; после промывания колонки водой в элюате определяют магний [711].

Разделение из цитратных растворов. Пропусканием раствора с pH 7, содержащего цитрат аммония, через колонку с катионитом дауэкс-50 в K⁺-форме можно отделить магний от Fe и Al [1214]. При этом Ca и Mn частично, а Mg полностью сорбируются катионитом. После промывания колонки водой Mg полностью десорбируется 100 мл 0,025 *M* раствора цитрата аммония с pH 7,5 и таким образом отделяется от кальция.

На катионите вофатит удовлетворительное отделение магния от Fe и Al не достигается [429, 447].

Разделение на анионитах

Разделение на анионитах основано на образовании сопутствующими металлами прочных комплексов с различными комплексообразующими агентами. Эти комплексы сорбируются анионитом, а магний, не образующий комплексов, проходит в фильтрат. В табл. 15 дана краткая характеристика этих методов.

Наибольшее значение имеют методы, основанные на образовании хлоридных комплексов. обстоятельное исследование сорбции хлоридных комплексов на анионитах выполнено Краусом и Нельсоном [202]. По их данным, на анионите дауэкс-1 сильно сорбируются хлоридные комплексы Cu (I), Ag (I), Au (III), Zn, Cd, Hg (II), Ga, Tl (III), Ge (IV), Zr, Sn (II), Hf, V (V), Sb (III), Sb (V), Bi, Pa (V), Mo (VI), W (VI), Te (IV), Po (IV), U (IV), U (VI), Tc (VII), Re (VII), Fe (III), Co (II), Ru (IV), Rh (IV), Os (III), Pd (II), Ir (IV), Pt (IV). Слабо сорбируются Cu (II), Sc, In, Ti (III), Ti (IV), Pb (II), V (IV), As (III), As (V), Nb (V), Ta (V), Cr (III), Se (IV), Mn (II), Fe (II), Rh (III), Ir (III). Не сорбируются щелочные и щелочноземельные металлы, Be, Mg, Al, Y, PЗЭ, Tl (I), Ac, Th и Ni.

Об отделении магния от щелочноземельных металлов с помощью смешанных элюентов см. в [212, 213, 715].

Отделение фосфат-ионов от магния. Фосфат-ионы, мешающие определению магния многими методами, можно отделить на катионитах и анионитах, причем на последних проще. Анализируемый раствор после установления pH 3—4 пропускают через колонку с амберлитом IR-4B в Cl⁻-форме со скоростью 2—3 мл/мин, промывают колонку дважды водой (по 50 мл) и в элюате определяют магний [1166]. Описано использование для этой цели анионитов дуолит А-4 [820] и церолит FF [219].

При разделении на катионитах анализируемый раствор пропу-

Методы разделения на анионитах

Анионит	Разделяемые металлы	Краткая характеристика метода	Литература
Дауэкс-50 в Cl ⁻ -форме	Mg, Fe, Zr, Cu, Mo, Ti, V	Пропусканием раствора, 9N по HCl, через колонку отделяют Mg от Fe, Zr, Cu, и Mo; после доведения кислотности до 11 N повторно пропускают элюат через колонку и отделяют Mg от Ti; снижают кислотность до 0,6 N, пропускают элюат через катионит и отделяют Mg от V(IV)	[959]
Амбрелит GG-400 в Cl ⁻ -форме	Mg, Ca, Al, Mn, Ni, U, Fe и другие металлы	Из 9 N HCl сорбируют Fe, U и некоторые другие металлы; Mg, Ca, Al, Mn и Ni проходят в фильтрат; затем отделяют экстрагированием оксихинолинов Al и Ni при pH ~ 5, Mn при pH 8	[814]
Амбрелит GG-400 в Cl ⁻ -форме	Mg, Co, Cu, Zn, Mn	Анализируемый раствор, 8N по HCl, пропускают через колонку; затем Mg десорбируют 8N HCl, остальные металлы остаются на колонке	[571]
ЭДЭ-10П в Cl ⁻ -форме	Mg, Zn	Раствор, 2 N по HCl, пропускают через колонку; Zn сорбируется, Mg вымывают 100 мл 2 N HCl со скоростью 2 мл/мин.	[76, 34]
АН-2Ф в Cl ⁻ -форме	Mg, Pb	Раствор, 2 N по HCl, пропускают через колонку; Pb остается на колонке, Mg проходит в фильтрат	[200]
Дауэкс-1-X10 в Cl ⁻ -форме	Mg, Fe, Ti, Mn	Mg элюируют 80 мл 10 N HCl, Fe, Ti и Mn остаются на колонке	[902]
АВ-17 в Cl ⁻ -форме	Mg, Fe	Раствор, 7 N по HCl, пропускают через колонку, Fe остается на колонке, Mg проходит в фильтрат	[200]
ЭДЭ-10П в Cl ⁻ -форме	Mg и компоненты полиметаллических сульфидных руд	Из 10 N HCl: в фильтрат проходят Mg, Al, Ca и Ni, затем на КУ-2 отделяют Mg от Al, Ni и Ca	[471]
Дауэкс-2X8 в Cl ⁻ -форме	Mg, анионы	Анионы поглощаются анионитом, Mg проходит в фильтрат	[1036]

Анионит	Разделяемые металлы	Краткая характеристика метода	Литература
Леватит М-2 в Cl ⁻ -форме	Mg, цитраты	То же	[1217]
Дауэкс-2 в цитратной форме	Mg, Fe, Al Cu, V (IV)	Анализируемый раствор хлоридов пропускают через колонку и промывают 250 мл воды; Mg проходит в фильтрат, остальные катионы остаются на колонке	[1405]
Леватит MN в оксалатной форме	Mg, Ca	Раствор пропускают через колонку, промывают 100 мл 0,02%-ного раствора (NH ₄) ₂ ·C ₂ O ₄ со скоростью 1,4 мл/мин; Ca сорбируется, а Mg проходит в фильтрат	[1278]
Дауэкс-1 в форме 2,6-пиридинкарбоксилата	Mg, Ca	Mg и Ca десорбируют 2·10 ⁻³ и 0,1 M растворами 2,6-пиридинкарбоксилата аммония соответственно	[539a]
AG-1X8 в малонатной форме	Mg, Al, Fe, Ti	Mg вымывают 0,2 M раствором малоната аммония с pH 4, содержащим 0,1 M NH ₄ Cl	[1182]

скают через колонку с катионитом, например амберлитом IR-120 в H⁺-форме. Колонку промывают 0,01N HCl и вымывают магний 100 мл 4N HCl [935]. Аналогичный метод описан в [855]. О хроматографическом отделении фосфат-ионов от магния см. также в [579, 728, 756, 776, 820, 930].

Разделение методами распределительной и осадочной хроматографии

Для отделения магния от других металлов, главным образом от щелочных и щелочноземельных, можно применять распределительную хроматографию на бумаге (табл. 16). Реже используется тонкослойная хроматография на целлюлозе [702, 718] и колоночная распределительная хроматография [498]. О применении электрофореза на бумаге для разделения Mg, Li, Na, K и Rb см. в [441]. Об электрохроматографическом отделении магния от других металлов на бумаге, пропитанной вольфраматом титана, см. в [1064].

Методы осадочной хроматографии для разделений с целью определения магния используются редко. В работе [74a] описано отделение магния от Fe, Mn и Zn на анионите АВ-17 в OH⁻форме.

Отделение магния от других металлов методом хроматографии на бумаге

Разделяемые металлы и их R_f	Состав подвижной фазы	Продолжительность хроматографии, часы	Литература
Mg 0,09; Li 0,17; Na 0,14; K 0,19; Rb 0,26; Cs 0,40; NH_4^+ 0,25; Ca 0,08; Sr 0,80; Ba 0,07* ¹	В одномерной хроматографии этанол + вода (87 : 13) В двумерной хроматографии этанол + вода (87 : 13).	18	[448]
Mg, Na, K и Ca	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, насыщенный водой	11	
Mg, Na, K и Ca	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + CH_3COOH (4 : 1)	16	[702]
Mg, Na, K и Ca	Пиридин + этанол + 1,5 M CH_3COOH (40 : 40 : 20)	13	[306]
Mg, Na, K и Ca	Метанол + этанол (4 : 1)	7—9	[1239]
Mg, Na, K и Ca	Этанол	12—20	[1224]
Mg 0,45; Li 0,58; Na 0,26; K 0,10; Rb 0,10; Ca 0,32; Sr 0,17; Ba 0,03	Этанол		[947]
Mg 0,79; Na 0,40; K 0,23; Ca 0,60	Метанол + 5 N HCl		[973]
Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Ba	CH_3COOH (0,1—3 M)* ²		[608]
Mg 0,73; Ca 0,50; Sr 0,26; Ba 0,12	Этанол + вода (80 : 20) и 2 г $\text{LiCl}/100$ мл	3	[377]
Mg 0,93; Ca 0,82; Sr 0,56; Ba 0,23	Этанол + вода + пропионовая кислота + аммиак (уд. вес 0,9) (100 : 10 : 5)	6—7	[969]
Mg, Ca, Sr и Ba	Этанол + вода (80 : 15; 90 : 10 или 95 : 5)		[376]
Mg, Ca, Sr и Ba	1-Бутанол + ацетон + глицерин (20 : 18 : 5)		[847]
Mg, Ca, Sr, Ba	Метанол + изопропанол + HCOOH + вода + HCOONH_4		[1043]
Mg, Be, Ca, Sr, Ba	Этилцеллозольв + вода + HCl (70 : 20 : 10) или ацетон + вода + HCl (70 : 20 : 10)	18	[916]
Mg, Ti	HCOOH + HCl + ацетон (3 : 5 : 2)		[1063]
Mg, Be	Бензоилацетон + н. бутанол		[677]
Mg, Cu, Ag, Au (III), Zn, Cd, Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Al, Ce (III), Ce (IV), Tl, Sn (IV), Pb, Sb (III), Bi, V (V), Cr (III), U (VI), Fe (III), Pt (IV)	Раствор, 0,1 M по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,1 M по аммиаку, pH 9,25		[4139]

*¹ Значения R_f даны для двумерной хроматографии при использовании в качестве растворителя $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, насыщенного водой.*² Хроматография с обращенными фазами на бумаге, пропитанной ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой.

ОТДЕЛЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

Электролизом на ртутном катоде от магния отделяются Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Pb, Bi, Hg, Tl, In, Ga, Ge, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Re. Не отделяются Al, Ti, Zr, V, U, Th, Be, Nb, Ta, W, P, As, Se, Y, PЗЭ, щелочные и щелочноземельные металлы. Марганец отделяется неполностью, хром выделяется медленно; небольшая часть железа остается в электролите.

Электролиз лучше всего проводить из сернокислых растворов. Оптимальные условия: 0,1—0,2 N H₂SO₄; 20—30 мл ртути, сила тока 4—15 а, напряжение 4—12 в, продолжительность электролиза 40—60 мин., температура при электролизе ~40° С (при температурах выше 40—50° С электролиз замедляется). Для охлаждения электролита электролизер снабжают водяной рубашкой или спиральным холодильником. Механическое перемешивание стеклянной мешалкой, приводимой во вращение от мотора, способствует быстрому выделению металлов. Отделение электролизом на ртутном катоде применяют в основном при определении магния в чугунах и сталях [145, 238, 261, 307, 890, 897, 1006, 1142, 1143, 1238].

Преимущество этого метода — одновременное удаление многих элементов, недостаток его — токсичность применяемой ртути. Поэтому по возможности следует стремиться заменить этот метод другими.

ОТДЕЛЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

При определении магния в металлическом хrome последний удаляют дистилляцией в виде хлористого хромилла в присутствии HCl после растворения образца в HClO₄ [624]. Аналогичный метод применяют при анализе хромитов и хроммагнетитовых огнеупоров [143]. Германий также можно удалять дистилляцией в виде хлорида [262].

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Осаждение в виде фосфата

Фосфатный метод — широко применяющийся гравиметрический метод определения магния — основан на осаждении с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в присутствии NH_4Cl и NH_4OH двойного фосфата магния и аммония $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обычно осадок прокаливают до пирофосфата, но его можно также взвешивать после высушивания фосфата магния и аммония или определять магнием алкалиметрическим титрованием. Ниже приведена растворимость MgNH_4PO_4 при 25°C [405, 406]:

Растворитель	Растворимость, г/л	Растворитель	Растворимость, г/л
H_2O	0,0987	0,1 N NH_4OH	0,0086
0,1 N NH_4Cl	0,1813	1 N NH_4OH	0,0074
1 N NH_4Cl	0,3452	5 N NH_4OH	0,0090

Получить осадок фосфата магния и аммония точного состава очень трудно. Осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ может образоваться лишь в отсутствие посторонних металлов при добавлении точно рассчитанного количества осадителя. Однако на практике эти условия не соблюдаются. Поэтому, кроме $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, могут образоваться также $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и другие соединения, а в присутствии щелочных металлов — MgNaPO_4 , MgKPO_4 и др. Повторное осаждение позволяет получить осадок точно определенного состава.

Оптимальные условия осаждения магния следующие: растворы должны содержать достаточно большие количества аммонийных солей, аммиак надо вводить до щелочной реакции и еще 10 мл избытка на каждые 100 мл раствора (избыток осадителя должен со-

ставлять 1 г на 100 мл раствора). Предлагалось осаждать фосфат магния из холодных [87, 177, 904, 989, 990, 1118 и др.] и горячих [732, 769, 997, 998, 1117, 1118 и др.] растворов. Учитывая сравнительно высокую растворимость фосфата магния и аммония в воде, лучше проводить осаждение из холодных растворов.

Осадки перед фильтрованием следует выдержать в течение 12 час.; такие осадки менее растворимы, чем через 2—3 часа после осаждения. Многие исследователи [183, 525, 573, 670, 970, 1173, 1174, 1203] пытались сократить время созревания осадка длительным перемешиванием растворов после осаждения. Так, при взбалтывании растворов уже через 10 мин. количественно выделяется хорошо фильтрующийся осадок фосфата магния и аммония. Конкин [183] предлагает перемешивать раствор с осадком на магнитной мешалке в течение 15 мин., затем стеклянной палочкой 12—15 мин. и отфильтровывать осадок с помощью вакуумного насоса через фильтр с синей лентой, содержащий бумажную массу. Для ускорения выделения осадка предлагалось воздействовать ультразвуком на маточный раствор с осадком [72], в этом случае в течение 5 мин. происходит полное выделение осадка.

Из приведенных выше данных о растворимости фосфата магния и аммония в воде, в растворах NH_4Cl и NH_4OH видно, что осадки лучше всего промывать 1*N* NH_4OH . Обычно используют 0,75—2 *N* растворы. Некоторые авторы предлагали промывать осадок насыщенным раствором фосфата магния и аммония [70, 920], но это не нашло применения в аналитических лабораториях. После высушивания осадок прокалывают обычно до пирофосфата при 1000—1100° С. Иногда рекомендуют прокалывать осадки при меньших температурах, например при 800—900° С [643], однако такие низкие температуры не могут гарантировать получение надежных результатов. Предлагалось отфильтровывать осадок фосфата магния и аммония через стеклянный фильтр и на нем же прокалывать до $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 570—590° С [164], но это практически трудно выполнимо.

С целью сокращения продолжительности анализа прокалывание до пирофосфата можно заменить высушиванием фосфата [655, 672, 819, 892, 943, 954, 1084, 1257, 1277]. Осадок фосфата магния и аммония фильтруют через тигель Шотта № 4, промывают последовательно разбавленным раствором аммиака, этанолом, эфиром и сушат сухим воздухом.

Общепринятый способ определения магния гравиметрическим фосфатным методом заключается в следующем [87].

После отделения мешающих элементов анализируемый раствор бывает обычно аммиачным и содержит достаточные количества аммонийных солей. Такой раствор слегка подкисляют соляной кислотой и прибавляют 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в избытке, который должен составлять 1 г на каждые 100 мл раствора. Хорошо перемешивают, медленно прибавляют аммиак до щелочной реакции и избыток 10 мл на каждые 100 мл раствора. Раствор с осадком оставляют стоять в течение ночи. Фильтруют через беззольный фильтр с синей лентой; промывают стакан где проводилось осаждение, осадок и

фильтр 5—6 раз холодным раствором NH_4OH (1 : 19). В случае необходимости пересаживания осадок на фильтре растворяют в 20—30 мл горячей HCl (1 : 4). Раствор собирают в стакан, где проводилось осаждение, фильтр тщательно промывают горячей HCl (1:100). Полученный солянокислый раствор разбавляют водой до 50—150 мл, прибавляют 1—3 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и затем медленно по каплям при непрерывном перемешивании вводят аммиак (уд. вес 0,9) до слабого запаха. Добавляют избыток аммиака (5 мл на 100 мл раствора), хорошо перемешивают и оставляют на 4 часа (можно оставить на ночь). Фильтруют через фильтр с синей лентой, промывают осадок холодным раствором NH_4OH (1 : 19) до удаления хлорид-иона (проверяют по реакции с азотнокислым серебром). Высушивают фильтр с осадком, осторожно озоляют при постепенном повышении температуры до полного выгорания угля* и прокаливают при 1000—1100° С в течение 30 мин. После охлаждения взвешивают осадок в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и повторяют прокаливание до постоянного веса.

Фактор пересчета на магний 0,2184.

О гомогенном осаждении фосфата магния с помощью POCl_3 см. [221].

Многие металлы мешают определению магния гравиметрическим фосфатным методом, поэтому их предварительно отделяют или связывают в прочные комплексы; Al, Fe, Ti и Mn можно удержать в растворе в виде цитратных комплексов [89, 260, 572, 627, 892]. В присутствии больших количеств титана, например при анализе металлического титана или его сплавов, требуется пересаживание для удаления следов титана. При определении магния в чугунах предлагалось связывать железо в комплекс сегнетовой солью [477], однако тартраты в высоких концентрациях мешают количественному выделению фосфата магния и аммония [411, 768, 1062]. Триэтанололамином можно маскировать Fe, Al и небольшие количества Mn [1013]. Последний обычно выделяют в виде MnO_2 при помощи $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Металлы Fe, Mn, Cu и другие можно отделить от магния в виде диэтилдитиокарбаминатов [380]. Кальций обычно отделяют в виде оксалата. В растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ фосфат магния заметно растворим [920, 940], поэтому, если оксалаты присутствуют в высоких концентрациях, их предварительно надо разрушить. Для этой цели применяют HNO_3 , бромную воду, прокаливание, электролитическое окисление [940]. До 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 100—200 мл раствора заметно не влияют на полноту выделения фосфата магния и аммония.

В больших количествах даже щелочные металлы мешают определению магния фосфатным методом. При содержании 69 мг Mg и 5 г NaCl осадок содержит до 9—10% и 0,8—1,2% Na при одно- и двукратном осаждении соответственно [794]. Калий соосаждается в значительно меньших количествах, чем натрий. С другой стороны, соли аммония, щелочных и щелочноземельных металлов повышают растворимость осадка, особенно значительно растворяющее действие оксалатов и молибдатов. Увеличивая концентрацию

* Если озоление проводить при высокой температуре, то выделяющийся уголь прочно связывается с осадком фосфата и затем не выгорает долго даже при очень высокой температуре.

аммиака, можно снизить растворимость. Так, при концентрации аммиака 1*M* оказывается возможным определить магний в виде фосфата даже в присутствии оксалатов и молибдатов [1235].

Осаждение в виде оксихинолината

Количественное осаждение оксихинолината магния имеет место в щелочном растворе, при pH 9,5—12,7 [40]. Магний образует кристаллический осадок состава $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 4H_2O$, который при 100—105° С переходит в $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$, а при 140—160° С — в безводный оксихинолинат [540, 799]. Произведение растворимости оксихинолината магния составляет $6,8 \cdot 10^{-16}$ [414], растворимость в воде 0,32—0,37 мг/100 мл [707], что во много раз меньше растворимости фосфата магния.

Необходимую для осаждения среду создают с помощью аммиака; чтобы предотвратить выделение $Mg(OH)_2$, вводят достаточные количества солей аммония. Лучше всего вводить равные объемы 2*N* растворов NH_4Cl и NH_4OH , pH раствора при этом составляет 9,25. Объем осаждаемого раствора должен составлять 50—100 мл. Раствор осадителя вводят в нагретый до 60—70° С анализируемый раствор. 8-Оксихинолин применяют в виде спиртового, уксуснокислого или солянокислого раствора. Спиртовые растворы не очень устойчивы при хранении, их надо защищать от прямого солнечного света и хранить в коричневых склянках. В этих условиях спиртовые растворы устойчивы 6—8 дней. Уксуснокислые растворы устойчивы неограниченно долго [764], но, к сожалению, они изменяют pH анализируемого раствора. На каждые 10 мг магния необходимо добавлять 8 мл 2%-ного раствора 8-оксихинолина. Осадки отфильтровывают через тигель Шотта № 3 или № 4. Растворы обычно фильтруют горячими, но при определении малых количеств магния раствор перед фильтрованием надо охладить [40].

Осадок оксихинолината магния промывают слабо аммиачной (0,1—0,5% NH_4OH) водой, высушивают при 100—105 или 130—140° С в течение часа. Вместо высушивания можно прокалить до MgO . При этом точность метода уменьшается, так как фактор пересчета у MgO значительно больше, чем у оксихинолината. Поэтому к прокаливанию осадка можно прибегать лишь в крайних случаях. При прокаливании сверху осадка кладут слой из 2—3 г безводной щавелевой кислоты и постепенно повышают температуру.

Для определения магния гравиметрическим оксихинолиновым методом можно рекомендовать следующую методику [617, 965].

К 100 мл анализируемого раствора, содержащего 0,006—0,03 г магния, прибавляют 2 г NH_4Cl , несколько капель раствора фенолфталеина и 6 *N* NH_4OH до розовой окраски и еще 2—3 мл. Нагревают раствор до 70—80° С и при помешивании добавляют по каплям 5%-ный раствор 8-оксихинолина в 2*N* CH_3COOH до небольшого избытка, наличие которого устанавливается по

появлению желтого окрашивания в прозрачной жидкости над осадком. Оставляют стоять на водяной бане на 30 мин, и фильтруют горячий раствор через взвешенный тигель Шотта № 3 или № 4. Осадок промывают 50 мл горячей воды, содержащей немного аммиака (0,1—0,5%), и высушивают при 105—110° С сначала в течение часа, потом повторно по 30 мин. до достижения постоянного веса.

Фактор пересчета на магний 0,06976. Если был прибавлен слишком большой избыток 8-оксихинолина (100%), то высушивают при 160° С до постоянного веса, фактор пересчета 0,07780.

Влияние других металлов. С 8-оксихинолином многие металлы образуют осадки. Большинство из них осаждается в кислой среде и лишь Mg, Ca, Ga и Be дают осадки только в щелочной среде, что облегчает отделение магния от других металлов. В растворе едкого натра, содержащем тартраты, магний осаждается наряду с Cu, Zn и Cd, отделяясь от всех других металлов. Это — вторая возможность отделения магния [40]. Многие тяжелые металлы можно маскировать цианидами [654]. Таким образом, с использованием таких возможностей устранения помех осаждение магния в виде оксихинолината оказывается довольно селективным. Так, например, описан метод осаждения оксихинолината магния из щелочных растворов, содержащих тартраты, оксалаты и цианиды [1274], позволяющий отделить магний от Ca, Fe, Al и Cu (при pH 11,7).

Из катионов определению магния не мешают щелочные металлы и ионы аммония. В присутствии больших количеств щелочно-земельных металлов требуется переосаждение [540]. Анионы большинства неорганических и органических кислот не мешают; NH_4Cl , KJ, NaCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaNO_3 и KNO_3 не мешают в 300-кратном избытке [707]. Фосфаты в больших количествах мешают. Влияние фосфат-ионов можно устранить прибавлением 8-оксихинолина к кислому анализируемому раствору с последующей нейтрализацией и нагреванием. Вследствие того, что оксихинолинат магния в 2—3 раза менее растворим, чем фосфат, в первую очередь выделяется оксихинолинат, практически свободный от фосфат-ионов. Ионы CN^- , CNS^- , комплексные гетерополикислоты молибдена с 8-оксихинолином образуют труднорастворимые соединения и поэтому мешают. Ионы CrO_4^{2-} и MnO_4^- восстанавливаются 8-оксихинолином, а восстановленные Mn и Cr осаждаются в виде оксихинолинатов вместе с магнием.

Осаждение магния в щелочных растворах, содержащих тартраты, можно проводить по следующей методике [40].

К 100 мл анализируемого раствора прибавляют 3 г тартрата натрия, 15—20 мл 2 N раствора NaOH, небольшой избыток 2%-ного спиртового раствора 8-оксихинолина и нагревают до 80° С (до перехода осадка в кристаллическое состояние). После охлаждения фильтруют, осадок промывают сначала холодной водой, содержащей 1% тартрата натрия и немного NaOH, до получения бесцветного фильтрата, а затем чистой холодной водой; высушивают осадок и взвешивают.

Для определения магния в присутствии фосфатов можно применить такую методику [40].

К 50 мл анализируемого раствора, содержащего 0,2—0,5 мг Mg, и до 5-кратных количеств фосфорной кислоты, прибавляют 1—3 г NH_4Cl и аммиак до щелочной реакции. Затем прибавляют избыток спиртового раствора 8-оксихинолина, нагревают до кипения и кипятят в течение 5—10 мин. При этом фосфат магния переходит в оксихинолинат. После охлаждения до 80°C (в случае малых количеств магния — до комнатной температуры) фильтруют и продолжают, как обычно.

Описан полумикрометод определения магния в известняках и доломитах 8-оксихинолином без перенесения осадка на фильтр [353]. В железных рудах предлагалось определять сумму окислов магния и кальция с применением осаждения в виде оксихинолината и оксалата соответственно [809]. Однако потребность суммарного определения окислов магния и кальция возникает редко.

Гомогенное осаждение оксихинолината магния. Гомогенное осаждение оксихинолината магния основано на использовании 8-ацетоксихинолина в качестве осадителя [633], а также на испарении органического растворителя [803].

8-Ацетоксихинолин в водных растворах гидролизует с выделением 8-оксихинолина, осаждающего магний ($\text{pH} > 10$). При осаждении 25 мг магния оптимальное количество реагента составляет 2,1 мл 20%-ного раствора 8-ацетоксихинолина. Осадитель надо вводить по каплям в течение 3—4 мин. в холодный аммиачный раствор магния. Реакционная смесь должна стоять 2,25 часа, и после этого ее надо нагревать в течение 20—30 мин. при 50 — 60°C . Фильтрование и дальнейший анализ проводят, как при обычном осаждении оксихинолината. Метод пригоден для определения 5—25 мг Mg и дает возможность отделять 12 мг магния от 1 г Na или K и от 15 мг Ca.

Описано гомогенное осаждение оксихинолината магния в присутствии мочевины [794].

Для гомогенного осаждения оксихинолината магния используют также испарение органического растворителя из водно-ацетоновой среды [803]. При этом образуется крупнокристаллический, легкофильтрующийся осадок.

К 10 мл анализируемого раствора, содержащего 7—16 мг Mg, добавляют 9 мл 2 M CH_3COOH , 10 мл 0,5 M раствора NH_4Cl , 20 мл воды и 30 мл 1,66 M раствора этаноламина. Добавляют 80 мл ацетона, затем 10 мл 2%-ного 8-оксихинолина в ацетоне. Реакционную смесь помещают на 3 часа на водяную баню с температурой 65 — 70°C . Осадок отфильтровывают из горячего раствора через тигель Шотта № 3, промывают 1%-ным NH_4OH , высушивают при 102°C в течение 2 час. и взвешивают в виде $\text{Mg}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Фактор пересчета на магний 0,06975.

Для создания необходимой среды применяют этаноламин; при этом, если начальное значение pH было 10, то после нагревания

в течение 3 час. при 70° С оно уменьшается до 9,45. Для подщелачивания аммиак применять нельзя, так как он улетучивается и рН раствора сильно падает (до 7,30 через 3 часа). Метод позволяет отделить 13 мг Mg от 1000 мг Na или K и 50 мг Ba.

Опыты по осаждению магния в присутствии Na и K показали [794], что при гомогенном осаждении оксихинолината магния получаются наиболее чистые осадки. Так, при однократном и двукратном осаждении фосфата, осаждении оксалата и оксихинолината (обычного и гомогенного) осадки магния захватывают 9—10; 0,8—1,2; 0,2—0,4; 0,02—0,03 и 0,004% натрия соответственно.

Осаждение магния производными 8-оксихинолина. Для осаждения магния предлагалось применять производное 8-оксихинолина — 2-метил-8-оксихинолин(8-оксихинальдин) [965, 1031, 1134в]. Условия выполнения анализа те же, что и при осаждении 8-оксихинолином. Фактор пересчета на магний 0,07139.

Другие гравиметрические методы

В табл. 17 приведены редко применяемые гравиметрические методы определения магния. Кроме них, в литературе описаны и некоторые другие методы, не нашедшие применения. Так, предлагалось осажждать магний при помощи NH_4F в виде гидрата фторида магния [996]. Раствор с осадком выпаривают на водяной бане, осторожно нагревая до красного каления и взвешивают в виде MgF_2 . Ввиду сравнительно высокой растворимости MgF_2 метод не представляет интереса. Комплексон III при рН 3,5—4,0 с магнием дает осадок, который предложено использовать для гравиметрического определения магния [574]. Осадок выделяется только после продолжительного стояния, метод мало избирательный и поэтому не имеет практического значения. Указывалось на возможность использования для гравиметрического определения магния осадка, образующегося при действии феррицианида калия на растворы солей магния в присутствии уротропина [233]. Метод также не представляет интереса. Для гравиметрического определения магния предлагалось применять тропеолин 00 [909], но этот метод не нашел применения в лабораториях.

Использовавшиеся ранее гравиметрические методы определения магния с осаждением в виде MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgC_2O_4 , MgCO_3 , $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, цианида магния и NH_4^+ в виде ортогерманата магния, пикролоната магния в настоящее время потеряли свое значение.

Гравиметрические методы определения магния *1

Осадитель	Характеристика осадка	Условия осаждения	Условия обработки осадка	Влияние других металлов	Относительная ошибка метода, %	Литература
β-Окси-нафтойный альдегид	Кристаллический, желто-зеленый (см. *2)	pH ~ 9; 50° C; растворы должны содержать 50% этанола	Через 30 мин. после осаждения фильтруют через тигель Шотта № 2 или № 3, промывают 50%-ным этанолом и высушивают при 130—140° C	Мешают Cu, Cd, Co, Ni; Al и Fe можно маскировать триэтаноламином	5 (для 3—5 мг Mg)	[103, 378, 379]
Бриллиантовый желтый	Растворимость $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 20° C $L_p = 1,44 \cdot 10^{-10}$ (см. *3)	Уксуснокислая среда (pH ~ 3,6)	Через час после осаждения фильтруют через тигель Шотта № 4, промывают 1—2 раза 5—10 мл воды, подкисленной CH_3COOH , и высушивают при 120° C	Мешают Fe (III), Al, Cr (III), Th, Zr, Ce (III), Ba, Zn, Mn, Co, Ni. Не мешают Cu, Be, Cd; Ca (5-кратный избыток), Sr (3-кратный избыток)	0,4—1,0 % (для 5—26 мг Mg)	[449—451]
N-Бензоил-фенил-гидроксил-амин	Состав осадка $\text{Mg}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2$	pH 8—9; 55—60° C; 1,5-кратный избыток осадителя	Через 10—15 мин. после осаждения фильтруют через бумажный фильтр, промывают 0,1%-ным раствором осадителя и прокаливают при 1000° C до MgO	Предварительно отделяют от магния осаждением: Mo и W из 0,01—2N HCl, Ga (pH 2), V (pH 2,5), Fe (pH 3,5), Cu (pH 4), Al, In (pH 4,5), Th (pH 4,5—5), Be, Mn (pH 5), Zn, Co, Ni (pH 5,5). Ca, Sr и Ba не осаждаются		[601]

Таблица 17 (окончание)

Осадитель	Характеристика осадка	Условия осаждения	Условия обработки осадка	Влияние других металлов	Относительная ошибка метода, %	Литература
5-Нитробарбитуровая кислота	Осадок состава * ⁴ $Mg(C_4N_2H_2O_3 \cdot NO_2)_2 \cdot 8H_2O$	Осаждение из спиртового раствора (1 : 1)	Фильтруют через тигель Шотта № 4, промывают этанолом и эфиром	Мешают NH_4^+ , K, Cs, Ba, Zn, Pb		[541, 961]
Эмбелин	Осадок состава $MgC_{17}H_{24}O_4$	pH 7—8; 60° C	После выдерживания на паровой бане в течение 30 мин. и охлаждения до 20° C фильтруют через тигель Шотта, промывают водой и этанолом и высушивают при 110—115° C		1—3% (для 3—30 мг Mg)	[549]
NaF или KF	Осадки $NaMgF_3$ или $KMgF_3$	3-Кратный избыток осадителя	Центрифугируют, промывают 70%-ным этанолом и высушивают при 130° C	Определению 12—160 мг магния не мешают после связывания в аммиачные комплексы 17,5 мг Co, 35 мг Zn, 25 мг Cu		[397, 398, 408]

*¹ Методы осаждения в виде фосфата и оксихинолината рассмотрены ранее и в таблицу не включены. *² Фактор пересчета 0,06633.

*³ Фактор пересчета 0,0403. *⁴ Фактор пересчета 0,0474.

Из всех методов количественного определения магния методы комплексонометрического титрования имеют наибольшее значение. Комплексоны совершенно изменили аналитическую химию магния. Многие анализы, ранее очень продолжительные и трудоемкие, теперь выполняют с использованием комплексонов быстро и в то же время с достаточной точностью.

Магний с комплексом III образует комплекс, $pK_{\text{нест}}$ которого, по данным Шварценбаха [466, 1125], составляет 8,69, а по другим данным — 8,30 [274]. Таким образом, комплексонат магния не очень прочный, поэтому титрование магния комплексом III возможно лишь в щелочной среде. Лучше всего титровать при pH 10. Такая среда создается при использовании буферного раствора, содержащего 54 г NHCl и 350 мл аммиака (уд. вес 0,9) в литре. Для более точного установления оптимального значения pH анализируемые растворы можно предварительно нейтрализовать до pH 9—10 перед добавлением буферного раствора, используя универсальную индикаторную бумагу или малахитовый зеленый; при pH 9—10 окраска малахитового зеленого обесцвечивается [320].

Индикаторы для комплексонометрического титрования магния

Для фиксации эквивалентной точки при титровании магния комплексом III предложено много различных металлохромных индикаторов, в основном относящихся к классам азосоединений и трифенилметановых красителей. Ниже кратко будут обсуждены эти индикаторы.

Индикаторы из класса азосоединений

Э р и о х р о м ч е р н ы й Т — 1-(1-окси-2-нафтилазо)-2-окси-5-нитро-4-нафталинсульфокислота. Другие названия его: хромоген черный ET-00, солохром черный Т, ализарин черный Т, эрио Т. При pH < 6 имеет красную окраску, обусловленную присутствием ионов H_2F^- (H_3F — условное обозначение индикатора), при pH 7—11 — синюю (ионы HF^{2-}) и при pH > 11,5 — желто-оранжевую (ионы F^{3-}). Для ионов H_2F^- и HF^{2-} $pK_{\text{дисс}}$ составляет 6,2 и 11,55 соответственно [1290]. Эриохром черный Т с магнием образует комплекс вино-красного цвета со значением $pK_{\text{нест}}$, равным 7,0 [921], а по другим данным — 5,75 [903]. Этот комплекс разрушается комплексом III с изменением окраски раствора из вино-красной в синюю. Вследствие малой прочности комплексоната магния реакция между магнием и комплексом III протекает не мгновенно. Кроме того, из-за малой разницы между $pK_{\text{нест}}$ комплексов магния с комплексом III и эриохром черным Т окраска раствора в эквивалентной точке меняется не очень резко. Поэтому вблизи эквивалентной точки надо титровать растворы

медленно. Лучше всего добавлять комплексон III быстро до фиолетовой окраски раствора и спустя несколько секунд продолжать титрование медленно по каплям до чисто-синей окраски. Если синяя окраска сохранится в течение 5 сек., можно считать раствор оттитрованным. Обычно изменение окраски раствора в эквивалентной точке четкое. Однако в некоторых случаях, например в присутствии маскирующих веществ, переход окраски может быть и не очень четким. Имеется много способов усиления резкости изменения окраски в эквивалентной точке. Нагревание ускоряет реакцию между магнием и комплексом III и способствует более резкому изменению окраски раствора в эквивалентной точке; нагревают до 50° С [4,901], или до 70—80° С [327]. Иногда, например при титровании в присутствии триэтанолamina, вводимого для маскирования Al, Fe, Mn, охлаждение растворов до 4—5° С приводит к усилению резкости изменения окраски [1085]. В водно-этанольных растворах переход окраски более четкий, чем в водных [852]. При использовании буферного раствора, содержащего комплексонат цинка, наблюдается резкая эквивалентная точка [733a].

Известно много способов приготовления раствора эриохром черного Т. Водные и этанольные растворы его мало устойчивы [551, 1045]. Введение гидроксилamina повышает устойчивость этанольных растворов эриохром черного Т; растворяют 0,5 г индикатора и 4 г $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 100 мл этанола [1134]. Очень хорошо сохраняются растворы эриохром черного Т в изопропиловом спирте [547], в триэтанолamine [663] и в смеси равных объемов триэтанолamina и изопропилового спирта [577]; такие растворы устойчивы по крайней мере в течение месяца. Очень удобны в применении сухие смеси эриохром черного Т с NaCl (1 : 100), устойчивые неограниченно долго.

Изменение окраски в эквивалентной точке бывает более резким, чем с одним эриохром черным Т, если использовать в качестве индикатора смесь эриохром черного Т с метиловым красным [563, 666, 964, 1279]; окраска в этом случае меняется из красной в зеленую. Для приготовления индикаторной смеси 0,7 г эриохром черного Т и 0,3 г метилового красного растирают с 200 г NaCl [666]. Предлагали также смесь эриохром черного Т, фталенинового пурпурового и метилового красного (1,5, 0,3 и 0,15 г соответственно растирают с 50 г NaCl) [978].

Калмагит—1-(1-окси-4-метил-2-фенилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота — индикатор, подобный эриохром черному Т. Окраска индикатора при титровании меняется так же, как и в случае эриохром черного Т, но изменение окраски несколько более резкое, кроме того водные растворы калмагита устойчивы продолжительное время. При pH 10 комплексы магния с калмагитом и эриохром черным Т имеют почти одинаковую устойчивость, $pK_{\text{нест}}$ комплексов составляет соответственно 5,69 и 5,75 [903].

При использовании калмагита изменение температуры от 3 до

72° С не сказывается на результатах [903]. Как и в случае эриохром черного Т, мешают даже малые количества Cu , Fe и Al из-за образования ими прочных комплексов с калмагитом. Влияние мешающих элементов устраняют так же, как и при титровании с эриохром черным Т. Не мешают большие количества калия и обычных анионов, но присутствие больших количеств натрия вызывает затруднения. Титрованию с калмагитом хром (VI) не мешает; наоборот, присутствие хромат-иона даже улучшает резкость перехода окраски раствора в эквивалентной точке. В этом случае окраска меняется от красной через серую до сине-зеленой. При титровании рекомендуется вводить смесь 7—8 капель 1%-ного раствора K_2CrO_4 и 15 капель 0,05%-ного раствора калмагита [1151]. С калмагитом можно титровать в присутствии цианидов и триэтанолamina. При титровании в присутствии 25 мг аскорбиновой кислоты, 5 мл 5%-ного раствора KCN и 5 мл 20%-ного раствора триэтанолamina при pH 10 определению магния не мешают 10 г KCl и KNO_3 , 1 г KBrO_3 , 2 г NaCl , 25 мг Cu , 5 мг Fe , 1 мг Al [903]. В присутствии 10 г NaCl , 2 г Na_2SO_4 , 10 мг Fe и 5 мг Al эквивалентная точка четкая.

Использование калмагита как индикатора при комплексонометрическом определении магния описано в [699, 755, 903, 1166, 1167].

Бериллон II ИРЕА — 3,6-дисульфо-8-нафтол-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3',6'-дисульфокислота (тетранатриевая соль) с магнием образует комплекс синего цвета состава 1 : 1. Логарифм константы устойчивости комплекса составляет 5,7 [294].

С бериллоном II ИРЕА титруют магний при pH 10, окраска в эквивалентной точке меняется от синей до красно-фиолетовой. В отличие от эриохром черного Т бериллон II ИРЕА при pH 10 не образует окрашенных соединений с Fe (III), Al и Ti (IV) [99]. Для маскирования мешающих элементов применяют те же вещества, что и при титровании с эриохром черным Т.

К анализируемому раствору прибавляют 15 мл 30%-ного раствора триэтанолamina, 10 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, затем 5 капель 0,1%-ного раствора бериллона II ИРЕА (или ~ 30 мг смеси индикатора с KCl 1:100) и титруют раствором комплексона III до перехода голубой окраски в фиолетовую [407].

Комплексонометрическое титрование магния с бериллоном II ИРЕА описано в работах [99, 294, 315а, 320, 371, 407].

Кислотный хром темно-синий и кислотный хром синий К с магнием образуют комплексы винно-красного цвета, в эквивалентной точке окраска раствора меняется в темно-синюю. Помехи со стороны других металлов те же, что и при титровании с эриохром черным Т; в присутствии меди, например, титрование невозможно, так как с ней индикаторы образуют прочные комплексы, не разрушаемые комплексом III [10]. Влияние мешающих элементов устраняют при помощи триэтанолamina [409, 731], сегнетовой соли [46], KCN и Na_2S [369], следы марганца восстанавливают при помощи $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ или $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$

[214, 369]. Применяя кислотный хром темно-синий или кислотный хром синий К, можно определять магний и кальций в одном растворе с одним и тем же индикатором последовательным титрованием при разных рН. При рН 12 титруют кальций, затем добавлением кислоты растворяют осадок $Mg(OH)_2$, создают рН 10 и титруют комплексом III перешедший в раствор магний [86, 381].

Анализируемый раствор нейтрализуют щелочью по конго красному и вводят 5 мл 2 N раствора NaOH и воды до ~ 100 мл. Через 1—2 мин. прибавляют индикатор и титруют 0,05 M раствором комплексона III до изменения окраски из красной в сине-сиреневую. Оттитрованный раствор снова приобретает розоватый оттенок, на это не следует обращать внимания. При больших содержаниях магния, когда эквивалентная точка тянется, в раствор до добавления щелочи надо ввести 2 мл 2%-ного раствора сахара. После титрования кальция в раствор вводят 5 мл 2 N раствора HCl, 5 мл аммиачного буферного раствора с рН 10 и титруют магний раствором комплексона III. При соотношениях кальция к магнию от 3 : 1 до 1:2 получаются удовлетворительные результаты [381].

Кислотный хром темно-синий применяют в виде 0,4%-ного раствора в 5 мл аммиака (уд. вес 0,9) и 20 мл этанола. О применении кислотного хром темно-синего и кислотного хром синего К см. работы [10, 46, 184, 215, 331, 369, 381, 409, 731].

Кислотный однохром синий 3 — индикатор типа кислотного хром темно-синего; другое название его эриохром темно-синий BRL. Окраска индикатора при рН 7 — малиновая, при рН 8—10 — синяя, при рН выше 11 — малиновая. С магнием индикатор при рН 8—10 образует ярко-малиновый комплекс. По мнению авторов работы [254], кислотный однохром синий 3 является самым чувствительным индикатором для определения магния — открываемый минимум 0,01 мг Mg/мл. В случае эриохром черного Т, кислотного хром темно-синего и кислотного хром синего К открываемый минимум составляет 0,05, 0,025 и 0,025 мг Mg/мл соответственно [254]. Наиболее четкий переход окраски из ярко-малиновой в интенсивно-синюю наблюдается при рН 9,6—9,8. По данным авторов работы [254], меньше 5—7 мг/л Fe (III) и Al не мешает. С Cu и Zn индикатор образует малинового цвета комплексы, причем комплекс меди не разрушается комплексом III.

Смесь кислотного однохром синего 3 с красителем нафтоловым желтым носит название г и д р о н а I и применяется как высокочувствительный индикатор для комплексометрического титрования магния [203а, 255]. Окраска раствора в эквивалентной точке при использовании гидрона I меняется от красной к зеленой; переход окраски очень четкий. Недостатком гидрона I является значительная солевая ошибка. Наличие солей затрудняет фиксирование эквивалентной точки; так, при содержании 3 г NaCl в 100 мл титруемого раствора значительно уменьшается контрастность перехода окраски.

Раствор индикатора готовят следующим образом. Растворяют 0,5 г кислотного однохром синего 3 в 10 мл буферного раствора с рН 9,8 (смесь 1 объема 0,2 N раствора CH_3COOH с 4 объемами 0,2 N раствора NH_4OH) и разбав-

ляют до 100 мл этанолом. К этому раствору прибавляют 150 мл 0,25%-ного раствора нафтолового желтого. Этот раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Омега хром черный VS — натриевая соль 3-(1,5-диокси-2-нафтилазо)-4-оксибензол-сульфокислоты — с магнием в щелочной среде образует комплекс красного цвета, сам индикатор при pH 9,5—11,5 синего цвета [787]. Оптимальное значение pH для титрования 10,5. Метанольный раствор индикатора очень устойчив, сохраняется месяцами; в этом некоторо преимущество его перед эриохром черным T. Для маскирования Al и Ti можно использовать триэтаноламин; железо (до 0,5 мг) лучше всего связать в комплекс с цианидами, триэтаноламином маскировать не удается; бóльшие количества железа предварительно отделяют.

Омега хром сине-зеленый VL имеет некоторые преимущества перед эриохром черным T — он не образует окрашенных комплексов с Cu, Zn, Cd, Al, Zr, Pb, Th [493]. При pH 10 λ_{\max} составляет для реагента 640 нм, для комплекса магния 580—600 нм. В эквивалентной точке окраска раствора меняется от красной до синей. Можно титровать магний на холоду, но эквивалентная точка более четкая при $\sim 60^\circ\text{C}$; добавление нескольких миллилитров ацетона или этанола делает изменение окраски в эквивалентной точке более резким. Магний можно титровать в присутствии алюминия, связанного триэтаноламином в комплексе.

Солохром черный PV—1-азо-*n*-оксинафтол-2-оксибензол-5-сульфокислота — индикатор, близкий по свойствам к эриохром черному T. При его использовании окраска раствора в эквивалентной точке меняется от красновато-фиолетовой до чисто-синей. С помощью KCN можно маскировать Hg(II), Co, Ni, Cd, Zn; в случае Ni и Co нужно добавлять твердый KCN до обесцвечивания желтой окраски цианидов, в случае других металлов можно брать 3—5 мл 1 M раствора KCN. При соотношении Co, Cd, Hg, Ni и магния от 3 : 1 до 1 : 3 получают удовлетворительные результаты [873].

Эриохром сине-черный B — 1-(1-окси-2-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфонат натрия может быть использован в качестве индикатора для титрования магния [1016]. Индикатор в водных растворах неустойчив, поэтому его растворяют в безводном метаноле. Переход окраски в эквивалентной точке от красной до синей. Для усиления резкости изменения окраски раствора применяют смесь индикатора с нафтоловым зеленым. Растворяют 0,1 г эриохром сине-черного B, 0,06 г нафтолового зеленого и 0,5 г $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 50 мл метанола. При титровании такой смесью в эквивалентной точке окраска меняется от синей до зеленой.

Индикаторы эриохром синий ES (плазмокори н ф) — двунариевая соль 1-окси-4-хлорбензол-(2-азо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты [875а, 1199], омега хром прочный синий 2 G [491], метомега хром синий BBL [492], солохром черный WDFa [577] — индикаторы.

торы, во многом похожие на эриохром черный Т, окраска в эквивалентной точке во всех случаях меняется от красной до синей. При использовании хромового зеленого Г окраска меняется от желтой в фиолетовую [253], с 3',3"-б и с-(2-окси-3'-карбоксо-нафтилазо)фенолфтаleinом — от синей в красно-фиолетовую [4218], со стильбазохромом и дистилбазохромом от синей в ярко-сиреневую или от фиолетовой в малиновую соответственно [4496]. При использовании пиридилазонафтаола проводят обратное титрование избытка комплексона III раствором соли меди [694]; переход окраски от желтой до фиолетовой. С индикаторами арсеназо I [734, 4208], магнизоном ИРЕА [475], нафтилазоксином S [713] титрование удовлетворительно только в присутствии ацетона или этанола, без них изменение окраски раствора в эквивалентной точке резкое.

Индикаторы из класса трифенилметановых красителей

Метилтимоловый синий применяется как индикатор вместо эриохром черного Т главным образом в тех случаях, когда титруют в присутствии триэтанолamina [56, 356, 422, 1158, 1294, 1296]. По нашим данным [422], в присутствии триэтанолamina, вводимого для маскирования железа, эриохром черный Т не дает четкого перехода в эквивалентной точке. Были проверены различные индикаторы и найдено, что лучшим индикатором в присутствии триэтанолamina является метилтимоловый синий [422]. Этот индикатор позволяет применять все маскирующие агенты (триэтанолamin, цианиды, тиогликолевую кислоту и другие), а также их смеси и является одним из лучших индикаторов для комплексонометрического определения магния [960]. В отсутствие мешающих элементов окраска раствора в эквивалентной точке меняется от синей в серую, но в присутствии Al, Fe, Ti, маскируемых триэтанолaminом — от синей в фиолетовую [4296]. Индикатор применяют в виде смеси с NaCl или NH₄Cl в соотношении 1 : 1000, на одно титрование берут ~ 100 мг такой смеси.

Индикатор блокируется следами меди (II). В 60%-ном этаноле переход окраски даже при микротитрованиях очень четкий, более четкий, чем с эриохром черным Т, и в этом случае следы меди не блокируют индикатор [852, 871]. Большая четкость изменения окраски в 60%-ном этаноле объясняется повышением прочности комплексоната магния [851, 1127]. Титрование в этанольном растворе проводят при pH 8 [586, 852]. При концентрации этанола значительно меньше 60% переход окраски становится менее четким, при больших концентрациях этанола выделяются соли магния и переход окраски неотчетливый. В этанольных растворах комплексонат магния образуется медленно, поэтому надо титровать при 60—70° С. Магний в 60%-ном этаноле можно титровать в присутствии фосфатов, оксалатов, тартратов, цитратов, а при использовании маскирующих веществ (цианиды, триэтанолamin, диэтилдитио-

карбаминат натрия и др.) и в присутствии катионов Cu (II), Cd, Zn, Ni, Pb [586].

Фталейнкомплексон с магнием при pH 10 дает комплекс темно-розового цвета. Сам реагент при pH < 6,5 бесцветный, при pH 7—8 бледно-розовый, а при pH > 11 красно-фиолетового цвета. В эквивалентной точке красная окраска переходит в розовую; бесцветный раствор не получается, поэтому трудно фиксировать эквивалентную точку. Для маскирования остаточной розовой окраски (особенно в растворах, содержащих NH₄Cl или CH₃COONH₄) применяют смесь фталейнкомплексона с метиловым красным и диамин зеленым В или с нафтоловым зеленым В. 0,1 г фталейнкомплексона, 0,005 г метилового красного и 0,05 г диамина зеленого В растворяют в нескольких каплях аммиака (уд. веса 0,9) и разбавляют водой до 100 мл; такой раствор устойчив в течение недели [501, 951]. Смесь с нафтоловым зеленым В готовят смешиванием 0,1 г фталейнкомплексона, 0,075 г нафтолового зеленого В и 20 г NH₄Cl [1229]. На одно титрование нужно ~ 40 мг смеси. При использовании этого индикатора раствор окрашивается в бледно-серый цвет, переходящий при небольшом избытке комплексона III в бледно-зеленый. В присутствии 30—50% этанола раствор в эквивалентной точке бывает бесцветный. Преимущество фталейнкомплексона перед эриохром черным Т в большей устойчивости к окислителям, например к железу (III), кроме того, он не реагирует с Co, Cu и некоторыми другими металлами, поэтому следы этих металлов не мешают титрованию. В присутствии триэтанолamina переход окраски лучше, чем с эриохром черным Т [1211, 1297].

Тимолфталексон при pH 10 с магнием образует комплекс темно-синего цвета, окраска самого реагента очень слабосиняя или дымчато-серая. Тимолфталексон в отличие от многих индикаторов устойчив к окислителям. Например, присутствие 1 г хлората и нитрата не оказывает никакого влияния на окраску раствора и на эквивалентную точку [974]. Влияние мешающих элементов устраняют связыванием их в комплексы цианидами, триэтанолaminом или сегнетовой солью. До 3 мг Mn (III) и следы Fe (III), связанных триэтанолaminом, не мешают определению магния. С использованием тимолфталексона последовательным титрованием при разных pH можно определять в одном растворе магний и кальций. Сначала при pH 12 титруют кальций, затем к оттитрованному раствору прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора с pH 10 и титруют магний с тем же индикатором [9]. Применяют смесь тимолфталексона с KNO₃ в соотношении 1 : 100. Об использовании тимолфталексона в качестве индикатора для комплексонометрического определения магния см. работы [9, 143, 157, 235, 479, 529, 546, 974, 1046а, 1211].

Флуорексон, широко известный как индикатор для комплексонометрического титрования кальция, можно применять также для определения магния; обычно его используют в смеси

с тимолфталейном и КСl [281] или с люмогаллионом ИРЕА [231]. В первом случае смешивают флуорексон, тимолфталейн и КСl в соотношении 2 : 1 : 20; мешающие элементы маскируют триэтанололамином и сегнетовой солью; анализируемый раствор нейтрализуют до рН 10,5—11 по тимолфталейну. При титровании со смесью флуорексона с люмогаллионом ИРЕА в эквивалентной точке желтовато-зеленая флуоресценция флуорексона исчезает и раствор окрашивается в темно-розовый цвет.

К 100 мл анализируемого раствора прибавляют 2—3 капли 0,1%-ного раствора малахитового зеленого и аммиак (уд. вес 0,9) до обесцвечивания, затем еще 5 мл, вводят 0,05 г сухой индикаторной смеси (0,1 г флуорексона и 0,1 г люмогаллиона ИРЕА растирают с 10 г KNO_3) и титруют 0,01 М раствором комплексона III до исчезновения желтовато-зеленой флуоресценции. Результаты титрования дают сумму магния и кальция; в другой аликвотной части титруют кальций с тем же индикатором, необходимую среду создают нейтрализацией раствора при помощи 5 N NaOH и добавлением 2 мл избытка его. Относительная ошибка метода определения магния ~ 3% [23].

Пирокатехинфталейн успешно используется в качестве индикатора при комплексонометрическом титровании магния [449а, 917, 1148а]. При рН > 8 раствор индикатора имеет красновато-фиолетовую окраску (для реагента $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ нм}$), комплексы с магнием и другими двухвалентными металлами (Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Co и Ni) зеленовато-синего цвета. Магний титруют при рН 10—10,5.

Хромазурол S для титрования магния применяют редко [163, 1205]. Для реагента и комплекса магния максимальное поглощение наблюдается при 425 и 580 нм соответственно. В эквивалентной точке окраска раствора меняется от фиолетовой в красновато-желтую. Мешающие элементы маскируют триэтанололамином и цианидами.

Другие индикаторы

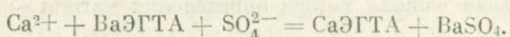
Применение **люминола** — гидразида 3-аминофталевой кислоты — основано на том, что магний в присутствии меди катализирует окислительное разложение люминола, сопровождаемое хемилюминесценцией [1011, 1012]. Сумму магния и кальция предлагали титровать с **мурексидом**, для улучшения четкости перехода окраски вводят соль никеля. В эквивалентной точке окраска меняется от желтой в фиолетовую.

Способы маскирования сопутствующих мешающих металлов при комплексонометрическом титровании магния

Кальций. Магний можно определять комплексонометрическим титрованием в присутствии кальция после связывания последнего в комплекс с этиленгликоль-бис-(β -аминоэтиловый эфир)-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой (ЭГТА) [156, 687]. Такое титрование возможно потому, что с ЭГТА магний образует значительно менее прочный комплекс, чем кальций; соответствующие

значения $pK_{\text{нест}}$ комплексов составляют 5,21 и 10,97 [1082]. Несмотря на различие в значениях $pK_{\text{нест}}$ необходимо брать минимальный избыток ЭГТА, большие количества последней могут частично связать магний в комплекс. Необходимое количество ЭГТА находят титрованием кальция в отдельной порции раствора с индикатором калредом. Затем найденное количество ЭГТА и избыток 0,5 мл вводят в анализируемый раствор и титруют магний с эриохром черным Т [156].

Однако лучше брать все же не ЭГТА, а ее бариевую соль [687]. Комплекс кальция с ЭГТА более прочен, чем соответствующий комплекс бария, $pK_{\text{нест}}$ которого составляет 8,4 [1082]. Вследствие этого кальций количественно вытесняет барий из его комплекса, а освободившийся барий осаждается присутствующими в растворе сульфатами. Магний не может вытеснить барий из его комплекса. Протекающие при этом реакции можно выразить так:



После связывания кальция указанным способом титруют магний раствором комплексона III с индикатором эриохром черным Т. Осадок BaSO_4 отделять не нужно, так как он существенно не влияет на определение магния. Метод применим при соотношении $\text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 150$.

К 50 мл почти нейтрального раствора добавляют небольшой избыток 0,05 М раствора комплекса бария с ЭГТА, разбавляют водой, добавляют аммиачный буферный раствор с pH 10 и достаточное количество 1%-ного раствора Na_2SO_4 . После осаждения всего бария добавляют 2 капли 0,2%-ного раствора метилового красного, смесь эриохром черного Т с NaCl и титруют магний 0,05 М раствором комплексона III до изменения окраски от красной до почти бесцветной серой. Комплекс бария с ЭГТА готовят следующим образом: 19 г ЭГТА и 9,85 г BaCO_3 встряхивают с 700 мл бидистиллята до полного растворения и разбавляют водой до 1 л.

Железо. Трехвалентное железо окисляет эриохром черный Т. В присутствии железа появляется темная красноватая окраска, которая в эквивалентной точке не переходит в синюю. Для устранения влияния железа можно применить маскирующие вещества или осадители (цианиды, триэтаноламин, диэтилдитиокарбаминат натрия и сульфиды). При маскировании цианидами железо надо предварительно восстановить до двухвалентного состояния, иначе образующийся феррицианидный комплекс железа разрушит индикатор (а ферроцианид не мешает). Железо надо восстанавливать в слабокислом растворе. Из всех восстановителей для этой цели наиболее пригодна аскорбиновая кислота [698, 1073]. Она восстанавливает железо быстро и количественно даже в щелочном растворе [698]. После восстановления железа раствор надо нейтрализовать аммиаком до исчезающей мути, затем ввести KCN, лучше в твердом виде*. После добавления KCN раствор стано-

* Использование растворов KCN нежелательно, так как вследствие гидролиза они создают сильнощелочную реакцию и разъедают стекло, при этом в раствор переходят Al, Ca и другие металлы.

вится сильно щелочным, в такой среде может образоваться оранжево-красная форма ионов Fe^{3+} эриохром черного Т. Для того чтобы этого не было, раствор должен содержать достаточные количества буферного раствора, либо для снижения рН надо вводить твердый NH_4Cl . Образование ферроцианида можно ускорить нагреванием. При $60-70^\circ\text{C}$ получается совершенно прозрачный, слабо окрашенный в желтый цвет раствор. Эта окраска не мешает титрованию с эриохром черным Т. В эквивалентной точке окраска раствора меняется из красно-синей в красно-зеленую.

Анализируемый раствор подкисляют до рН 2—3 и на кончике шпателя добавляют твердую аскорбиновую кислоту (до полного исчезновения окраски железа). При тщательном перемешивании добавляют разбавленный раствор аммиака или буферный раствор до появления исчезающей муты. На кончике шпателя вводят избыток KCN , разбавляют водой до 200—250 мл, добавляют 20 мл аммиачного буферного раствора с рН 10 и нагревают. Раствор светлеет и по достижении температуры $70-80^\circ\text{C}$ становится светло-желтым. В теплый раствор добавляют из бюретки 0,1 М раствор комплексона III при тщательном перемешивании, пока раствор не станет прозрачным. Добавляют эриохром черный Т (смесь с NaCl в соотношении 1 : 200) до сильной сине-зеленой окраски, и избыток комплексона III титруют 0,1 М раствором MgCl_2 до красной окраски и в заключение титруют раствором комплексона III до сине-зеленой окраски. Так много раз можно получить эквивалентную точку и при вычислении использовать среднее значение всех эквивалентных точек. Такой прием позволяет свести к минимуму капельную ошибку титрования и повысить точность определения.

Когда содержание магния приблизительно известно, избыток комплексона III можно добавлять к анализируемому раствору перед нагреванием. В этом случае нагретый раствор бывает совершенно светлым и прозрачным.

Описанным методом можно маскировать до 130 мг Fe. При определении 11,82 мг Mg в присутствии 130 мг Fe абсолютная ошибка колеблется в пределах $0-0,04$ мг [698].

Для восстановления железа можно применить также $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [481]. В этом случае в анализируемый раствор вводят 10 мл 20%-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляют NH_4OH до щелочной реакции, 15 мл 20%-ного раствора KCN и нагревают. В полученном растворе определяют магний.

При маскировании железа триэтаноломином очень важное значение имеет степень чистоты этого препарата. Образцы его, сильно окрашенные в бурый цвет, непригодны. Можно использовать лишь бледно-окрашенный триэтаноламин. Сильноокрашенные препараты надо очищать перегонкой при остаточном давлении 20 мм рт. ст., отбирая фракцию, кипящую при $170-225^\circ\text{C}$ [217]. Пршибил [1053] рекомендует перегонять триэтаноламин при $135-145^\circ\text{C}$ и 0,3—0,6 мм рт. ст. Можно применять также солянокислый триэтаноламин (триэтаноламинхлорид) [582, 583, 1279]. С помощью триэтанолamina удается маскировать значительные количества железа. Согласно Вольману [1279], 2 г триэтаноламинхлорида маскируют до 250 мг Fe, по другим данным [1297], — до 50 мг Fe_2O_3 . Использование триэтанолamina для маскирования железа описано в работах [56, 235, 320, 546, 731, 922, 1158, 1279, 1297].

В присутствии малых количеств Fe (III) его комплекс с триэтаноломином в аммиачной среде лимонно-желтый. После добавления цианида (если для одновременного маскирования многих металлов используют смесь триэтаноломина и цианида) образуется интенсивное желтое окрашивание. В таких растворах эриохром черный Т довольно устойчив, в то время как феррицианидом он мгновенно окисляется. В растворе КОН комплекс железа с триэтаноломином почти бесцветный и после добавления цианида не изменяется. В обоих случаях можно использовать эриохром черный Т. Однако при высоких концентрациях железа (> 10 мг/100 мл) интенсивная желтая окраска комплекса железа (в аммиачной среде) все же мешает наблюдению за изменением окраски раствора в эквивалентной точке [1053]. В таких случаях лучше применять другие индикаторы — метилтимоловый синий [422, 423], фталейн-комплексон [1297].

С помощью Na_2S и диэтилдитиокарбамината натрия можно устранить влияние железа до концентрации 30 [1212] и 8 мг/мл [562] соответственно.

Алюминий. Для маскирования алюминия наиболее эффективен триэтаноломин [56, 110, 235, 546, 575, 582, 583, 701, 815, 902, 922, 972, 974, 1051, 1053, 1158, 1210, 1212, 1279, 1297]. По данным Морриса [974], комплекс алюминия с триэтаноломином образуется при pH 5,5. Триэтаноломин прибавляют к слабокислоте раствору. В присутствии алюминия сначала (при достижении pH ~ 4) образуется осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, который растворяется в избытке триэтаноломина. Осадок растворяется также в щелочной среде или при сильном разбавлении. При содержании алюминия более 120 мг, осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ полностью не растворяется и при титровании в присутствии эриохром черного Т образуется красно-фиолетовый комплекс, в результате чего точку эквивалентности определить невозможно. Следовательно, обязательное условие при применении триэтаноломина — получение прозрачных растворов. По данным Пршибила [1053], для маскирования 30 мг алюминия нужно вводить 5—7 г триэтаноломина. Объем титруемого раствора должен составлять в этих условиях 250—350 мл. По другим данным [1297], в присутствии 20 мл триэтаноломина мешают 170 мг Al_2O_3 . Вольман [1279] указывает на возможность маскирования с помощью 2 г триэтаноломинхлорида до 250 мг алюминия. Для маскирования алюминия можно рекомендовать следующую методику [1053].

Анализируемый раствор, содержащий не больше 120 мг алюминия, разбавляют до 250—300 мл, добавляют 0,5—1 г NH_4Cl , 5—20 мл (в зависимости от содержания алюминия) чистого триэтаноломина. Тщательно перемешивают и добавляют несколько миллилитров аммиачного буферного раствора с pH 10. Такой раствор сразу или через некоторое время должен стать прозрачным. После добавления индикатора титруют при сильном перемешивании раствором комплексона III до темно-синей окраски. Первоначальная окраска возвращается, особенно при высоких содержаниях алюминия; на это не следует обращать внимания. Если использовать 2—3 мл 2N раствора NaOH для раст-

ворения $Al(OH)_3$, то переход окраски устойчив. Добавление NH_4Cl необходимо особенно при больших количествах магния. Иначе временно образующийся при введении триэтанолamina осадок $Al(OH)_3$ частично увлекает магний, после добавления буферного раствора осадок $Mg(OH)_2$ растворяется медленно, и результаты по магнию могут получиться заниженными [1053].

Чтобы избежать образования осадка $Al(OH)_3$, Моррис [974] рекомендует нейтрализовать кислые анализируемые растворы при помощи KOH лишь до pH 1,5—2,0, затем быстро в один прием при энергичном перемешивании добавить триэтанолamin. При этом вскоре достигается значение pH 5,5, необходимое для образования комплекса алюминия с триэтанолaminом, и осадок $Al(OH)_3$ не успевает образоваться. При медленном добавлении триэтанолamina образующийся при $pH \sim 4$ осадок $Al(OH)_3$ с трудом растворяется после введения триэтанолamina.

Марганец. В щелочной среде марганец выделяется в виде гидратированных окислов; окисленный кислородом воздуха до четырехвалентного состояния, он разрушает индикатор, сильно влияет на переход окраски раствора в эквивалентной точке и делает невозможным комплексометрическое определение магния. Мешают даже следы марганца [1073, 1206].

В присутствии восстановителя (гидроксиламин, аскорбиновая кислота) марганец не мешает титрованию, но титруется совместно с магнием, завышая результаты по магнию. В таких определениях содержанием марганца можно пренебречь лишь тогда, когда он присутствует в виде следов. Малые и умеренные количества марганца можно маскировать триэтанолaminом или цианидами. Если марганец присутствует в больших количествах, его приходится предварительно отделять в виде двуокиси, сульфида или диэтилдитиокарбамината. Триэтанолamin с $Mn(III)$ дает комплекс зеленого цвета, что мешает фиксированию эквивалентной точки. Поэтому триэтанолamin пригоден для маскирования лишь следов марганца. Использование триэтанолamina для маскирования марганца описано в работах [56, 235, 922, 1021, 1022, 1047, 1051, 1279].

Марганец можно маскировать цианидами [481, 553, 614, 701, 1042, 1047]. По сравнению с комплексами других металлов цианидный комплекс $Mn(II)$ довольно слабый, так что $Mn(II)$ даже в присутствии цианидов титруется комплексом III . Цианидный комплекс $Mn(III)$, напротив, довольно прочный, для иона $[Mn(CN)_6]^{3-}$ логарифм $K_{уст}$ составляет 28 [701], по другим данным — 9,7 [1047]. Поэтому, если предварительно окислить марганец до трехвалентного состояния, а затем связать в цианидный комплекс, то значительные количества его не будут мешать определению магния.

Повондра и Пршибил [1047] предложили удобный способ перевода марганца в комплексный цианид. Если окислить $Mn(II)$ в $Mn(III)$ в щелочной среде, содержащей триэтанолamin, а затем добавить достаточное количество цианида и снизить щелочность, то

марганец можно перевести в почти бесцветный комплекс $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Окисление марганца в щелочном растворе, содержащем кислород, протекает медленно. В присутствии триэтанол-аммина окисление марганца сильно ускоряется и осадок гидрокси-ди марганца не образуется. При понижении рН до 11 добавлением уксусной кислоты комплекс $\text{Mn}(\text{III})$ с триэтаноламином разрушается и в присутствии KCN легко образуется цианидный комплекс. Этим методом можно маскировать 80—100 мг Mn , не мешая комплексонометрическому титрованию Mg , Ca или суммы Mg и Ca . Цианидами одновременно маскируются и другие двухвалентные металлы, а с помощью триэтанолamina — алюминий и железо.

В коническую колбу емкостью 500 мл вводят от 10 до 30 мл (в зависимости от ожидаемого количества марганца) 20%-ного раствора триэтанолamina и разбавляют водой до 60 мл (10 мл раствора триэтанолamina достаточно для связывания 30 мг Mn). На каждые 10 мл введенного триэтанолamina добавляют 5 мл 10%-ного раствора NaOH , после этого рН раствора составляет $\sim 12,5$. В этот раствор при сильном перемешивании вводят медленно из пипетки анализируемый раствор. Для завершения окисления марганца раствор время от времени сильно перемешивают и оставляют на 3 мин. Затем при постоянном перемешивании вводят 3 г KCN , осторожным добавлением уксусной кислоты снижают рН раствора до 11. На создание оптимальной среды указывает изменение окраски раствора из зеленой в желто-коричневую. После этого сразу добавляют 15 мл аммиачного буферного раствора с рН 10 и 20 мл NH_4OH (уд. вес 0,9). При неправильном окислении марганец может выделиться в виде гидратированной двуокиси, которую легко перевести в раствор добавлением нескольких капель 1%-ной H_2O_2 . К прозрачному раствору добавляют известное количество 0,05 M раствора комплексона III и через несколько минут его избыток оттитровывают раствором соли кальция по тимолфталекону до появления интенсивной синей окраски. Этим методом можно определять Mg или сумму Mg и Ca в присутствии высоких концентраций марганца.

При определении 5—25 мг Mg в присутствии 25—85 мг Mn относительная ошибка не превышает 0,7% [1047].

Для ускорения образования цианидного комплекса $\text{Mn}(\text{III})$ можно использовать также перекись водорода [70]. Значение рН раствора при маскировании марганца в виде $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ должно составлять 9,70 [701], по другим данным [1047] — 10,3.

Титан. Для маскирования титана используют триэтанолamin [1279, 1297]. С помощью 20 мл триэтанолamina можно маскировать до 30 мг TiO_2 [1297]. В этом случае рекомендуется применять в качестве индикатора не эриохром черный Т, а α -крезолфталеин-комплексон.

Для маскирования титана можно применять и винную кислоту [111]. Комплексопат титана, как известно, образуется медленно, особенно в условиях определения магния (в щелочной среде и без нагревания). Кроме того, титан с эриохром черным Т реагирует также медленно. Если титан связать в виннокислый комплекс, можно успеть оттитровать магний до образования комплекса титана с этим индикатором. Образующаяся в эквивалентной точке сине-голубая окраска сохраняется в течение 15—20 сек., затем появляется бурый оттенок. Описанный метод может найти лишь

весьма ограниченное применение (для анализа бинарных смесей титана и магния). Обычно в материалах, содержащих титан и магний, присутствуют еще Al, Fe, Mn и другие металлы, которые одной винной кислотой не маскируются.

Попытки связать титан в комплексы с тироном, фторидами, перекисью водорода, цитратами оказались безуспешными [964].

Хром. Небольшие количества хрома после окисления до шестивалентного состояния не мешают определению магния [1151]. Хром лучше всего окислять бромной водой в щелочном растворе, а не перекисями натрия или водорода. Большие количества хрома (VI) делают неясным изменение окраски в эквивалентной точке.

Предлагалось маскировать хром глицерином [881]; в этом случае до 40 мг Cr (III) в 100 мл раствора не мешают комплексометрическому определению магния.

Другие металлы. Цианидами маскируют Cu, Zn, Cd, Co, Ni и V [63, 110, 600, 888, 906, 1134, 1151, 1162, 1212, 1251], а триэтиламином — следы меди [922]. Fe, Cu, Zn и другие можно осадить в виде сульфидов [133, 382, 1212]. Очевидно, сульфиды применимы для осаждения лишь малых количеств тяжелых металлов, так как титрование в присутствии большого осадка сульфидов может привести к сорбции ионов из раствора.

Для маскирования Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, As, Sb и Bi предложено использовать унитиол — 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия [80, 81, 248—251]. Унитиол по своему действию похож на 2,3-димеркаптопропанол, но в отличие от последнего лучше растворим в воде и более устойчив в водных растворах. Унитиол с перечисленными металлами образует комплексы, более прочные, чем соответствующие комплексонаты. Большие количества Zn, Cd, Hg, Sn, Pb и As, комплексы которых бесцветны, не мешают определению магния. Комплексы Bi и Sb с унитолом желтого цвета, поэтому они не мешают лишь при ограниченном содержании; если количество Bi и Sb в 100 мл раствора не превышает 20 мг, то переход окраски в эквивалентной точке бывает достаточно четким. Сам унитиол не мешает комплексометрическому определению магния. В случае титрования в присутствии Pb и Hg унитиол надо вводить раньше буферного раствора, так как эти металлы осаждаются аммиаком. Унитиол с Ag, Co, Cu, Mn и Fe образует комплексы, интенсивно окрашенные в аммиачной среде, поэтому эти металлы мешают при использовании унитиола в качестве маскирующего вещества. При маскировании металлов подгруппы цинка унитиол с успехом может заменить цианиды.

Для титрования магния применяют следующую методику [249].

К анализируемому раствору прибавляют 20 мл 2%-ного раствора унитиола, 5 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, разбавляют водой до 100 мл, добавляют эрисхром черный Т и титруют магний раствором комплексона III.

С помощью β -меркаптопропионовой кислоты маскируют Fe (III), Cu (II), Co, Bi, Hg (II) [1284]. Комплексы Bi, Cu и Hg с β -меркаптопропионовой кислотой бесцветны, поэтому даже зна-

чительные количества этих металлов — до концентрации $10^{-2} M$ — не мешают комплексометрическому титрованию магния. Fe (III) и Co в щелочной среде дают окрашенные комплексы, поэтому в присутствии больших количеств этих металлов переход окраски нечеткий, верхний допустимый предел их составляет $2 \cdot 10^{-4} M$.

Для маскирования Cu, Zn, Cd, Hg, Co и Ni можно использовать β -аминоэтилмеркаптан [4283], образующий с ними бесцветные или слабоокрашенные комплексы.

При комплексометрическом титровании магния висмут маскируют эриохром черным Т, который является одновременно индикатором для магния [413].

Для устранения блокирования эриохром черного Т следами тяжелых металлов предложено титровать комплексом III анализируемым раствором [766]. Однако при массовых анализах такой прием неудобен. В присутствии никеля, образующего прочный комплекс с эриохром черным Т, предлагалось обратное титрование избытка комплексона III раствором соли кальция [906].

Одновременное маскирование нескольких мешающих элементов с использованием смесей маскирующих веществ. Очень эффективно применение смеси триэтанолamina и цианидов [536, 582, 583, 664, 1053]. Пршибил [1053], используя смесь триэтанолamina и KCN, определял магний в присутствии Al, Ni, Co, Cu, Zn и малых количеств Fe. Из этих металлов Cu, Ni и Co с триэтанолaminом образуют интенсивно окрашенные комплексы, которые цианидами переводятся в соответствующие цианидные комплексы; из них только цианидный комплекс кобальта окрашен в желтый цвет. В присутствии больших количеств кобальта при титровании с эриохром черным Т окраска раствора в эквивалентной точке меняется от огненно-красной до темно-зеленой или сине-зеленой.

Иногда при использовании смеси триэтанолamina и цианидов рекомендуют вводить восстановители — аскорбиновую кислоту [237, 710, 712, 898, 1252] или гидроксилamin [414, 710, 879, 1142, 1143, 1241]. Введение восстановителя облегчает связывание железа в цианидный комплекс, но затрудняет образование комплекса марганца с триэтанолaminом и цианидами, так как в обоих случаях образуются комплексы трехвалентного марганца.

Для одновременного маскирования Fe (III), Al и Ti используют смесь триэтанолamina и винной кислоты [1295—1297] или смесь триэтанолamina и сегнетовой соли [1269].

При определении магния в алюминиевых сплавах для маскирования мешающих элементов применяют смесь триэтанолamina, цианида, аскорбиновой кислоты и сегнетовой соли [553]. В качестве маскирующего вещества использована смесь триэтанолamina (для связывания Fe, Al и Mn) и сульфида натрия (для маскирования меди) [320].

В табл. 18 приведены способы маскирования мешающих элементов.

Способы маскирования мешающих элементов при комплексонометрическом определении магния

Комплексообразующий агент	Маскируемые элементы	Индикатор для титрования магния	Литература
Триэтаноламин или триэтаноламинхлорид	Al, Fe, Ti, Mn, следы Cu	Эриохром черный Т	[76, 582, 583, 880, 922, 1279, 1299]
	То же	Метилтимоловый синий	[56, 422, 423, 1158, 1294, 1296]
	Al, Fe, Ti, следы Cu	Бериллон II ИРЕА	[407]
	То же	o-Креволфталенин-комплексон	[1297]
	»	Кислотный хром темно-синий	[731]
	Fe, Al, Mn	Тимолфталексон	[235, 546, 974, 1194]
	Al, Ti	Омега хром черный VS	[787]
	Al, следы Cu	Омега хром синне-зеленый BL	[493]
Цианиды	Cu, Zn, Ni, Co, Zn, Cd, Hg, Ni, Co	Эриохром черный Т Солохром черный PV	[960, 1151, 1251] [845]
	Mn, Zn	Тимолфталексон	[157]
Цианиды и аскорбиновая кислота	Fe	Эриохром черный Т	[638, 698, 1073]
Цианиды и Na ₂ SO ₃	Fe	То же	[481]
Цианиды и H ₂ O ₂	Mn	»	[701]
Винная кислота	Ti	»	[111]
	Al	»	[481]
Сегнетова соль	Al, Fe	Кислотный хром синий K	[46]
		Тимолфталексон	[143]
Лимонная кислота	Al	Эриохром черный Т	[303]
Унитиол	Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi	То же	[80, 81, 248—251]
Диэтилдитиокарбамат натрия	Fe	»	[562]
	Следы Cu	»	[815]
Сульфид натрия	Fe, Cu, Zn, Mn	»	[133, 382, 1212]
Этиленгликоль-бис-(β-аминоэтиловый эфир)-N, N, N', N'-тетракусная кислота	Ca	»	[154, 529]
Глицерин	Cr	»	[881]
	Fe	Тимолфталексон	[881]

Комплексообразующий агент	Маскируемые элементы	Индикатор для титрования магния	Литература
Смесь цианидов, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Fe, Mn, Ni	Эриохром черный Т	[771]
Смесь цианидов и Na_2S	Тяжелые металлы	»	[757, 1299]
Смесь триэтанолamina и $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	U, Fe, Al	Метилтимоловый синий	[936a]
Смесь триэтанолamina и KCN	Al, Fe, Mn	Эриохром черный Т	[582, 583, 586, 686]
	Al, Cu, Zn, Ni, Co, Fe	»	[1053]
Смесь триэтанолamina и KCN	Fe, Al, Mn	Метилтимоловый синий	[356]
	Fe, Al, Mn	Тимолфталексон	[479, 546]
		Обратное титрование избытка комплексона III раствором соли кальция с тимолфталексоном	[1047]
Смесь триэтанолamina, KCN и аскорбиновой кислоты	Fe, Al	Эриохром черный Т	[237, 710, 712, 898, 1242]
Смесь триэтанолamina, KCN, аскорбиновой кислоты и сегнетовой соли	Al, Fe, Mn, тяжелые металлы	То же	[553]
Смесь триэтанолamina, KCN, аскорбиновой кислоты и лимонной кислоты	Al, Fe, Mn, тяжелые металлы	»	[174]
Смесь триэтанолamina, KCN (или NaCN) и $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	Fe, Al	»	[114, 710, 879, 1034, 1142, 1143, 1240]
Смесь триэтанолamina, KCN и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Al, Fe, Mn, тяжелые металлы	»	[614]
Смесь триэтанолamina, KCN и Na_2S	Al, Fe, Mn, тяжелые металлы	»	[543]
Смесь триэтанолamina и Na_2S	Al, Fe, Mn, Cu	»	[320]
Смесь триэтанолamina и винной кислоты (или сегнетовой соли)	Fe, Al, Ti	»	[1269, 1295, 1297]
Смесь триэтанолamina, диэтилдитиокарбамината натрия, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и NaF	Al, Fe, Cu	Кислотный хром темно-синий	[78]

При комплексометрическом определении магния необходимо считаться с возможным влиянием некоторых анионов, попадающих в раствор из анализируемого образца или с осадителем, применяемым для отделения сопутствующих металлов от магния.

Хлориды, сульфаты, нитраты и перхлораты не мешают комплексометрическому определению магния. Не мешают также до 4,4 г $\text{MoO}_4^{2-}/\text{л}$ [1069], до 0,2 г $\text{SiO}_4^{2-}/\text{л}$ [874], в небольших количествах цитраты [1163] и тартраты. В больших концентрациях цитраты и тартраты ухудшают переход окраски в эквивалентной точке [964]. Из анионов определению магния мешают фториды, оксалаты и фосфаты. Фториды и оксалаты мешают вследствие комплексообразующего действия. В присутствии фосфат-ионов в щелочной среде осаждается фосфат магния и получаются заниженные результаты [219, 620, 630, 960, 1119 и др.]. Фосфат магния затем постепенно растворяется в комплексоне III, поэтому переход окраски в эквивалентной точке бывает нечетким. По данным разных авторов, не мешают следующие количества фосфат-ионов: 10 мг/л [1212], до 15 мг/100 мл при определении 2 мг Mg [219]. Согласно [598, 629], можно определять 1 мг Mg в 70 мл раствора в присутствии 1 мг P (в виде фосфата), если титровать быстро после добавления буферного раствора.

Для устранения влияния фосфатов некоторые авторы предлагают обратное титрование избытка комплексона III раствором соли магния. Однако такой способ не позволяет устранять влияния фосфатов [623], эквивалентная точка оказывается нерезкой и получаются неточные данные. Если для титрования использовать не комплексон III, а комплексонат цинка, то изменение окраски раствора в эквивалентной точке более резкое [623]. Комплексонат цинка, как и комплексон III, растворяет фосфаты магния и кальция; при комнатной температуре растворение заканчивается за несколько минут.

К 200 мл воды прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, эриохром черным T и титруют 0,01 M раствором комплексона III до синей окраски. Затем добавляют анализируемый раствор и сразу же титруют раствором, 0,01 M по комплексону III и 0,05 M по комплексонату цинка до синей окраски. После достижения эквивалентной точки синяя окраска медленно переходит в красную. После этого раствору дают стоять в течение 2—3 мин. и снова титруют, как и раньше, до синей окраски [623].

При комнатной температуре по описанному методу можно определять < 5 мг Mg в присутствии 10 мг P_2O_5 или < 2 мг Mg в присутствии < 20 мг P_2O_5 . С большими количествами магния титрование не удастся, так как выделяющийся осадок фосфата магния не растворяется при комнатной температуре во время титрования. В таких случаях надо титровать горячие растворы, тогда удастся определять 2—5 мг Mg в присутствии 50 мг P_2O_5 .

Мидлтон [960] предлагает вводить молибдат аммония, чтобы предотвратить осаждение фосфатов магния и кальция.

К 25 мл анализируемого раствора, содержащего ~ 1,5 мг Mg, и ~ 4 мг Ca, добавляют 20 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, энергично перемешивают, добавляют 50 мл буферного раствора, содержащего 66 г NH_4Cl и 600 мл NH_4OH (уд. вес 0,9) в 2,5 л воды. Вводят 1 мл 3%-ного раствора $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 2 мл 2%-ного раствора KCN, эриохром черный Т и титруют 0,01 M раствором комплексона III.

Чтобы избежать образования осадка фосфата магния, предлагалось использовать в качестве титранта анализируемый раствор [77], в качестве индикатора применяли кислотный хром темносиний. Отмечается [902], что при титровании в присутствии триэтанолamina не наблюдалось серьезных помех со стороны фосфатов, по-видимому, из-за медленного образования фосфата магния в этих условиях. Когда в анализируемом растворе присутствуют значительные количества фосфатов, их следует предварительно отделить. Об отделении фосфатов см. гл. III.

С влиянием оксалат-иона приходится считаться потому, что очень часто применяют отделение кальция от магния в виде оксалата. Магний титруют раствором комплексона III как в присутствии осадка оксалата кальция, так и после его фильтрации. В обоих вариантах получаются неточные результаты по магнию. Ошибки в определении магния возникают прежде всего из-за частичного растворения оксалата кальция в воде, которое возрастает в присутствии комплексона III [180]. Кроме того, при высокой концентрации оксалат-ионов наблюдается нерезкое изменение окраски раствора в эквивалентной точке вследствие образования оксалатных комплексов магния [325, 369, 466, 527, 827, 1069, 1194], что снижает точность метода. Шварценбах [466] считает, что оксалаты нельзя применять для удаления Ca, Sr и Ba при комплексонометрическом определении магния. Для отделения кальция от магния лучше использовать молибдаты и вольфраматы [433, 456, 570, 600, 614, 618, 960, 1029, 1137, 1238], которые не мешают комплексонометрическому определению магния. Подробно см. в гл. III.

Авторы работы [139] изучили влияние некоторых органических веществ на комплексонометрическое определение магния. Тростниковый сахар, декстрин, формалин, нефть не мешают титрованию магния с индикатором эриохром черным Т. Стеарат натрия и пальмитиновая кислота резко завышают результаты определения магния.

Комплексонометрическое титрование смесей магния с другими металлами

Магний и кальций. Во многих анализируемых материалах кальций сопутствует магнию, кроме того, при групповом отделении других металлов всегда остается в растворе вместе с ним. Известно много способов отделения кальция от магния, но все они довольно длительны и неприемлемы для экспрессных определений магния. Поэтому особое значение имеют методы определения маг-

ния без отделения кальция. Комплексонометрическое определение магния без отделения кальция осуществляется тремя способами: титрованием после связывания кальция в комплексе этиленгликоль-бис- (β -аминоэтиловый эфир)-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой, титрованием в одной аликвотной части раствора суммы магния и кальция при pH 10, в другой — одного кальция при pH 12—12,5 и определением содержания магния по разности, последовательным титрованием кальция и магния в одном и том же растворе при различных значениях pH. Возможности использования первого способа весьма ограничены, так как применяющийся комплексообразующий агент трудно доступен. Кроме того, метод позволяет определять лишь один магний. В двух других способах точность определения магния зависит также и от точности метода титрования кальция, что в свою очередь определяется выбором индикатора для кальция и мерами по уменьшению соосаждения кальция с осадком $Mg(OH)_2$. Как правило, титрование суммы магния и кальция проходит без затруднений, но при титровании кальция иногда наблюдается нерезкий переход окраски раствора в эквивалентной точке. Следовательно, точность определения магния в конечном счете определяется точностью определения кальция. Поэтому здесь будут кратко рассмотрены индикаторы для комплексонометрического титрования кальция и способы уменьшения соосаждения кальция с осадком гидроокиси магния.

М у р е к с и д — наиболее часто применяемый индикатор для комплексонометрического титрования кальция. Титруют при pH 12—13, в эквивалентной точке окраска меняется от красной до сине-фиолетовой. Во многих случаях при большом соотношении $Mg : Ca$ и высоких концентрациях солей других металлов переход окраски нерезкий [611, 639, 1211]. Более отчетливый переход окраски (от красно-коричневой до голубой) наблюдается при использовании смеси мурексида с нафтоловым зеленым В [710, 733, 858, 1015, 1072, 1169, 1170, 1209, 1279, 1297, 1300]. Индикаторную смесь готовят растиранием 1 г мурексида и 4 г нафтолового зеленого В с 500 г NaCl [710] или 0,2 г мурексида и 0,5 г нафтолового зеленого В с 140 г NaCl [1279]. Со смесью мурексида с нафталиновым желтым и нафтоловым желтым (10 : 3 : 7) также переход окраски более резкий, чем с одним мурексидом [1033].

Ф л у о р е к с о н (к а л ь ц е и н) как индикатор для комплексонометрического титрования кальция лучше, чем мурексид [143, 281, 320, 331, 529, 546, 656, 686, 727, 787, 818, 872, 878, 930, 974, 1049, 1055, 1074, 1081, 1150, 1158, 1159, 1187, 1212, 1240, 1241, 1249, 1294, 1295, 1297]. Титруют при pH 12,5, в эквивалентной точке исчезает желто-зеленая флуоресценция, вызываемая комплексом кальция с флуорексоном* и появляется розовая окраска свободного индикатора. Переход значительно более резкий, чем при титровании с мурексидом и даже со смесью мурексида с наф-

* Сам флуорексон при pH > 11,5 не флуоресцирует.

головым зеленым В. Индикатор применяют в виде смеси с NaCl в соотношении 1 : 1000 [1294]. Флуорексон устойчив по отношению к окислителям, например к хлоратам и нитратам в щелочной среде; не мешает даже 1 г KClO₃ [974]. При титровании в присутствии триэтанолamina и винной кислоты четкость изменения окраски значительно снижается [422, 423, 1207, 1211, 1297]. Вместо флуорексона предлагались различные смеси его с другими индикаторами — с мурексидом [1279], с тимолфталейном [281, 356, 1227], с метилтимоловым синим [586].

Тимолфталексон при титровании кальция дает довольно резкий переход окраски от синей к серой [420, 1211]. По четкости изменения окраски тимолфталексон превосходит мурексид, кислотный хром темно-синий, кальцион, метилтимоловый синий, флуорексон и глиоксаль-бис-(*o*-оксианил). Тимолфталексон устойчив в присутствии больших количеств Fe (III); не мешают титрованию кальция 10 г SO₄²⁻, 7 г Cl⁻, 5 г NO₃⁻, 5 г Na⁺ [420]. В присутствии больших количеств солей окраска меняется от голубой до фиолетово-синей. Тимолфталексон применяют в виде сухой смеси с KCl в соотношении 1 : 100 или в виде 0,05%-ного водного раствора (при титровании вводят 4—5 капель). О применении тимолфталексона см. также [7, 226, 235, 665, 870].

Хорошим индикатором для комплексонометрического титрования кальция является гидрон II [8, 203а, 255, 416, 422, 423] — смесь кислотного хром темно-зеленого Ж [7-(2-окси-5-нитробензолазо)-1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты] с нафтоловым желтым в соотношении 1 : 1; индикатор готовят смешиванием равных объемов 0,5%-ных растворов красителей. В эквивалентной точке окраска раствора меняется от розовой до зеленой. С гидроном II можно титровать кальций в присутствии 100-кратных количеств Mg, Zn, Co, Ni. Не мешают Cu, Mn, Fe при содержании < 1 мг/л [255]; в присутствии триэтанолamina не мешают значительные количества железа [422, 423].

Глиоксаль-бис-*o*-оксианил служит хорошим индикатором для кальция [740]. В эквивалентной точке окраска раствора меняется от коричнево-красной до лимонно-желтой. Титрование возможно в присутствии железа и алюминия после маскирования их триэтанолaminом.

Кальцион — натриевая соль 1-(2-окси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислоты (другие названия — калкон, эриохром синечерный R) и кальционкарбоновая кислота — 2-окси-1-(2-окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-3-нафталинкарбоновая кислота. Окраска меняется от красной до синей, однако в присутствии больших количеств магния переход окраски нерезкий [1055]. В присутствии триэтанолamina переход окраски установить невозможно. О применении кальциона и кальционкарбоновой кислоты см. в [585, 665, 761, 893, 901, 906, 922, 974, 995, 1023, 1081, 1083, 1088].

Кислотный хром темно-синий как индикатор для кальция несколько лучше, чем мурексид [38, 731]. В эквива-

лентной точке окраска меняется от розово-красной до сиренево-синей.

К а л р е д — 2-окси-1-(2-окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-3-нафтойная кислота [65, 114, 139, 154, 219, 238, 902, 1102, 1281] особых преимуществ по сравнению с мурексидом не имеет. Из других индикаторов, применяемых сравнительно редко, можно упомянуть ализариновый черный SN [539, 717, 1212, 1228, 1262], фталенин-комплексон [561, 787, 1126], α -нитрозо- β -нафтол [479], плазмокоринф [875a].

Из рассмотренных выше индикаторов для кальция наибольшего внимания заслуживают гидрон II, тимолфталексон, флуорексон.

При титровании кальция со всеми индикаторами надо считаться с возможностью соосаждения кальция с осадком $Mg(OH)_2$. Для уменьшения соосаждения надо энергично перемешивать раствор во время титрования и использовать для определения сравнительно малые количества магния и кальция. Для снижения соосаждения предлагалось вводить сахарозу [208, 318, 381, 1227], желатин [906], винную кислоту [500, 1208], поливинилловый спирт [907], карбоцелль — натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы [1121], ацетилацетон [585]. Однако этот способ заметного эффекта не дает. Для предотвращения осаждения магния при титровании кальция предлагалось связывать магний в тартратный комплекс [1207], однако при этом получаются завышенные результаты по кальцию [585]. Попытки уменьшить соосаждение кальция гомогенизацией осадка $Mg(OH)_2$ не имели успеха [901].

Соосаждение кальция можно устранить обратным титрованием избытка комплексона III раствором соли кальция [697, 885].

Часто в анализируемых растворах содержатся большие количества солей аммония, которые мешают титрованию кальция. Их можно удалить кипячением с NaOH или KOH [887, 1155], выпариванием с HNO_3 [853], обработкой окислителями — смесью HNO_3 и $NaNO_2$, царской водкой [208]; лучший метод — разрушение окислителями.

П о с л е д о в а т е л ь н о е т и т р о в а н и е м а г н и я и к а л ь ц и я в одном растворе. Сначала при pH 12—13 титруют кальций, затем добавлением кислоты снижают pH до 10 и титруют магний с тем же или другим индикатором.

При использовании мурексида и эриохром черного T перед титрованием магния разрушают мурексид кипячением с кислотой или бромной водой, а затем восстанавливают избыток брома солянокислым гидроксиламином [16, 40, 531, 605, 607a, 609, 640, 716, 830, 874, 1079, 1086, 1300].

О последовательном титровании с использованием индикаторов эриохром черного T и смеси флуорексона с тимолфталенином см. в [550], цинкхрома R (или кальциона) и эриохром черного T — в [906], кальцеина синего (β -метилумбеллиферонметилеуксусной кислоты) в [683].

Магний, кальций и стронций. Стронций титруется вместе с магнием при pH 10 и вместе с кальцием при pH 12,5. Можно тит-

ровать сумму Mg, Ca и Sr при pH 10 и сумму Ca и Sr при pH 12,5, а содержание магния определить по разности.

Магний и цинк. Цинк можно титровать с индикатором метилтимоловым синим или ксиленоловым оранжевым при pH 6,0—6,1 [616], с индикаторной системой ферри-ферроцианид и диметилнафтидин при pH ~ 5 [577], а затем после подщелачивания раствора до pH 10 в том же растворе титровать магний.

Для одновременного определения магния и цинка можно использовать маскирование последнего унитиолом [249].

К анализируемому раствору, содержащему магний и цинк, прибавляют 20 мл раствора унитиола (в зависимости от содержания цинка можно применять 2%, 1% или 0,2%-ный), 5—10 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, эриохром черный Т, разбавляют водой до 100 мл и титруют 0,05; 0,025 или 0,005 M раствором комплексона III. Прибавляют 1—5 мл 30%-ной H_2O_2 , освободившиеся ионы цинка титруют комплексом III [249].

Предлагалось титровать цинк с эриохром черным Т при pH 6,8 (малеатный буферный раствор), затем при pH 10 титровать магний с тем же индикатором [577, 616]. Однако значения pH, при которых цинк и магний взаимодействуют с эриохром черным Т, очень близки (6,3—7,0 и > 7,5 соответственно). Поэтому этот метод менее надежен, чем приведенные выше.

Магний и кадмий. Сначала при pH 6,8 титруют кадмий раствором комплексона III, содержащим цинк, в присутствии индикатора солохром черного W DFA. Затем титруют магний при pH 10 с тем же индикатором [576]. Кадмий с комплексом III реагирует только при pH > 8; но в присутствии цинка реагирует количественно уже при pH 6,3—7,0. Возможность такого титрования Браун и Хейс [576] объясняют тем, что с комплексом III кадмий дает более прочный комплекс, чем цинк, $pK_{\text{нест}}$ составляют 16,6 и 16,2 соответственно, а комплекс кадмия с солохром черным W DFA менее стоек, чем комплекс цинка с тем же индикатором. Свободные ионы кадмия замещают цинк в его комплексонате, освободившийся цинк в эквивалентной точке дает окрашенный комплекс с солохром черным W DFA. Фактически индикатором является цинк в сочетании с солохром черным W DFA. Для создания pH 6,8 используют малеиновый буферный раствор (6,185 г малеиновой кислоты суспендируют в 250 мл воды, добавляют 100 мл 1 N раствора NaOH и разбавляют водой до 500 мл). Индикатор растворяют в смеси равных объемов триэтанолamina и изопропанола. Концентрация комплексона III 0,01 M, концентрация цинка в этом растворе 0,025 M.

Магний и марганец. Для последовательного определения магния и марганца в одном растворе титруют комплексом III сумму их с эриохром черным Т при pH 10. Затем осаждают MgF_2 фторидом, освободившийся комплексон III титруют раствором со-

ли марганца. Объем последнего раствора, пошедшего на титрование, эквивалентен содержанию магния.

К 100 мл анализируемого раствора добавляют 0,2 г $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, аммиачный буферный раствор с рН 10, эриохром черный Т, нагревают до 40° С и титруют комплексом III до чисто-синей окраски. Вводят 2—3 г NaF , перемешивают магнитной мешалкой 1 мин. и титруют раствором соли марганца до появления исчезающей красной окраски. Перемешивают 1 мин., избыток марганца оттитровывают комплексом III до чисто-синей окраски [4130].

Аналогичный метод, но с двумя титрованиями в двух аликвотных частях описан в работе [469].

Магний, марганец и цинк (или кадмий). Прием с использованием фторида применяют также для анализа смесей Mg, Mn и Zn [1091, 1130], Mg, Mn и Cd [634].

При анализе смеси Mg, Mn и Cd к анализируемому раствору добавляют несколько кристалликов $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (для предупреждения окисления марганца) и 3 мл буферного раствора с рН 10, нагревают до 40° С и титруют суммой Mg, Mn и Cd 0,05 M раствором комплексона III с эриохром черным Т. Прибавляют ~ 2 г NH_4F , перемешивают 1 мин. и оттитровывают освободившийся комплексон III 0,05 M, раствором MnSO_4 содержащим, немного $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, с тем же индикатором.

Аналогичный метод применяется при анализе смеси Mg, Mn и Zn.

Магний и никель. Для одновременного определения магния и никеля титруют сумму их с эриохром черным Т при рН 10. В другом растворе определяют никель обратным титрованием избытка комплексона III раствором CuSO_4 индикатором пиридил-азо-нафтолом (изменение окраски от желтой до сиреневой или синей) [360]. Титруют также при рН 10 сумму магния и никеля раствором комплексона III со смесью мурексида и эриохром черного Т в качестве индикатора (в эквивалентной точке окраска меняется от оранжевой до фиолетовой).

В другой части раствора определяют никель титрованием избытка комплексона III раствором FeCl_3 при рН 5. Содержание магния находят по разности [485].

Магний, кальций и марганец. При анализе растворов, содержащих Mg, Ca и Mn, предложены следующие приемы. После отделения полуторных окислов в одной аликвотной части раствора определяют кальций титрованием с индикатором мурексидом, во второй — сумму Mg, Ca и Mn с эриохром черным Т, в третьей — марганец фотометрически с формальдоксимом. Содержание магния находят по разности [326]. По другому варианту в одной аликвотной части в аммиачном буферном растворе титруют сумму Mg, Ca, Mn с индикатором кислотным хром темно-синим, затем с мурексидом в присутствии аммиачного и боратного буферных растворов и NaOH титруют сумму Mn и Ca. Содержание магния находят по разности [230]. В анализируемом растворе должно быть не более 2 мг Mn, при больших количествах выпадает коллоидный осадок MnO_2 , и получаются неверные результаты.

Об определении Mg, Ca и Mn в смеси см. также в [329].

Бинарные смеси магния с медью, кобальтом, никелем и со свинцом. Для определения магния в бинарных смесях с Cu, Pb, Co и Ni титрованием введенного избытка комплексона III раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ при pH 11 определяют суммарное содержание обоих компонентов. В другом растворе создают pH 8 и титруют так же. По разности двух титрований находят содержание второго компонента, а затем рассчитывают содержание магния. Определение основано на том, что при pH 8—9 Hg^{2+} вытесняет магний из его комплексоната, но не вытесняет Cu, Pb, Co и Ni. При pH 11 ионы Hg^{2+} не реагируют ни с одним из комплексонатов перечисленных металлов [843].

Магний, кальций, железо и алюминий. Одновременное определение Mg, Ca, Fe и Al можно выполнить следующим образом [478]. Сначала титруют железо при pH 1,5 раствором 1,2-диаминоциклогексан-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты с индикатором салициловой кислоты. Затем титруют алюминий при pH 2,0—2,2 в присутствии индикатора — комплекса меди с пиридил-азо-нафтолом. Оттитрованный раствор делят на две части. В одной из них после маскирования марганца комплексом III при pH 4,2—5,3 осаждают кальций в виде оксалата и титруют его раствором KMnO_4 . К другой части раствора прибавляют триэтанолламин, KCN (для маскирования марганца и некоторых других металлов), устанавливают pH 9,5—10 и титруют сумму магния и кальция раствором комплексона III с индикатором эриохром черным Т. Содержание магния находят по разности из двух последних титрований.

Об использовании комплексона III в полевых условиях

Для комплексонометрического определения магния в полевых условиях предложены таблетки, заменяющие раствор комплексона III [584, 758, 1269a]. Таблетки готовят прессованием смеси комплексона III с твердым инертным разбавителем — негигроскопичными растворимыми в воде аминами или их производными (диизопропаноламин, триизопропаноламин, этилендиамин, триоксиметиламинометан и др.). При растворении их в воде получается буферный раствор с pH 9—10. В таблетки можно вводить и индикатор. В смеси с триоксиметиламинометаном индикаторы могут храниться неограниченно долго.

Инструментальные методы установления эквивалентной точки при титровании магния комплексом III

Эквивалентная точка при комплексонометрическом титровании магния более точно устанавливается фотометрически. При фотометрическом титровании можно пользоваться более разбавленными растворами комплексона III, чем при визуальном установлении эквивалентной точки. При фотометрическом титровании с использованием эриохром черного Т или калмагита скачок на кривой настолько резкий, что можно применять 0,001 M раствор комплек-

сона III [1168, 1264]. Фотометрическое титрование возможно и в растворах, обладающих собственной окраской, например в почвенных экстрактах, окрашенных в желтый или светло-коричневый цвет [444]. Титрование надо проводить при такой длине волны, которой соответствует наибольшая разница в поглощении индикатора и комплекса магния. В случае эриохром черного Т, например, рекомендуется $\lambda = 530 \text{ нм}$ [840]. По мнению некоторых авторов [1293а], при малых количествах магния эквивалентную точку более точно можно установить при 660 нм , при этой длине волны получается более крутой изгиб на кривой титрования. Можно проводить последовательное фотометрическое титрование кальция и магния в одном растворе [840].

После добавления мурексида и создания рН 12 кальций титруют при 580 нм комплексом III. Образующийся осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не мешает установлению эквивалентной точки. Затем осадок растворяют в соляной кислоте, создают рН 10 при помощи аммиачного буферного раствора, вводят эриохром черный Т и титруют магний при 546 нм .

Кальций в присутствии магния можно титровать раствором этиленгликоль-бис-(β -аминоэтиловый эфир)-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты [696, 1099, 1115]. Магний, образующий менее прочный комплекс по сравнению с кальцием (соответствующие rK_n составляют 5,2 и 11 [466]), не титруется. Кальций титруют при рН 10 мурексидом с фотометрическим установлением эквивалентной точки при 508 нм , затем вводят эриохром черный Т и титруют магний комплексом III фотометрически при 622 нм [696].

Рекомендуемое некоторыми авторами [4137] сочетание визуального и фотометрического титрования позволяет ускорить анализ и в то же время получить высокую точность.

От аликвотной части анализируемого раствора отливают немного раствора и оставшуюся часть титруют быстро визуально раствором комплексона III с высокой концентрацией. Объем израсходованного раствора комплексона III записывают. Затем вливают отлитую часть раствора, ставят стакан с раствором в фотоэлектрический титратор и титруют более разбавленным раствором комплексона III. В расчетах учитывают общее количество израсходованного комплексона III.

В табл. 19 приведены индикаторы для фотометрического титрования магния. Предложено спектрофотометрическое титрование при 222 нм по собственному поглощению титруемого раствора, без индикатора [4193]. По данным авторов, даже при использовании $0,0013 \text{ M}$ раствора комплексона III наблюдается резкий скачок в эквивалентной точке. Однако титрование с индикатором предпочтительнее. О фотометрическом титровании магния см. также работы [506, 748, 836, 841, 886, 1117, 1137].

При титровании магния комплексами эквивалентную точку устанавливают также потенциметрическим и амперометрическим методами (см. раздел «Электрохимические титриметрические методы»). Об определении магния полуавтоматическим комплексонометрическим титрованием см. [822].

Методы комплексонометрического титрования магния с фотоэлектрическим фиксированием эквивалентной точки

Индикатор	λ , н.м.	Примечание	Литература
Эриохром черный Т	530		[840]
	650	В отдельной аликвотной части раствора титруют Са фотометрически с кальционом	[921, 923]
	650	Са титруют фотометрически с мурексидом при 525 н.м	[774, 805, 1007]
	600	Са титруют с кальционом при 600 н.м	[1081]
Калмагит	650		[699]
	650	Са титруют с эриохром синим SE	[1264]
Солохром черный PV			[844]
Кислотный хром темно-синий		Са титруют с мурексидом	[210]
Хромазурол S	580		[163]
Смесь эриохром синего черного В с нафтоловым зеленым В	Оранжевый светофильтр		[554]
Кислотный хром синий К		Сумму Mg и Са титруют при рН 10, Са титруют с тем же индикатором при рН 13	[100]
Оксинафтоловый синий		Титруют Са при рН 13 с оксинафтоловым синим (визуально), затем Mg при рН 10 с тем же индикатором (фотометрически)	[154a]

Титрование магния другими комплексонами

Из других комплексонов наибольшего внимания заслуживает 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (ДЦТА). Многие металлы (в том числе и магний) дают с ней более прочные комплексы (примерно на два порядка), чем с комплексоном III, в этом ее преимущество. Вследствие этого в эквивалентной точке получается более резкое изменение окраски раствора.

По методу, описанному в работе [1055], магний титруют раствором ДЦТА с индикатором метилтимоловым синим; кальций предварительно связывают в комплекс с этиленгликоль-бис-(β -аминоэтиловый эфир)-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой (ЭГТА). Большой избыток последней вводить нежелательно, поэтому

необходимое количество ЭГТА устанавливают титрованием кальция в части раствора в присутствии флуорексона. Израсходованный объем раствора ЭГТА и еще 1—2 мл вводят в раствор при титровании магния.

Для определения кальция к аликвотной части анализируемого раствора для создания pH 12—13 добавляют 1 M раствор КОН в количестве, составляющем одну десятую часть титруемого раствора и небольшое количество флуорексона (смесь с KNO_3 в соотношении 1:100). Титруют медленно 0,05 M раствором ЭГТА до исчезновения зеленой флуоресценции. В конце титрования раствор (в зависимости от концентрации индикатора) может иметь окраску от желтой до розовой. Во вторую аликвотную часть вводят ЭГТА в количестве, пошедшем на титрование кальция и 1—2 мл избытка, 20 мл буферного раствора (3 г NH_4NO_3 в 100 мл NH_4OH , уд. вес 0,9), добавляют метилтимоловый синий и титруют магний 0,05 M раствором ДЦТА до изменения окраски от синей до дымчато-серой. При больших количествах магния после добавления буферного раствора частично осаждается $Mg(OH)_2$, которая легко растворяется при нагревании до 40° С. Поэтому после титрования растворы надо нагревать, и если синяя окраска при этом возвращается, то надо титровать по каплям до ее исчезновения. Вводить аммонийные соли для избежания осаждения $Mg(OH)_2$ нежелательно, так как в этом случае переход окраски менее резкий. Описанный метод дает точные результаты при количествах магния не больше 25—30 мг.

Для устранения влияния других металлов можно использовать маскирующие вещества. При титровании в присутствии Al и Fe к кислому анализируемому раствору прибавляют 10 мл 20%-ного раствора триэтанолamina; если при этом появляется осадок, его растворяют в нескольких каплях HNO_3 (1 : 1) и титруют Ca и Mg, как описано выше. Если в анализируемом растворе присутствуют Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, их маскируют тиогликолевой кислотой. Если, кроме того, присутствует алюминий, то вводят смесь тиогликолевой кислоты и триэтанолamina. Малые количества Ni и Cd можно маскировать цианидом калия в щелочном растворе.

Комплексонометрическое титрование при помощи ДЦТА использовано для одновременного определения Fe, Ca и Mg в одном растворе [873]. Сначала при pH 2—3 при 60° С титруют железо с индикатором сульфосалициловой кислотой. Затем после охлаждения раствора до комнатной температуры и создания pH 12 титруют кальций с мурексидом. Последний разрушают прибавлением 5 мл (на каждые 100 мл титруемого раствора) 5 N HCl и после создания pH 9—10 (с помощью аммиачного буферного раствора) титруют магний с эриохром черным Т. Содержание магния не должно превышать 12—15 мг/100 мл во избежание сосаждения кальция с осадком $Mg(OH)_2$. Если присутствует алюминий, его маскируют триэтанолamiном. Метод применен для анализа воды, доломита и хлорной воды. В последнем случае влияние гипогалогенитов, окисляющих индикаторы (мурексид, эриохром черный Т), устраняют прибавлением к щелочному титруемому раствору 5%-ного раствора KSCN или KCN.

При анализе бинарной смеси Fe и Mg сначала при pH 2 титруют железо 0,05 M раствором ДЦТА с салициловой кислотой. По-

сле окончания титрования вводят 0,2—0,3 мл избытка титранта, создают рН 10 и титруют магний тем же титрантом с эриохром черным Т. При определении 5—20 мг Mg (и приблизительно равных количествах железа) относительная ошибка 0—0,4% [1052, 1054].

Предложен ряд вариантов комплексонометрического определения магния при помощи ДЦТА в материалах, содержащих фосфаты. При прямом титровании [1242] к анализируемому раствору добавляют комплекс цинка с ДЦТА, доводят рН до 3—4, смесь хорошо перемешивают, создают рН 8—10 прибавлением аммиачного буферного раствора, вводят эриохром черный Т и титруют магний раствором ДЦТА. Раствор во время титрования надо поддерживать горячим и около эквивалентной точки следует титровать медленно. Этот вариант для практического использования неудобен; лучше обратное титрование [825, 826]. В этом случае титруют при комнатной температуре. Наличие избытка ДЦТА и отсутствие аммиака в растворе при обратном титровании предотвращает осаждение магния в виде $MgNH_4PO_4$, и фосфат-ион не мешает титрованию магния даже при соотношении 2500 : 1. Обратное титрование выполняется значительно быстрее, чем прямое (определение из готовых растворов длится 20 мин.). Метод пригоден для определения очень малых количеств магния (0,1% и выше). Проводят три титрования. Обратным титрованием избытка ДЦТА раствором $MgSO_4$ при рН 10 с эриохром черным Т находят суммарное содержание всех металлов; обратным титрованием избытка ДЦТА раствором $ZnSO_4$ при рН 5 с ксиленоловым оранжевым находят сумму металлов, мешающих определению магния; обратным титрованием избытка ДЦТА раствором $CaCl_2$ при рН 12 в ультрафиолетовом свете с кальцеином определяют содержание кальция. Количество магния находят по разности из этих трех титрований. Фотометрическое фиксирование конца титрования в описанном методе позволяет получить большую точность, чем при визуальном титровании [826]; сумму всех металлов титруют при 650 нм, сумму мешающих металлов при 600 нм.

При титровании магния при помощи ДЦТА, кроме эриохром черного Т и метилтимолового синего, применяют также в качестве индикатора викторию фиолетовый [1020]. При рН > 9 индикатор имеет окраску от розовой до оранжевой, комплекс магния при рН 9,5—10,5 синего цвета. Влияние Cu, Ag, Cd, Co и Ni можно устранить при помощи цианидов, марганец можно связывать триэтанололамином и цианидами.

Описан метод титрования суммы магния и кальция раствором ДЦТА с потенциометрической регистрацией эквивалентной точки [1266—1268]. О комплексонометрическом титровании магния раствором стереоспецифичной Д(-)-*транс*-1,4-ДЦТА с фиксированием эквивалентной точки с помощью фотоэлектрического поляриметра см. в [523].

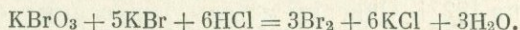
Для определения магния предложено использовать диэтилен-тринитрилопентауксусную кислоту [1004]. Конец титрования ус-

танавливают потенциметрически (подробно см. в разделе «Электрохимические титриметрические методы»).

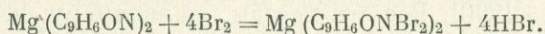
Описан метод гидролитического титрования магния четырехнатриевой солью ЭДТА [607]. После достижения эквивалентной точки избыток титранта гидролизуеться и дает сильно щелочную среду, что фиксируется с помощью кислотно-основного индикатора фенолфталеина.

Титриметрический оксихинолиновый метод

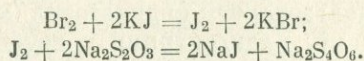
Метод основан на том, что оксихинолилат магния может присоединять бром, образуя 5,7-дибромоксихинолилат. Избыток не вступившего в реакцию брома при взаимодействии с иодидом выделяет свободный иод, который оттитровывают тиосульфатом. Вместо брома берут смесь KBr и $KBrO_3$. Раствор должен иметь точно известную концентрацию $KBrO_3$ и избыток KBr . Можно использовать раствор $KBrO_3$ без KBr , в этом случае перед титрованием вводят 20% - или 30% - ный раствор KBr . В кислом растворе $KBrO_3$ и KBr взаимодействуют по уравнению



Выделившийся бром реагирует с оксихинолилатом магния:



Реакции избытка брома с KJ и выделившегося иода с $Na_2S_2O_3$ протекают по следующим уравнениям:



1 мл 0,1 N раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,304 мг Mg.

Раствор $KBrO_3$ добавляют к раствору оксихинолината магния в кислоте медленно, при постоянном перемешивании до тех пор, пока красновато-желтый цвет раствора не перейдет в чисто-желтый. Если расходуется много $KBrO_3$, вводят еще 5—10 мл HCl . Количество необходимого $KBrO_3$ удобно устанавливать с помощью индикаторов (метилловый красный, метилловый оранжевый, индигокармин). Быстрое исчезновение окраски индикатора указывает на наличие избытка брома. Индикаторы сами реагируют с бромом, поэтому их надо вводить в минимальном количестве. Для получения точных результатов важен определенный избыток $KBrO_3$ и KBr . Если добавлен большой избыток реагента, то осаждается нерастворимый иод — при титровании тиосульфатом натрия синяя окраска возвращается очень быстро и получаются завышенные результаты. Для устранения большого избытка смеси $KBrO_3$ — KBr лучше использовать индикатор метилловый оранжевый [801]. Обратное титрование тиосульфатом проводят не позже чем через 10 мин. после добавления $KBrO_3$, сразу же после прибавления KJ при энергичном перемешивании.

Промытый осадок оксихинолината магния растворяют на фильтре в 2—2,5 *N* HCl; раствор собирают в колбу с притертой пробкой, промывают фильтр той же кислотой, пока промывная вода не станет бесцветной. Раствор в колбе разбавляют кислотой той же концентрации до объема 50—75 мл, прибавляют 1 г KBr, 2—4 капли 0,1%-ного раствора метилового красного и медленно вводят титрованный раствор KBrO₃ при непрерывном взбалтывании, пока цвет раствора не перейдет из красного в желтый. В этот момент в растворе имеется избыток брома. Закрыв колбу пробкой, дают постоять 2 мин., прибавляют 1 г KI и титруют выделившийся иод 0,1 *N* раствором Na₂S₂O₃ в присутствии крахмала [177].

Описанный метод ранее (до появления комплексонометрических методов) очень широко применялся для определения магния в самых разнообразных материалах. В частности, описано определение магния в чугунах [447, 673], в алюминиевых сплавах [321, 532, 706], в портланд-цементе [542], в лигатурах магния с железом и кремнием [116].

Вместо бромат-бромидной смеси применяют также хлорамин Т [1161]. Предложено добавлять к раствору оксихинолината магния избыток бромат-бромидной смеси и непрореагировавший бром титровать арсенитом натрия с амперометрической индикацией эквивалентной точки [827]. Описаны методы титрования раствора оксихинолината магния раствором KMnO₄ [507, 802, 1280], Ce(SO₄)₂ [992], титрования избытка введенного сульфата церия (IV) раствором соли Мора [990]. Все эти методы, по-видимому, уступают по точности иодометрическому определению с использованием бромат-бромидной смеси. Менее точны также методы прямого титрования раствора оксихинолината магния раствором бромат-бромидной смеси с использованием индикаторов (метилоранжевый, метилоранжевый, индигокармин и некоторые другие) [176, 1124, 1156] или с потенциометрической индикацией эквивалентной точки [516], основанные на обратном титровании избытка титрованного раствора 8-оксихинолина 0,1 *N* раствором MgCl₂ [580], на осаждении магния титрованным раствором 8-оксихинолина и титровании его избытка раствором бромат-бромидной смеси [765], на титровании кислоты, выделяющейся при образовании оксихинолината магния, раствором NaOH [767], и не представляют интереса.

8-Оксихинолин использован для прямого титрования магния с индикатором эриохром черным Т [861, 862]. Метод аналогичен комплексонометрическому титрованию, но уступает ему по точности.

Ацидиметрические методы

Ацидиметрические методы широко применяются для определения окиси магния в материалах магниевых производств. В этом случае пробу растворяют при нагревании в воде с добавлением титрованной HCl или H₂SO₄, избыток кислоты титруют раствором NaOH со смешанным индикатором (смесь метилового красного и метиленового синего). Ацидиметрическим методом можно опре-

делять и соли магния. В анализируемом растворе с помощью NaOH или KOH осаждают Mg (ОН)₂, осадок отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой. Затем осадок растворяют в измеренном объеме титрованного раствора кислоты и избыток последней оттитровывают раствором щелочи по фенолфталеину. Метод применим лишь в том случае, когда в анализируемом растворе нет других осаждающихся щелочью металлов, и мало удобен. Проще применить алкалиметрические методы.

Алкалиметрические методы

Эти методы основаны на осаждении Mg (ОН)₂ отмеренным объемом NaOH, Ca (ОН)₂ или Ba (ОН)₂ и титровании избытка основания раствором кислоты [115, 178, 432, 859, 867, 1050, 1071, 1271]. При использовании растворов щелочей к анализируемому раствору прибавляют избыток титрованного раствора NaOH или KOH. Раствор с осадком переводят в мерную колбу, разбавляют до метки водой и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают, отбирают пипеткой часть фильтрата и избыток щелочи в ней оттитровывают кислотой. При массовых анализах удобен следующий вариант. После разбавления раствора с осадком в мерной колбе до метки и отстаивания осадка из верхней прозрачной части раствора отбирают пипеткой определенную аликвотную часть и титруют кислотой [1050]. Метод применяют для определения содержания MgCl₂ в материалах магниевых производств; предполагается отсутствие в анализируемом растворе металлов, осаждающихся щелочами. Хотя кальций, который всегда содержится в материалах магниевых производств, не должен осаждаться растворами щелочей, последние часто содержат карбонаты из-за поглощения углекислоты воздуха, поэтому кальций будет осаждаться в виде карбоната и получатся завышенные результаты по магнию. Поэтому для осаждения Mg (ОН)₂ лучше использовать не едкие щелочи, а раствор Ca (ОН)₂. В этом случае кальций не мешает определению магния [432].

Аналогичный метод описан для определения окиси магния в жженой магнезии [115].

Алкалиметрический метод использован для определения магния в присутствии Si, Al, Fe, Ti, Mn, P, Ca, Na и K [968]. Гидроокиси трех- и четырехвалентных металлов в этом методе осаждают в слабокислой среде с помощью SrCO₃, фильтрат титруют 0,25 N раствором NaOH с индикатором тимолфталеином. После отделения осадка Mg (ОН)₂ избыток NaOH оттитровывают 0,1 N HCl с фенолфталеином. По разности двух титрований находят количество магния. При содержании 5—100 мг Mg относительная ошибка метода составляет $\pm 1,5\%$, продолжительность анализа 2,5 часа.

Описано определение магния при титровании раствором NaOH с использованием в качестве индикатора раствора иода в KJ [23] или смеси иода и тимолфталеина [22].

Титриметрические методы, основанные на осаждении фосфата магния и аммония

До появления комплексонометрических методов широко применялись титриметрические методы, основанные на осаждением фосфата магния и аммония [89, 257, 430, 445, 631, 635, 743, 778, 785, 795, 989, 990, 1221, 1245]. Осадок фосфата титруют раствором кислоты, или же титруют едким натром избыток кислоты, прибавленной для растворения фосфата. Из осадка полностью нужно удалять аммиак промыванием 96%-ным этанолом или высушиванием при 50—70° С. В качестве индикаторов предложены метиловый оранжевый, метиловый красный, бромкрезоловый зеленый, карминовая кислота, тинктура кошениля. Переход окраски в эквивалентной точке не очень резкий. Более четкий переход наблюдается при использовании смеси метилового оранжевого с индигокармином (0,1 и 0,25 г в 100 мл), при титровании кислотой окраска меняется от зеленой к серой и затем к фиолетовой.

При определении магния титриметрическим методом надо строго соблюдать условия осаждения фосфата. При несоблюдении их вместо $MgNH_4PO_4$ может образоваться $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ [989, 990], и результаты будут искажены. Предлагалось удалять аммиак из фосфата магния и аммония нагреванием с NaOH и поглощать его 0,1 N раствором H_2SO_4 , затем титрованием избытка H_2SO_4 раствором NaOH косвенно находить содержание магния [71]. Метод довольно сложный и не представляет особого интереса.

Магний можно определять косвенно иодометрическим методом [619, 905]. Осаждают магний в виде $MgNH_4PO_4$, растворяют осадок в H_2SO_4 , и избыток последней определяют иодометрически. Описан метод титрования магния раствором $(NH_4)_2HPO_4$ с индикатором кальцеом после отделения всех мешающих элементов [993]. Метод довольно продолжительный и не позволяет получить высокую точность. Предложен метод, основанный на осаждении фосфата магния и аммония и титровании связанного в осадке иона PO_4^{3-} раствором $BiOClO_4$ с индикатором — насыщенным раствором диаллилдитиокарбамидгидразина в хлороформе [1188]. Метод мало селективный. Об уранилацетатном методе определения магния см. в [1164], об определении магния в присутствии кальция в [93], а об одновременном определении магния и кальция в одном растворе — работу [6].

Все приведенные титриметрические методы, связанные с осаждением фосфата магния и аммония, не имеют преимуществ перед комплексонометрическими методами и применяются редко.

Арсенатный иодометрический метод

Метод основан на осаждении арсената магния, растворении его в кислоте и иодометрическом определении связанного в осадке мышьяка [186, 232, 428, 458—462, 645, 646, 856, 1246]. Арсе-

натный иодометрический метод обладает некоторыми преимуществами по сравнению с титриметрическим оксихинолиновым методом, так как он более быстрый, проще по выполнению и дает более воспроизводимые результаты [460]. Однако из-за токсичности арсената возможности использования этого метода весьма ограничены и он в лабораториях в настоящее время почти не применяется.

Другие титриметрические методы

Описан титриметрический метод, основанный на осаждении магния с помощью β -оксинафтольного альдегида. Выделенный осадок растворяют в определенном количестве кислоты и избыток последней оттитровывают раствором щелочи с индикатором метиловым красным [103]. Метод довольно продолжительный и поэтому применяется редко.

Определение магния титрованием стеаратом калия в присутствии индикатора эриохром черного Т после осаждения кальция в виде оксалата (без отделения осадка) [606] не имеет преимуществ перед комплексометрическими методами. Описан метод определения магния гетерометрическим титрованием раствором 8-оксихинолина [557]. Эквивалентную точку находят графически — по кривой изменения оптической плотности. Титрование длится 30—40 мин., поэтому метод не имеет практического значения. Фототурбидиметрическое титрование раствором фосфата аммония для определения магния [1042] также не заслуживает внимания, так как количественное осаждение фосфата магния и аммония происходит довольно медленно. Микрометод определения магния, состоящий в титровании водой взвеси, возникающей при добавлении к раствору соли магния смеси уротропина и KBr , до полного растворения [267], также не представляет интереса.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Потенциометрическое титрование

Из потенциометрических методов наибольшее значение имеет титрование магния раствором $NaOH$ с индикаторным висмутовым или сурьмяным электродом и каломельным электродом сравнения [556]. Титр $NaOH$ (обычно применяют $6N$ раствор) устанавливают ежедневно титрованием им известных количеств магния. Оптимальные количества магния в титруемых растворах 0,2—3 г. Скорость титрования должна быть равномерной, при титровании раствор нужно интенсивно перемешивать. Эквивалентную точку находят по кривой титрования. Метод очень быстрый и довольно точный. Одно определение из готовых растворов можно выполнить за 2 мин. Относительная ошибка метода 0,2%. Описанный метод применяют при анализе карналлита, кизерита.

Титрование раствором NaOH с висмутовым электродом описано также в работе [833a].

Магний можно титровать раствором фосфата калия с электродом второго рода цинк — фосфат цинка [141]. Цинкфосфатный электрод является индикаторным электродом на фосфат-ионы. Его готовят электролитическим фосфатированием металлического цинка током 20—30 ма в течение 4—5 час. в разбавленном растворе Na_3PO_4 и выдерживанием в том же растворе в течение суток. При титровании магния с этим электродом получается резкий скачок потенциала в эквивалентной точке (рис. 1). Хорошие результаты получаются для больших количеств магния; при содержании 7—43 мг Mg относительная ошибка колеблется в пределах 0,3—2,1%.

Этим методом можно определять кальций и магний при совместном присутствии. Сначала титруется кальций, затем магний, соответственно на кривой титрования получаются два скачка (рис. 2). Разбавление раствора до 100 мл не влияет на точность определения магния. Оптимальное значение pH 3—9. Ионы NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} не влияют на результаты определения магния.

Магний можно титровать потенциометрически раствором комплексона III с использованием различных индикаторных электродов: угольного [41, 42], ртутного [792, 793, 1177], из амальгамы серебра [782]. На рис. 3 приведена схема установки для потенциометрического титрования магния с применением угольного индикаторного электрода (из спектральночистого угля). Электродом

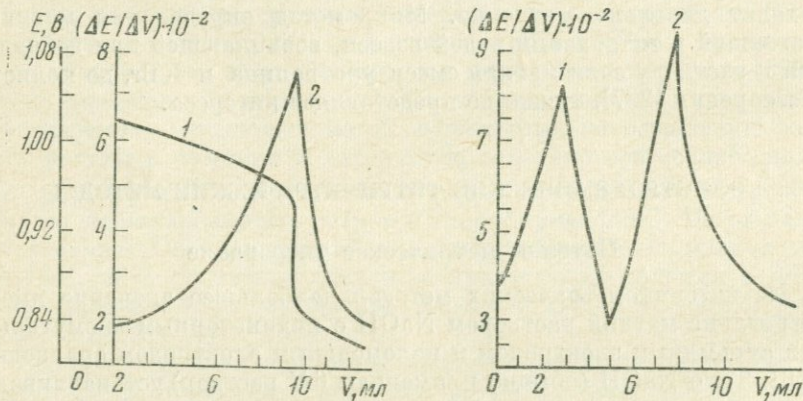


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования магния фосфатом калия с цинкфосфатным электродом

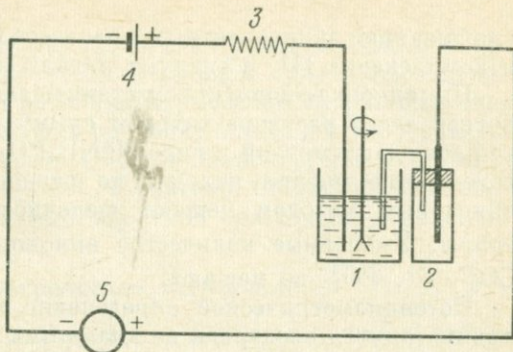
1 — в координатах $E - V$; 2 — в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования магния и кальция (при совместном присутствии) фосфатом калия с цинкфосфатным электродом

1 и 2 — пики, соответствующие эквивалентным точкам титрования кальция и магния соответственно

Рис. 3. Схема установки для потенциометрического титрования магния комплексом III с использованием угольного электрода

1 — стакан для титрования с платиновым электродом и мешалкой; 2 — стакан с насыщенным раствором KCl и электродом из спектрально чистого угля; 3 — магазин сопротивлений (10 000 ом); 4 — сухой элемент (1,5 в); 5 — милливольтметр (17 мв)



сравнения служит платина. Индикаторный электрод нельзя опускать непосредственно в анализируемый раствор, так как при этом электрод загрязняется и чувствительность его быстро падает. Угольный электрод надо соединять с титруемым раствором через электролитический ключ с насыщенным раствором KCl. Чувствительность метода высокая, от одной капли 0,05 M раствора комплексона III наблюдается резкий скачок потенциала. Чувствительность электрода со временем падает. Для сохранения чувствительности электрода после окончания работы его надо промыть водой и поместить в стакан с насыщенным раствором KCl. Туда же помещают медный стержень, оба электрода соединяют с сухим элементом на 1—1,5 в (угольный электрод — с минусом батареи) и оставляют на 2—3 часа.

К нейтральному анализируемому раствору в стакане емкостью 250 мл добавляют 15 мл HCl (1 : 2), нейтрализуют 2 N раствором NaOH по метиловому оранжевому, прибавляют 10 мл 5%-ного раствора NH_4OH и 20 мл 2 N раствора NaOH. Титруют кальций (магний — в осадке в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не титруется) 0,05 M раствором комплексона III до резкого отклонения стрелки гальванометра, затем прибавляют еще 4—5 раз по 0,1 мл титранта (для вычерчивания кривой титрования). Для определения магния к оттитрованному раствору прибавляют HCl (1 : 2) до изменения окраски раствора в розовую, избыток кислоты нейтрализуют аммиаком, добавляют еще 3—5 мл NH_4OH (уд. вес 0,9) и титруют раствором комплексона III, вводя его по 0,5 мл. После резкого отклонения стрелки гальванометра добавляют еще 3—4 раза по 0,5 мл раствора комплексона III. При определении 2—31 мг MgO относительная ошибка метода составляет 3%. Определению магния описанным методом не мешают ионы SO_4^{2-} , ClO_4^- и CrO_4^{2-} ; мешают Fe(III) и Al[42].

Индикаторный ртутный электрод реагирует на активность ионов металла в системе, содержащей комплексон III и ионы Hg^{2+} , т. е. работает как электрод 3-го рода. Электродом сравнения является каломельный, который соединяют с титруемым раствором через электролитический мостик из насыщенного раствора KNO_3 . Значение pH раствора при титровании должно быть 8,5—9,0 (устанавливают с помощью аммиачного буферного раствора). Добавляют 1 каплю раствора комплексоната ртути, который получают

смешиванием эквивалентных количеств 0,1 М растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и комплексона III, и титруют магний комплексоном III [4177].

При одновременном присутствии магния и кальция в одной аликвотной части раствора титруют сумму магния и кальция, в другой осаждают магний в виде MgNH_4PO_4 и титруют один кальций; содержание магния находят по разности. Определению магния описанным методом мешают щелочноземельные и тяжелые металлы. Умеренные количества анионов Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} не мешают.

Потенциометрическое определение магния с использованием индикаторного электрода из амальгамы серебра (электрод сравнения — каломельный) выполняют прямым и обратным титрованием. При прямом титровании в анализируемый раствор вводят 0,2 мл 0,004 М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 4 мл 1 N раствора NaOH (на 100 мл анализируемого раствора) и титруют кальций 0,02 М раствором комплексона III. Затем вводят HCl до кислой реакции, прибавляют аммиачный буферный раствор и титруют магний. Можно применить обратное титрование избытка комплексона III 0,004 М раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; Fe оказывает ничтожное влияние на определение магния, Cu, Zn, Al, Mn и Ni титруются вместе с магнием. До 10 мг/л ионы PO_4^{3-} не мешают. Раствор комплексона III стандартизируют титрованием раствора кальция комплексоном III в тех же условиях [782]. О потенциометрическом титровании магния с использованием комплексона III см. также в [394, 762].

Потенциометрическое титрование магния можно проводить диэтиленнитрилопентауксусной кислотой (ДТПА) [1004] с индикаторным серебряным электродом в присутствии следов ионов Ag^+ в титруемом растворе. Преимущество описанного метода по сравнению с титрованием с помощью комплексона III с индикаторными электродами из Hg или Ag заключается в получении симметричной формы кривой титрования, что облегчает нахождение эквивалентной точки. Это объясняется большей прочностью комплекса серебра с ДТПА по сравнению с комплексом с ЭДТА.

В анализируемом растворе, содержащем 0,05—0,1 ммоль Mg, доводят рН до 9 при помощи боратного буферного раствора (61,8 г H_3BO_3 и 20 г NaOH растворяют в 2 л воды; рН этого раствора должен составлять 9,0—9,5). Раствор разбавляют до ~ 100 мл, добавляют 1 каплю (~ 0,05 мл) 0,0015 М раствора AgNO_3 и титруют 0,01 М раствором ДТПА. При определении 0,012—0,61 ммоль Mg относительная ошибка составляет 0,2—0,8% [1004].

Потенциометрическое титрование магния раствором фторида натрия [926, 927] очень длительно, после добавления каждой порции титранта (0,1 мл) надо ожидать 1 мин. Поэтому метод не нашел применения в лабораториях.

Титрование ферроцианидом с ферри-ферроцианидным индикаторным электродом [410] не заслуживает внимания, так как из-за значительной растворимости ферроцианида магния надо вводить

этанол в высоких концентрациях. В этих условиях часть ферроцианида калия может выделиться в твердом виде и не вступать в реакцию с магнием. При потенциометрическом титровании оксихиолината магния определение проводят в ледяной уксусной кислоте (титрант — 0,1 *N* раствор HClO_4 в диоксане) или в ацетонитриле и пиридине (титрант — 0,1 *N* раствор CH_3COONa); индикаторный электрод — сурьмяный, электрод сравнения — каломельный [847].

Амперометрическое титрование

При амперометрическом титровании магния в качестве титрантов используют растворы NaF , комплексона III, ферроцианидов, двухзамещенных фосфатов. Амперометрическое титрование можно проводить и без индикаторов, но их применение значительно расширяет возможности метода, особенно применительно к металлам, восстанавливающимся в сильно отрицательной области, к которым относится и магний. В качестве индикаторов предложено использовать соли железа и таллия.

Титрование раствором фторида натрия. Рингбом и Уилкман [1083] предложили метод амперометрического титрования магния раствором фторида натрия с использованием соли Fe(III) в качестве индикатора. Магний с фторид-ионом образует комплексный ион $[\text{MgF}_3]^-$, более прочный, чем ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Поэтому сначала титруется магний, затем Fe(III) реагирует с фторидом, и стрелка гальванометра резко отклоняется. Однако прямое титрование магния практически неудобно, так как фторид магния осаждается медленно. Поэтому проводят обратное титрование избытка NaF раствором соли алюминия. Лучшие результаты получаются, если раствор соли алюминия добавлять в избытке и титровать фторидом.

К 20—25 *мл* анализируемого раствора прибавляют отмеренный объем 0,6 *M* раствора NaF , нагревают до кипения и охлаждают. Добавляют избыток титрованного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,5 *мл* 0,1 *M* раствора FeCl_3 и этанол до концентрации 50%. Вводят избыток твердого NaCl , удаляют растворенный кислород пропусканием азота или углекислого газа, вводят каломельный и ртутный капаящий электроды и титруют 0,6 *M* раствором NaF . Эквивалентную точку находят по графику. Из общего количества раствора NaF вычитают объем, эквивалентный добавленным FeCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Титрование комплексонами. С использованием комплексона III предложен ряд вариантов амперометрического титрования магния [83, 426, 439, 598, 971, 1089, 1135, 1247, 1248, 1250].

При титровании комплексонами III применен капаящий ртутный электрод; в качестве электрода сравнения служит каломельный [598].

К анализируемому раствору в стакане емкостью 150 *мл*, содержащему 0,25 *ммоль* Mg , добавляют 7,5 *мл* 1 *M* раствора NH_4OH , разбавляют до 75 *мл* 0,1 *M* раствором KNO_3 . Затем доводят pH до 9,3 и титруют 0,1 *M* раствором комплексона III при напряжении 0,002 *v*, перемешивая раствор

магнитной мешалкой. В присутствии избытка комплексона III происходит анодное окисление Hg до Hg^{2+} , в результате чего на кривой титрования получается резкий излом. Одно титрование занимает 15 мин.

При определении 5—6 мг Mg относительная ошибка составляет 0,5—0,9% [598].

Предложено также титровать сумму Mg и Ca комплексом III при pH 10,6, а Ca — раствором этиленгликоль-бис-(β -аминоэтиловый эфир)-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ЭГТА) при pH 11,75 [1089]. Содержание магния находят по разности. Индикаторный электрод — ртутный, электрод сравнения — каломельный. На электроды накладывается напряжение 20 мв. Титрование проводят до достижения скачка в величине диффузионного тока.

При амперометрическом титровании суммы Mg и Ca к анализируемому раствору прибавляют 10 мл 0,1 М этаноламинового буферного раствора с pH 10,6, затем 0,2 мл смеси 2%-ных растворов цитрата аммония и сегнетовой соли, доводят объем до 50 мл и проводят амперометрическое титрование раствором комплексона III.

Ошибка определения магния < 8% [1089].

Описанный метод использован для определения содержания магния в природной воде, в цементе и почвах.

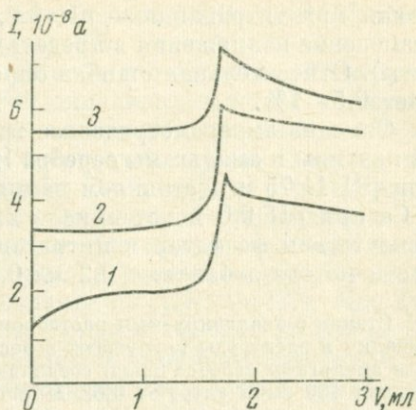
В аналогичном методе [971] сначала при 0,2 в и pH 10,5 титруют кальций раствором ЭГТА, затем — магний комплексом III. Мешают ионы Cl^- , Br^- и J^- при концентрациях 0,5, 10^{-2} и $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л соответственно. Ионы PO_4^{3-} не мешают до концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Триэтанолламин маскируют Fe (III), Mn, Al и Cu. До 670 мкг/мл Fe можно маскировать также 1%-ным раствором цитрата калия или сегнетовой соли. Ионы SO_4^{2-} не мешают при любой концентрации. При определении 0,03 мкг/мл Mg относительная ошибка 3—5%.

Магний можно титровать комплексом III в присутствии индикатора — ионов одновалентного таллия [426]. С комплексом III таллий (I) образует менее прочный комплекс, чем магний; соответствующие константы нестойкости составляют $1,6 \cdot 10^{-6}$ и $2,6 \cdot 10^{-9}$. Поэтому сначала с комплексом III реагирует магний, только после этого начинает взаимодействовать таллий. Конец титрования устанавливают по уменьшению тока Tl^+ на каплюющем ртутном электроде при —0,55 в (отн. нас. к.э.). Титруют при pH 10, создавая среду с помощью аммиачного буферного раствора. Концентрация ионов таллия должна быть меньше начальной концентрации ионов магния по крайней мере в 10 раз. Для удаления кислорода и для перемешивания через раствор пропускают водород. Метод позволяет определять Mg и Ca при совместном присутствии; при pH 10 титруют сумму Mg и Ca, при pH 12,4 — кальций.

К анализируемому раствору прибавляют 2 мл 0,01 М раствора $TlNO_3$ и 3 мл аммиачного буферного раствора (смесь равных объемов 2 М растворов NH_4OH и NH_4NO_3). Раствор разбавляют до 10 мл и титруют сумму Mg и Ca амперометрически раствором комплексона III. В другую порцию анализируемого раствора вводят столько же раствора $TlNO_3$, разбавляют до 10 мл

Рис. 4. Кривые амперометрического титрования магния (1,875 мг) 0,05 М раствором комплексона III с двумя поляризованными Pt — Pt-электродами при различных значениях рН:

1 — 9,2; 2 — 9,6; 3 — 11,0



боратным буферным раствором (0,1 М раствор NaOH смешивают с 0,05 М раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в соотношении 3 : 2) и амперометрически титруют кальций раствором комплексона III в присутствии осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Содержание магния находят по разности [426].

Описанный метод имеет преимущества перед комплексонометрическим титрованием с металлохромными индикаторами в большей чувствительности и более резкой эквивалентной точке при титровании разбавленных растворов магния.

В описанных выше методах в качестве индикаторного применяют ртутный капаящий электрод. Однако использование такого электрода нежелательно из-за токсичности ртути. Более перспективны методы с использованием твердых вращающихся электродов из платины, графита или тантала.

Удобно проводить амперометрическое титрование магния с двумя поляризованными электродами: Pt — Pt [1247, 1248]. Оптимальное значение рН при титровании 9,6 или выше; при $\text{pH} < 9,6$ эквивалентную точку находить труднее (рис. 4). Изменение потенциала в пределах от 1,0 до 1,4 в не влияет на вид кривой титрования и на точность определения. Этим методом можно определять от 5 мкг до 5 мг Mg; при 5 мг магния относительная ошибка не превышает 1%. Определению магния не мешают ионы Cl^- , VO_3^{3-} , OH^- , Na^+ , K^+ . Металлы Ni, Cu (II) и Co не мешают до соотношения к магнию 1 : 1; Co и Ni можно маскировать цианидами.

Анализируемый раствор разбавляют водой до 40 мл, доводят рН до 9,6 добавлением 10 мл буферного раствора (смесь 0,05 М растворов Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), рН буферного раствора контролируют рН-метром и титруют 0,005 М раствором комплексона III при 20° С при потенциале 1,4 в. При этом титруется сумма Mg и Ca.

Для определения кальция к 40 мл анализируемого раствора добавляют 1N раствор NaOH до конечной концентрации 0,05 N и проводят титрование, как выше. Содержание магния находят по разности.

Амперометрическое титрование магния можно выполнять также с двумя угольными электродами [1248, 1250]. Оптимальные ус-

ловия при титровании — рН 9,7, наложенное напряжение 1,5 *в* (изменение напряжения в пределах 1,0—1,8 *в* не влияет на результаты). Относительная ошибка определения 1,7—3,4 *мг* Mg составляет 0,5—1%.

Описано амперометрическое титрование магния с электродами из платины и амальгамы серебра [1135]. Сначала титруют кальций при рН 11,75 и постоянном напряжении 130 *мв*, затем сумму Mg и Ca при рН 9,6 и потенциале 210 *мв*. Определение возможно в присутствии фосфатов и цитратов. Для повышения чувствительности метода добавляют 0,2 *мл* 0,004 *М* раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Стакан с анализируемым раствором (рН 11,75) помещают на магнитную мешалку и электроды погружают в раствор. Электроды платиновый (катод) и из амальгамы серебра (анод) соединяют с титриметром. Устанавливают потенциал 130 *мв* и титруют 0,02 *М* раствором комплексона III до резкого изменения величины тока. Количество пошедшего на титрование комплексона III эквивалентно содержанию кальция. Затем добавлением 1*N* HCl или 1*N* NH_4OH доводят рН раствора до 9,6 (контроль с помощью рН-метра), устанавливают потенциал 210 *мв* и титруют до резкого подъема силы тока. Количество израсходованного комплексона III эквивалентно содержанию магния [1135].

Амперометрическое титрование магния можно проводить с танталовым электродом. Анодный ток окисления комплексона III более устойчив во времени на танталовом электроде, чем на платиновом [439]. При титровании магния на фоне аммиачного буферного раствора получается четкая кривая титрования. Потенциал танталового электрода +0,8 *в*, оптимальное значение рН 9,5—11.

Титрование оксалатами. Магний титруют амперометрически раствором оксалата с двумя медными электродами в среде изопропилового спирта [53а]. Метод очень быстрый, продолжительность анализа ~10 мин., в то же время достаточно чувствительный и точный. Чувствительность метода 10^{-4} *моль/л*, относительная ошибка 0,4%. Метод позволяет разделять Mg и Ca в смеси.

Титрование с использованием понтхромового фиолетового SN. Для амперометрического определения магния можно применить косвенный метод, основанный на образовании магниевого комплекса с понтхромовым фиолетовым SN при рН 11 (буферный раствор из пиридина и HCl, доведенный до рН 11) [651]. Комплекс магния довольно прочный, $\text{p}K_{\text{нест}}$ составляет ~7. Высота полярографической волны пропорциональна концентрации магния. Определению магния не мешают Li, Na, K, NH_4^+ , Ca, Sr, Ba, F^- , J^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и Br^- . Металлы Ni, Zn, Fe (II), Co до соотношения к магнию 1 : 1 можно маскировать этилендиамином; Fe (III), Cr (III), Al, Sn (II), Pb в условиях титрования магния при рН 11 осаждаются и адсорбируют краситель. Присутствие металлов Ag, Hg (II), Fe (III), Cu (II), восстанавливающихся при -0,6 *в* или ниже, недопусти-

мо. При оптимальной концентрации магния 0,001—0,01 *M* относительная ошибка метода составляет 1%.

Титрование ферроцианидом. Магний титруют амперометрически раствором ферроцианида аммония в водно-этанольной среде (оптимальная концентрация этанола 50%) при pH 6—9 [25]. Индикаторным электродом служит вращающийся (700 об/мин) платиновый электрод. На электроды накладываются напряжение 0,7 в. В чистых растворах магния наблюдается отрицательная ошибка до 2,5% вследствие медленного осаждения магния вблизи эквивалентной точки. Титрованию магния мешают металлы, осаждаемые ферроцианидами: Fe (III), Cu (II), Mn, Zn. Не мешают до 7,5 мг Al, до 0,14 мг Be, до 50 мг Na и до 200 мг K. Вследствие влияния многих металлов и необходимости применения этанола возможности использования этого метода сильно ограничены.

О методе определения магния, основанном на осаждении в виде $3MgCa [Fe (CN)_6] \cdot 4(CH_2)_6N_4 \cdot 40H_2O$, и амперометрическом титровании ферроцианид-иона в осадке раствором $Pb(NO_3)_2$ см. в [695].

Титрование фосфатами. Магний можно титровать амперометрически фосфатами [472]. В анализируемом растворе устанавливают pH 10,5, накладывают напряжение 1,9 в и титруют 0,15 *N* раствором Na_2HPO_4 с использованием вращающегося платинового и каломельного электродов в качестве индикаторного и электрода сравнения соответственно. Во время титрования вследствие осаждения магния уменьшается диффузионный ток, после количественного осаждения магния диффузионный ток остается постоянным. При определении $0,49—0,61 \cdot 10^{-2}$ мг магния относительная ошибка $\leq 3,5\%$.

Об определении магния амперометрическим титрованием избытка прибавленного Na_2HPO_4 раствором $Pb (CH_3COO)_2$ см. в [258].

Другие методы. Проводилось изучение возможности использования магнезона I и магнезона II для амперометрического титрования магния [199]. По-видимому, эти реагенты не заслуживают внимания, так как с магнием не образуют соединений определенного состава. О методе определения, основанном на осаждении оксихинолината магния, обработке его бромом и амперометрическом титровании избытка брома арсенитом натрия см. в [824].

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование магния представлено лишь небольшим числом работ [295, 296, 427, 636, 941, 942] и среди электрохимических методов имеет наименьшее значение. Магний кондуктометрически титруют раствором комплексона III при pH 10 (аммиачный буферный раствор) [295]. Если присутствует кальций, его осаждают в виде оксалата и, не отфильтровывая осадка, титруют магний. Алюминий и железо даже в больших количествах

(100 мг/л) не мешают титрованию магния. Метод применен к анализу природных вод. Магний титруют также нитрилотриацетатом натрия при pH 10; кальций предварительно осаждают в виде оксалата, а Fe (III) и Al связывают в тартратные комплексы [296]. Если железо находится в двухвалентном состоянии, его предварительно окисляют перекисью водорода.

Предложено титровать магний раствором NaOH или Ba(OH)₂, насыщенным магнием II [297, 427]. Адсорбируясь на Mg(OH)₂, магний II снижает адсорбцию титранта на осадке и уменьшает время, необходимое для титрования. Электропроводность раствора становится постоянной через 20—30 сек. после прибавления титранта. Все же метод довольно продолжительный — на одно титрование нужно 15 мин. и поэтому возможности практического использования его весьма ограничены.

Описан метод кондуктометрического титрования магния раствором (NH₄)₂HPO₄ при pH 11 [941, 942]. Титруемый раствор должен содержать достаточные количества NH₄Cl, чтобы исключить образование осадка Mg(OH)₂.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Все методы фотометрического определения магния можно разделить на три группы: методы, основанные на образовании окрашенных комплексов магния; методы, основанные на образовании адсорбционных окрашенных соединений и экстракционно-фотометрические методы.

Реагенты первой группы обладают высокой чувствительностью, при их использовании окраски растворов развиваются быстро и получаются хорошо воспроизводимые результаты. В этом отношении они превосходят реагенты, образующие с магнием адсорбционные окрашенные соединения, но имеют серьезный недостаток — малую селективность. Реагенты, образующие с гидроксидом магния адсорбционные окрашенные соединения, более селективны, однако для получения воспроизводимых результатов требуют строгого соблюдения среды, концентрации защитного коллоида, температуры и других условий.

Из реагентов первой группы наибольшее внимания заслуживают магон и сульфонат магона, а также хромотроп 2R. Из реагентов, образующих адсорбционные окрашенные соединения, наибольшее применение нашел титановый желтый. Для него проведены исчерпывающие исследования условий образования окрашенного соединения и влияния мешающих элементов. Реагент использован для определения магния в разнообразных материалах. Ценным реагентом является также феназо. Краткий обзор фотометрических методов определения магния приведен в [417а].

Фотометрические методы, основанные на образовании адсорбционных окрашенных соединений с гидроксидом магния

Для фотометрического определения магния чаще всего применяются реагенты, образующие адсорбционные окрашенные соединения. Эти реагенты не образуют с магнием химических соединений определенного состава. Механизм цветных реакций их с магнием заключается в адсорбции молекул красителя на поверхности частиц $Mg(OH)_2$. При этом окраска адсорбционного соединения отличается от окраски самого красителя.

Определение с титановым желтым

Титановый желтый (тиазоловый желтый, ацидиновый желтый, клейтоновый желтый, мимоза, турмарин и др.) — наиболее широко применяемый для фотометрического определения магния реагент.

Свойства титанового желтого. Исследования Шуберта [1123], Кинга и др. [848] показали, что активным компонентом продажного титанового желтого, представляющего собой смесь нескольких соединений, является 7-сульфонат (табл. 4).

В пользу приведенной формулы * говорит следующее. Восстановлением продажного препарата титанового желтого действием хлористого олова и HCl (уд. вес 1,19) при 60—70° С и последующим переводением восстановленного продукта в аммонийную соль получено вещество, идентичное с аммонийной солью 2-(*n*-аминофенил)-6-метилбензтиазол-7-сульфокислоты по температуре плавления, спектру поглощения и спектру ЯМР. Метод хроматографии на бумаге также показал идентичность обоих соединений. При сочетании диазония 2-(*n*-аминофенил)-6-метилбензтиазол-7-сульфокислоты с 2-(*n*-аминофенил)-6-метилбензтиазол-7-сульфокислотой в щелочном растворе получается продукт, который по УФ-спектру и хроматографическим характеристикам очень близок к компоненту продажного препарата титанового желтого, обладающему наибольшей чувствительностью к магнию.

Титановый желтый разных фирм или даже партий одной и той же фирмы имеет различную чувствительность к магнию [567, 772, 962, 1261]. Брэдфильд [567] исследовал разные партии титанового желтого методами химического анализа, спектрофотометрии и хроматографии на бумаге. Все испытанные партии показывали два максимума поглощения — при 330 и 405 *нм*. Максимум при 330 *нм* соответствует желтому флуоресцирующему компоненту с $R_f = 0,55—0,65$ при применении в хроматографии на бумаге смеси фенола, этанола и воды в качестве растворителя. Максимум при 405 *нм* обусловлен присутствием нефлуоресцирующего компонента с $R_f = 0,28—0,35$, взаимодействующего с $Mg(OH)_2$. Относительные количества этих двух компонентов в различных партиях реагента меняются. Этим объясняется неодинаковая чувстви-

* Обычно во всех учебниках и руководствах приводится другая структурная формула реагента.

тельность реагентов различных партий к магнию. Аналогичные результаты были получены в работах [772, 1261].

Раствор титанового желтого чувствителен к свету. При выдерживании на свету постепенно разрушается компонент с $\lambda_{\max} = 405 \text{ нм}$. Поливиниловый спирт оказывает очень сильное защитное действие против фотохимического разрушения титанового желтого [569, 842]. Брэдфильд [569] объясняет это образованием адсорбционного соединения поливинилового спирта с титановым желтым, которое не чувствительно к свету. 0,5%-ный раствор титанового желтого при хранении в темной склянке устойчив по крайней мере 2—3 месяца [591, 667, 786, 842, 1027, 1108, 1261, 1293]. Из этого концентрированного (запасного) раствора перед работой готовят разбавленный 0,01%-ный раствор титанового желтого. Такие разбавленные растворы менее устойчивы. При хранении в темноте при 0°C даже разбавленные водные растворы титанового желтого довольно устойчивы [591]. Если стабилизировать 0,01%-ный водный раствор титанового желтого добавлением к 100 мл его 5 мл 0,5%-ного раствора поливинилового спирта, то такой раствор при хранении в темной посуде устойчив 2 недели [842].

Свойства окрашенного соединения магния. Титановый желтый в сильнощелочных растворах ($\text{pH} > 12$) с коллоидным раствором $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образует адсорбционное соединение красного цвета. То, что окрашенное соединение представляет собой продукт адсорбции титанового желтого на поверхности частиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$, общепризнано. Глемзер и Даутценберг [737] исследовали осадок окрашенного продукта с помощью электронного микроскопа и рентгенографии и не обнаружили никаких химических соединений между титановым желтым и магнием. Окрашенное адсорбционное соединение магния с титановым желтым показывает максимум поглощения, по данным разных авторов, при 540 нм [27, 772, 848], 540—545 нм [1108], 541 нм [736], 543 нм [1113], 548 нм [952]. На рис. 5 приведены спектры поглощения реагента и окрашенного соединения магния. По данным Бабко и Лутохиной [27], для реагента и окрашенного соединения магния при 540 нм значения ϵ составляют 10 400 и 36 000 соответственно.

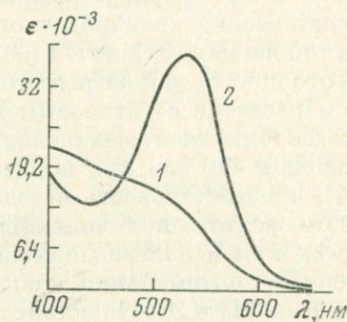
Окраска соединения магния развивается быстро и довольно устойчива во времени. Скорость развития окраски и ее устойчивость во времени при всех других оптимальных условиях зависят также и от применяемого защитного коллоида. При использовании поливинилового спирта в качестве защитного коллоида и содержании магния до 0,1 мг в 100 мл максимальное развитие окраски достигается уже через 2 мин. Окраска устойчива в течение 30 мин. и в дальнейшем начинает несколько уменьшаться. При больших количествах магния (1—10 мг $\text{Mg}/100 \text{ мл}$) максимальная окраска достигается через 10—15 мин. [737]. Со смесью поливинилового спирта и глицерина в качестве защитного коллоида при количествах магния до 0,05 мг в 50 мл оптическая плотность достигает мак-

симальной величины через 5—10 мин. и сохраняется постоянной в течение 3 час. [1108].

Изменение окраски во времени связано с процессом старения $Mg(OH)_2$ [206]. Со временем способность $Mg(OH)_2$ к адсорбции титанового желтого снижается. По мере старения $Mg(OH)_2$ часть адсорбированного реагента переходит обратно в раствор, окраска раствора бледнеет [206, 334]. Во всех вариантах определения магния оптическую плотность лучше измерять через 20—30 мин. после приготовления окрашенного раствора [567, 737, 1108].

Рис. 5. Спектры поглощения титанового желтого (1) и соединения магния (2)

$[R] = 2 \cdot 10^{-3}$ М; $[Mg] = 10^{-3}$ М;
0,7 N раствор NaOH



Для стабилизации коллоидного раствора адсорбционного соединения $Mg(OH)_2$ в качестве защитных коллоидов предложены крахмал, желатин, гуммиарабик, глицерин, поливиниловый спирт, полиакрилат натрия, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и смеси некоторых из них друг с другом. Из них крахмал, гуммиарабик и желатин в настоящее время почти не применяются из-за ряда недостатков. Защитное действие крахмала невысокое; применение смеси с глицерином [102, 737, 1032] повышает защитные свойства крахмала, но и в этом случае использование его не очень эффективно [737]. Раствор крахмала нестойк при хранении, мутнеет; из-за этого воспроизводимость результатов неудовлетворительная [277]. При применении гуммиарабика оптическая плотность довольно сильно изменяется во времени [1032], кроме того, калибровочный график сильно искривлен, следовательно, и точность анализа невысокая [1108]. Недостаток желатина в том, что при сравнительно высоких содержаниях магния (0,05—0,15 мг) оптическая плотность падает со временем (на $\sim 8\%$ в течение 30 мин.) [1108]. Продажные препараты желатина обычно сильно загрязнены примесями, в том числе и магнием, притом различные партии желатина ведут себя по-разному.

По признанию большинства исследователей [277, 567, 569, 591, 737, 784, 842, 979, 1005, 1108, 1109, 1293], лучшим защитным коллоидом для адсорбционного соединения $Mg(OH)_2$ с титановым желтым служит поливиниловый спирт. С его помощью можно удерживать в растворе значительно большие количества магния, чем с крахмалом и желатином [277, 737, 1032, 1108]. Согласно авторам

работы [1032], поливиниловым спиртом можно стабилизировать в 10 раз больше магния, чем глицерином или смесью крахмала с глицерином. Поливиниловый спирт можно получить химически чистым, он легко растворяется в воде, и раствор этот более устойчив, чем растворы крахмала, гуммиарабика и желатина. Поливиниловый спирт повышает чувствительность определения магния [784, 1293]. Различные марки поливинилового спирта по-разному влияют на окраску соединения магния [578]. Так, например, со снижением вязкости спирта увеличивается оптическая плотность. Поэтому и в анализируемые растворы, и в стандартные растворы при составлении калибровочного графика надо вводить спирт одной и той же марки. Митчел [967] критиковал применение поливинилового спирта как защитного коллоида из-за того, что он в щелочном растворе с титановым желтым аналогично магнию образует адсорбционное соединение красного цвета (максимум светопоглощения 490 нм) при концентрации, использованной автором (0,2%); чувствительность метода снижается из-за связывания титанового желтого поливиниловым спиртом. Этот недостаток устраняется при использовании низких концентраций поливинилового спирта; оптимальная концентрация его 0,02% при определении 100 мкг Mg в 20 мл раствора [567, 569].

Для лучшего растворения поливинилового спирта можно вводить глицерин [569, 591, 1108]. Добавляемый вместе с поливиниловым спиртом глицерин увеличивает оптическую плотность раствора, следовательно, повышает чувствительность метода [569]. При использовании смеси поливинилового спирта и глицерина их оптимальная концентрация в конечном растворе составляет 0,01 и 10% соответственно [569]. Раствор поливинилового спирта при хранении в темноте годен по крайней мере в течение 3—4 месяцев [1108, 1109]. Авторы работы [786] указывают на получение невозможных результатов со свежеприготовленными растворами поливинилового спирта; только через день раствор становится достаточно стабилизированным, и в дальнейшем в течение продолжительного времени получались хорошо воспроизводимые результаты.

Хорошим защитным коллоидом является полиакрилат натрия [953] — титановый желтый не взаимодействует с ним (спектры поглощения титанового желтого в присутствии полиакрилата натрия или без него одинаковы [569]). В этом некоторое преимущество полиакрилата натрия по сравнению с поливиниловым спиртом. Очень эффективным защитным коллоидом служит натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы («нимцель») [1261]. Раствор этого реагента очень устойчив, особенно в кислой среде; обычно применяют смесь титанового желтого, солянокислого гидроксиламина и защитного коллоида.

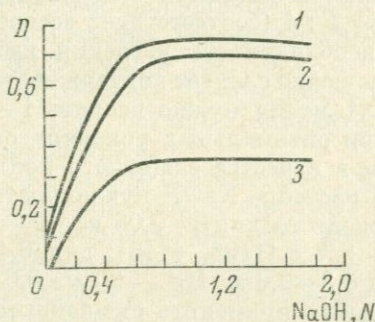
Для защиты титанового желтого от окисления можно вводить в его растворы солянокислый гидроксилламин [454, 842, 884, 945, 962, 1028, 1261, 1287] и бисульфит натрия. В присутствии гидроксил-

амина окраска более постоянна во времени, чем без него [1261]. Кроме того, гидроксиламин, несколько уменьшает влияние Mn и Fe [4028]. Оптимальное количество гидроксилamina — 5 мл 5%-ного раствора в 50 мл [842].

Смешанный реагент поливинилового спирта и титанового желтого готовят следующим образом. 40 г поливинилового спирта растворяют в 200 мл глицерина при нагревании и сильном перемешивании. Полученный раствор вливают в кипящую воду. В случае необходимости для полного растворения жидкость нагревают еще; охлажденный раствор разбавляют водой до 1 л. Отдельно готовят 10%-ный раствор $NH_2OH \cdot HCl$. Оба раствора смешивают в отношении 1:1 и смесь хранят в темноте при $0^\circ C$ [591].

Концентрация раствора $NaOH$ является очень важным фактором, влияющим на устойчивость, интенсивность окраски соединения магния и на воспроизводимость результатов. Ниже pH 11,45 окрашенное соединение магния не образуется, при повышении pH до 12 оптическая плотность резко возрастает; в интервале pH 12,2—12,5 имеет место лишь небольшое увеличение оптической плотности [772]. При очень высоких концентрациях $NaOH$ оптическая плотность у холостой пробы увеличивается быстрее, чем у анализируемого раствора [842]. Оптимальной концентрацией $NaOH$, при которой наблюдается максимальная разница между оптическими плотностями анализируемого раствора и холостой пробы, и при которой мало сказывается влияние среды, является 0,6—0,8 N (рис. 6) [28, 567, 569, 842, 1261].

Рис. 6. Влияние концентрации $NaOH$ на окраску соединений магния с титановым желтым (1), феноза (2) и магниезомом II (3)



От концентрации $NaOH$ зависят форма и наклон калибровочного графика [1261]. С титановым желтым марки «Мерк» прямолинейный график получается при концентрации $NaOH$ 0,6 N в конечном растворе; при меньших концентрациях график отклоняется в сторону оси абсцисс, при больших концентрациях — в сторону оси ординат. С титановым желтым других марок, по утверждению автора [1261], прямолинейный график получается при других концентрациях $NaOH$ (например при 0,7 и 0,8 N). Наклон калибровочного графика зависит от скорости добавления раствора $NaOH$ (при медленном приливании интенсивность окраски больше, чем при быстром). Продолжительность добавления раствора $NaOH$ должна составлять по крайней мере 20 сек. При выполне-

нии анализа и получении данных для составления калибровочного графика следует поэтому пользоваться пипетками с одинаковой скоростью истечения жидкости.

При выборе оптимального количества титанового желтого необходимо считаться с тем, что при максимуме поглощения окрашенного соединения магния имеет место значительное поглощение реагента. Поэтому применение слишком большого избытка титанового желтого может привести к увеличению ошибки, особенно при низких содержаниях магния. По данным Шахтшабеля и Изенмейера [1108], с увеличением количества титанового желтого выше некоторого предела оптическая плотность уменьшается. С другой стороны, как показал Веземаэль [1261], при малых количествах титанового желтого возможно равновесие между количествами реагента, адсорбированными и находящимися в растворе. С учетом этого необходимо вводить большой избыток титанового желтого.

Количество титанового желтого, применяемого для одного и того же количества магния, по разным литературным источникам различно, весовые соотношения титановый желтый: магний находятся в пределах от 1,5 до 50. Бабко и Лутохина [27] нашли, что молярное соотношение титановый желтый: магний в окрашенном соединении колеблется от 1 : 50 до 1 : 4. Методом изомолярных серий и методом постоянной концентрации магния и переменной концентрации титанового желтого показано, что максимальная окраска наблюдается при молярном соотношении реагент: магний = 1 : 4 (соответствует весовому соотношению 7 : 1). Учитывая необходимость введения избытка титанового желтого, это соотношение следует поддерживать от 10 : 1 до 15 : 1, т. е. на каждые 0,1 мг Mg нужно вводить 1—1,5 мг титанового желтого.

При оптимальных условиях определения магния — использовании в качестве защитного коллоида поливинилового спирта и 0,7 N раствора NaOH нужно брать следующие количества титанового желтого: для 0—0,05 мг Mg — 1 мл [591, 737], для 0,05—0,15 мг Mg — 5 мл [1108, 1115], для 0,15—0,30 мг Mg — 10 мл [1108] и для 0,3—0,6 мг Mg — 20 мл 0,05%-ного раствора.

Удобно применять смешанный реагент, состоящий из титанового желтого, защитного коллоида и гидроксилamina, который готвуют таким образом.

Смешивают 1 ч. объема 5%-ного раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 2 ч. объема 1%-ного раствора натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и 2 ч. объема 0,1%-ного раствора титанового желтого. При хранении в темноте в коричневой склянке этот раствор устойчив по крайней мере в течение месяца. Смесь растворов надо готовить за 2—3 дня перед использованием, так как при стоянии чувствительность реагента увеличивается и достигает максимума через 2—3 дня [1261].

При применении смешанного реагента с поливиниловым спиртом смешивают 50 мл 2%-ного раствора поливинилового спирта, 29 мл 5%-ного раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 1 мл 0,5%-ного раствора титанового желтого [952].

Температура влияет на интенсивность окраски соединения магния и на ее устойчивость [207, 474, 567, 602, 842, 1213]. С повы-

шением температуры раствора до 30° С оптическая плотность заметно возрастает. По данным авторов работы [842], растворы, содержащие 80 мкг Mg в 50 мл, при измерении в кювете с $l = 1$ см при 540 нм показывают при 20, 25 и 30° С оптическую плотность 0,080, 0,104 и 0,116 соответственно. Согласно Шрайбману [474], повышение температуры раствора на 5° С приводит к увеличению интенсивности раствора на 8—9%. Выше 30° С оптическая плотность быстро падает, особенно при высоких концентрациях магния. Температуру растворов необходимо поддерживать постоянной в пределах нескольких градусов. Лучше всего выдерживать подготовленные к фотометрированию растворы на водяной бане с постоянной температурой.

Свет также влияет на интенсивность окраски соединения магния и на ее устойчивость [842, 1261]. На прямом солнечном свете окраска раствора быстро ослабляется из-за фотохимического разложения титанового желтого. По мере разложения титанового желтого в растворе часть его, сорбированная гидроокисью магния, вследствие равновесия между раствором и осадком переходит в раствор, и окраска соединения магния ослабляется. Для предотвращения влияния света предлагалось готовить окрашенные растворы в цилиндрах янтарного цвета [842] или в склянках, окрашенных в черный цвет [1261]. Однако практически это не очень удобно, лучше держать окрашенные растворы перед фотометрированием в темном месте.

Ввиду того, что окрашенный раствор коллоидный, закон Бера соблюдается лишь в ограниченных пределах. Прямолинейный график для концентраций магния 0,02—0,15 и 0,02—0,30 мг/50 мл получается при использовании 5 и 10 мл 0,05%-ного раствора титанового желтого соответственно. При больших концентрациях магния график отклоняется к оси абсцисс.

Точность метода определения магния с титановым желтым характеризуется относительной ошибкой до 20% при содержании 0,05—0,15% Mg, и до 7% при 0,15—0,60% Mg [667]. Мейровиц [958] при определении 9—12% Mg получил довольно высокую для этого метода точность — относительную ошибку 3—4%. При определении 0,3—9,4% Mg методом дифференциальной фотометрии относительная ошибка составляет 5% [334]. Воспроизводимость метода характеризуется следующими данными [1108]: отклонения между значениями оптической плотности для 0,15 мг Mg в 50 мл в 15 случаях из 36 находились в пределах $\pm 6\%$, в остальных $\pm 6—10\%$.

Влияние различных металлов на определение магния. Литературные данные о влиянии других металлов крайне противоречивы. Это связано с конкретными условиями определения: природой защитного коллоида, количествами магния и мешающих ионов и другими факторами. Гидроокиси сопутствующих металлов (Ca, Al, Fe и Mn) имеют кристаллическую решетку, подобную решетке Mg(OH)₂. Влияние этих металлов, вероятно, вызвано вхождением

их в решетку $Mg(OH)_2$ и, как следствие этого, изменением природы поверхности частиц $Mg(OH)_2$ и количества адсорбированного титанового желтого [569].

Влияние кальция. По данным большинства авторов [495, 534, 569, 591, 602, 737, 739, 848, 910, 1027, 1028, 1032], кальций усиливает окраску соединения магния. Однако встречаются также указания о том, что кальций не влияет [842, 1005, 1172, 1236] или уменьшает окраску [967, 1002, 1028]. Такая разноречивость о влиянии кальция может быть объяснена прежде всего тем, что оно проявляется неодинаково с различными образцами титанового желтого [1261].

Ионы кальция не реагируют с титановым желтым и не изменяют его окраски. При одновременном присутствии Mg и Ca последний до некоторого предела не влияет на окраску соединения магния. Выше этого предела, зависящего от конкретных условий определения, кальций усиливает окраску раствора. При очень больших количествах, наоборот, кальций начинает уменьшать окраску раствора [591, 739, 772, 1108]. Влияние кальция проявляется по-разному при различных количествах магния и становится более заметным с увеличением количества магния [567, 569, 1108]. По данным Брэдфильда [567], при $1 \text{ мг}Mg/l$ кальций до $50 \text{ мг}Ca/l$ не влияет. При $2,5 \text{ мг}Mg/l$ в присутствии $5 \text{ мг}Ca/l$ оптическая плотность увеличивается на 10% и дальше остается постоянной до $50 \text{ мг}Ca/l$. При $4 \text{ мг}Mg/l$ в присутствии $5 \text{ мг}Ca/l$ оптическая плотность возрастает на 20% и затем при увеличении количества кальция до $50 \text{ мг}Ca/l$ остается постоянной. Влияние кальция проще всего устранить добавлением его в анализируемый раствор в таком количестве, при котором он показывает наибольший эффект. Количество добавляемого кальция зависит от чистоты образцов титанового желтого, оптимальным можно считать $4-7 \text{ мг} Ca$ в 50 мл раствора [737, 1032, 1108, 1293]. Компенсирование влияния кальция введением его в анализируемые растворы применяют лишь в том случае, когда в них отсутствуют или содержатся только в небольших количествах фосфат-ионы. Помехи фосфат-ионов Бусман [591] объясняет образованием коллоидного $Ca_3(PO_4)_2$; при больших количествах фосфатов выпадает осадок и растворы мутнеют. Поэтому фосфат-ионы необходимо предварительно отделить [567, 591].

При использовании в качестве защитного коллоида смеси поливинилового спирта и глицерина влияние кальция значительно меньше, чем с одним поливиниловым спиртом [569]. Это можно объяснить образованием кальцием комплекса с глицерином при высокой концентрации щелочи. Для устранения влияния кальция его маскируют сахарозой [13, 121, 733] или этиленгликоль-бис-(β -аминоэтиловый эфир)- N,N,N',N' -тетрауксусной кислотой [568]. Как показал Ченери [612], последний способ наиболее эффективен. Очень большие количества кальция предварительно отделяют от магния. При отделении кальция в виде оксалата в ка-

честве осадителя лучше применять оксалат натрия и метилоксалат [591]. Оксалат аммония не годится, так как ионы аммония мешают определению магния с титановым желтым.

Влияние железа. Даже в небольших количествах железо (уже при соотношении $\text{Fe} : \text{Mg} = 3 : 100$ [277]) как двухвалентное, так и трехвалентное мешает определению магния. Как и в случае кальция, влияние железа различно в зависимости от применяемого защитного коллоида, от образца титанового желтого, от относительных количеств магния и железа [569]. При очень малых концентрациях Fe (II) и Fe (III) несколько увеличивают окраску соединения магния [569, 591]; начиная с некоторого предела начинают уменьшать ее. Чем больше железа, тем сильнее уменьшение окраски. Согласно данным работы [610], при определении 1—4 мкг $\text{Mg}/\text{мл}$ уже 1 мкг $\text{Fe}/\text{мл}$ несколько ослабляет окраску. По указанию Гоффинета [739], при очень больших количествах железа влияние его становится постоянным. Автор предлагал устранять влияние железа введением его в анализируемые растворы. Однако такой способ устранения влияния железа не очень надежен. Железо можно маскировать при помощи триэтанолamina [30, 121, 567, 568, 612, 958], цианидов [591], смеси триэтанолamina и цианидов [1172], ЭГТА [1144]. Согласно Брэдфильду [568], триэтанолaminом можно устранять влияние железа до соотношения $\text{Fe} : \text{Mg} = 2 : 1$, по данным Бабко и Лутохиной [30] — при значительно больших соотношениях. Можно определять 0,05—0,5 мг Mg с относительной ошибкой $\sim 10\%$ в присутствии 10 мг Fe , если связать его 1 мл триэтанолamina (1 : 3) [30]. Применяя $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и 2,5 мл 20%-ного раствора KCN , можно определять 20—40 мкг Mg в 50 мл с удовлетворительной точностью в присутствии 400—800 мкг Fe (II) или Fe (III) [591]. С ЭГТА можно устранить влияние железа при соотношении $\text{Fe} : \text{Mg} = 1 : 2$ [567].

Влияние алюминия. Большинство авторов [32, 474, 495, 564, 591, 610, 733, 737, 842, 865, 866, 1002, 1104] указывает на уменьшение окраски соединения магния в присутствии алюминия; некоторые авторы [503, 963], напротив, нашли увеличение окраски. Как и в случае кальция и железа, влияние алюминия зависит от природы защитного коллоида и от относительных количеств магния и алюминия. Когда в качестве защитного коллоида применяют полиакрилат натрия, малые количества алюминия резко усиливают окраску раствора, которая после достижения максимума с дальнейшим увеличением количества алюминия начинает ослабляться. То же наблюдается в присутствии больших количеств поливинилового спирта или смеси поливинилового спирта и глицерина, когда в растворе содержатся большие количества магния. При малых количествах магния с поливиниловым спиртом или с его смесью с глицерином в присутствии любых количеств алюминия оптическая плотность уменьшается [569].

Влияние алюминия Бабко и Романова [32] объясняют образованием алюмината магния и вытеснением титанового желтого из

адсорбционного соединения ионами алюминия. Согласно работам [33, 610], допустимо до 0,1 мг Al/25 мл. Однако по данным Бусмана [591], не мешают лишь до 0,01 мг Al. Предлагалось устранять влияние алюминия использованием компенсационного раствора с алюминием. Однако такой способ неэффективен [591, 1214].

Влияние алюминия можно устранять, связывая его триэтаноломином [33, 121, 567, 568, 612], молочной кислотой [32, 33], гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой (ГМТА) [32, 33] и ЭГТА [1144]. Все эти маскирующие вещества ослабляют окраску раствора, поэтому и в стандартные растворы нужно вводить их и алюминий. Бабко и Романовой [33] удавалось определять 0,05—0,3 мг Mg в присутствии 0,5 мг Al после маскирования последнего при помощи 2 мл триэтанолamina (1 : 3) с относительной ошибкой $\pm 9\%$. При использовании различных количеств молочной кислоты оптические плотности неодинаковы; поэтому с ней, по-видимому, нельзя получить высокую точность.

При использовании ГМТА можно применить следующую методику [33].

В мерную колбу емкостью 25 мл вводят исследуемый раствор, содержащий 0,05—0,5 мг Mg, до 1 мг Al, добавляют 5 мл 10^{-2} M раствора ГМТА, 2 мл 0,5%-ного раствора желатина, 2 мл 10^{-3} M раствора титанового желтого, 8,75 мл 2N раствора NaOH. Объем раствора доводят до метки бидистиллятом, и оптическую плотность измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром (с максимумом пропускания при 536 нм). Содержание магния находят с помощью калибровочного графика.

Относительная ошибка метода $\pm 8\%$.

Влияние марганца. С титановым желтым марганец не дает окрашенного соединения, но в незначительных количествах усиливает окраску раствора вследствие окисления $Mn(OH)_2$ кислородом воздуха с образованием желтого раствора [591, 1028]. С увеличением количества марганца оптическая плотность раствора возрастает, после достижения максимума, с дальнейшим увеличением количества марганца она начинает быстро падать [569]. Влияние марганца сильнее сказывается при больших количествах магния. При использовании смеси поливинилового спирта и глицерина в качестве защитного коллоида влияние марганца меньше, чем с другими защитными коллоидами [569]. До 8 мкг Mn/мл лишь незначительно влияют на определение 1—4 мкг Mg/мл [610].

В присутствии марганца в анализируемые растворы перед прибавлением титанового желтого и щелочи необходимо вводить восстановитель (сульфит, гидразин и др.), чтобы предотвратить окисление $Mn(OH)_2$ [29]. Компенсирование влияния марганца введением его в анализируемые растворы применимо лишь при малых соотношениях $Mn : Mg (< 1 : 2,5)$ [733, 739, 979]. Марганец можно связать в комплекс цианидами [591] (лучше использовать смесь KCN и NH_2OH), в этом случае он не мешает до отношения $Mg : Mn = 2 : 1$. С помощью ЭГТА можно устранить влияние мар-

ганца при $Mn : Mg = 1 : 2$. Марганец можно маскировать с помощью триэтанолamina и $K_3[Fe(CN)_6]$, если перед измерением оптической плотности оставить растворы на 10—15 мин. Этим методом можно определять 10—60 $\mu\text{кг}$ Mg в присутствии 800 $\mu\text{кг}$ Mn [612]. Влияние марганца до соотношения $Mn : Mg = 1 : 1$ можно устранять смесью триэтанолamina и $NH_2OH \cdot HCl$ [567].

Влияние меди. Ионы Cu^{2+} ослабляют окраску соединения магния [737, 739, 1275]. Уже 0,4 $\mu\text{кг}$ $Cu/мл$ мешает определению 1—4 $\mu\text{кг}$ $Mg/мл$. С увеличением количества меди до некоторого предела последняя перестает влиять на окраску соединения магния; на этом основании предлагалось компенсировать ее влияние введением в анализируемые растворы [739]. В тех методах, в которых в качестве защитного коллоида вводят смесь поливинилового спирта и глицерина, окраска раствора усиливается из-за образования окрашенного глицерата меди [591]. В присутствии глицерина медь не мешает до соотношения $Cu : Mg = 2 : 1$ [568].

Медь можно маскировать цианидами [1275]. В присутствии цианидов $< 1 \mu\text{кг}Cu/мл$ оказывает ничтожное влияние. Один цианид в отсутствие меди несколько уменьшает окраску соединения магния, поэтому к стандартным растворам необходимо добавлять медь (8 $\mu\text{кг}$) и цианид (0,5—0,8 $мл$ 5%-ного раствора цианида не мешает определению магния). С помощью 0,1 $мл$ 5%-ного раствора KCN можно маскировать 40 $\mu\text{кг}$ меди. Смесью KCN и $NH_2OH \cdot HCl$ Бусману [591] удалось маскировать медь при отношении $Cu : Mg = 20 : 1$.

Влияние других металлов. $Ag, Zn, Cd, Sn, V, Cr, Co, Ni$ ослабляют окраску соединения магния [495, 610, 752, 842]. До 2 $\mu\text{кг}$ $Cr(III)/мл$ мало влияет на определение 1—4 $\mu\text{кг}$ $Mg/мл$, но 4 $\mu\text{кг}$ $Cr(III)/мл$ заметно ослабляют окраску раствора [610]. В небольших количествах $Ti(IV)$ уменьшает окраску, выше некоторого предела — увеличивает [737]. Определению 0,5—1,5 $\mu\text{кг}$ $Mg/мл$ не мешает 3,3 $\mu\text{кг}$ $TiO_2/мл$ (в виде $Ti(SO_4)_2$) [958], а 6 $\mu\text{кг}/мл$ титана только незначительно увеличивают окраску раствора [610]. До 8 $\mu\text{кг}/мл$ ванадия мешает очень мало [610]. Определению 1 $\mu\text{кг}/мл$ магния не мешают 0,3 $\mu\text{кг}/мл$ Pt (в виде H_2PtCl_6); платина, переходящая из посуды при разложении образцов, не мешает определению 1 $\mu\text{кг}/мл$ магния. Ионы цинка до отношения $Zn : Mg = 40 : 1$ маскируют триэтанолaminом [568]. Из солей щелочных металлов $NaCl$ уменьшает окраску соединения магния [602, 842]. По данным работы [842], при содержании 0,3—0,75 $г$ $NaCl/50 мл$ влияние его постоянно. Не мешают до 0,14 $г$ $Na_2SO_4/мл$ [610]. Ионы NH_4^+ мешают определению магния, так как препятствуют осаждению $Mg(OH)_2$. Указываются различные допустимые количества иона NH_4^+ : до 0,5 $мг$ [1109], до 0,6 $мг$ [1113], до 0,05 $мг$ [945]. Этот предел зависит от концентрации $NaOH$ в анализируемых растворах. В случае высоких концентраций $NaOH$ малые количества NH_4^+ не мешают [1261].

Влияние анионов. Относительно влияния фосфатов имеются разноречивые литературные данные [560, 667, 733, 953, 963, 967, 1032, 1261]. Влияние фосфатов зависит от условий определения магния, в частности от применяемого защитного коллоида. Когда в качестве последнего применяют полиакрилат натрия, фосфаты не влияют на оптическую плотность. При использовании поливинилового спирта или его смеси с глицерином фосфаты уменьшают оптическую плотность, и влияние их становится более заметным с увеличением концентрации магния [569]. Помехи фосфатов могут возникать из-за образования осадка $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в растворах с высоким содержанием кальция [569, 591, 952].

С увеличением количества магния влияние фосфатов усиливается. Так определению $< 0,06 \text{ мг/50 мл}$ магния не мешает до $0,6 \text{ мг}$ фосфора (в виде фосфатов), при $0,125 \text{ мг Mg/50 мл}$ допустимо лишь до $0,05 \text{ мг}$ фосфора, а при $0,2 \text{ мг Mg/50 мл}$ уже $0,05 \text{ мг}$ фосфора снижают окраску на 10% [567, 568]. С увеличением количества фосфат-ионов влияние их непрерывно усиливается лишь до некоторого предела, а затем остается постоянным. Поэтому влияние фосфатов можно компенсировать введением их в анализируемые растворы до такого количества, которое оказывает максимальный эффект. Эти количества по рекомендациям различных авторов составляют: 800 [591], 260 [1293], 1500 мкг P/50 мл [739]. При анализе материалов, содержащих значительные количества фосфатов, применение компенсационного раствора не позволяет получить удовлетворительные результаты и тогда их надо предварительно отделять [567].

Арсенаты мешают определению магния, влияние их можно устранить восстановлением муравьиной кислотой и отгонкой (обработкой с помощью HCl и HBr) [786].

Не мешают анионы Cl^- , Br^- , BO_3^{3-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [3], до $0,25 \text{ г}$ SO_4^{2-} , $0,24 \text{ г}$ SiO_3^{2-} [842], оксалаты [28, 567, 1005]. Яблочная и молочная кислоты влияют мало [32]. Мешают ионы ClO^- при концентрации $> 0,05\%$ и перекись водорода при концентрации $> 0,3\%$ [207]. Ацетаты, тартраты, цитраты ослабляют окраску растворов [30, 32, 33, 967, 1261]. Этанол и многоатомные спирты мешают образованию окрашенного соединения магния [399]. Углеродили его соединения занижают результаты определения магния, поэтому при анализе материалов органического происхождения необходимо полное озоление проб [952].

Из комплексонов гексаметилендиаминтетрауксусная кислота не мешает определению магния. Оксипиридилдиуксусная, гидразиндиуксусная и оксифенилиминдиуксусная кислоты при концентрации $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ несколько усиливают окраску. Диэтилентриаминпентауксусная кислота связывает магний в прочный комплекс и мешает определению его с титановым желтым [33].

В заключение следует указать на некоторые методы определения магния с использованием титанового желтого. Описан кос-

венный метод определения магния [1112], в котором магний осаждают в виде адсорбционного соединения с титановым желтым, в фильтрате фотометрически определяют избыток реагента и рассчитывают содержание магния. Предлагалось определять магний спектрофотометрическим титрованием раствором титанового желтого [1030]. Вследствие того, что между магнием и титановым желтым не образуется соединение строго определенного состава, этими двумя методами, очевидно, невозможно получить удовлетворительную точность.

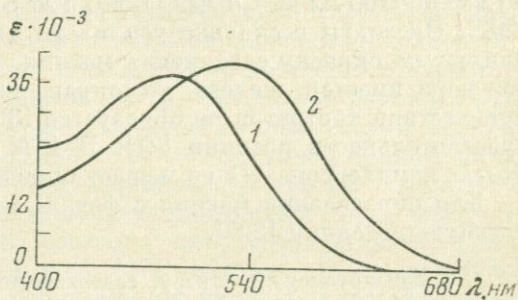
Определение с феназо

Феназо — 3,3'-динитро-4,4'-бис-(4-оксибензолазо)бифенил — с магнием в щелочной среде образует адсорбционное соединение сине-фиолетового цвета; раствор реагента окрашен в малиновый цвет. Максимумы поглощения реагента и соединения магния наблюдаются при 490 и 560 нм соответственно [27]. На рис. 7 приведены спектры поглощения; в данном случае из-за сильного наложения окраски избытка реагента максимум поглощения в присутствии магния находится при ~ 525 нм, но максимальная разница между поглощением растворов с магнием и без него наблюдается при 560 нм. Для реагента и соединения магния при 560 нм значения ϵ 13 900 и 35 400 соответственно.

Оптимальная концентрация NaOH 1—2 N (см. рис. 6) [207]. Окраска соединения магния устойчива в течение 60—80 мин. [207, 256]. Оптические плотности можно измерять сразу, или не позже

Рис. 7. Спектры поглощения феназо (1) и соединения магния с феназо (2)

[R] = $2 \cdot 10^{-3}$ M; [Mg] = 10^{-3} M;
0,7 N раствор NaOH



чем через 60 мин. после приготовления окрашенных растворов. Изменение температуры в пределах 10—35° C заметно не влияет на оптическую плотность [207].

В качестве стабилизатора окрашенного соединения можно применять желатин [207] или поливиниловый спирт [256] (10 мл 0,5%-ного раствора или 5 мл 1%-ного раствора соответственно). В литературе встречаются указания о том, что феназо как реагент на магний чувствительнее, чем титановый желтый [207]. Однако, как показали Бабко и Лутохина [27], феназо по чувствительности не имеет преимуществ перед титановым желтым, наоборот, в слу-

чае титанового желтого отношение $\epsilon_{\text{Mg}} : \epsilon_{\text{R}}$ больше (3,46), чем у феназо (2,55).

Соотношение магния и реагента в окрашенном продукте реакции колеблется от 50 : 1 до 4 : 1 [27]. Методом изомолярных серий и в опытах с постоянной концентрацией магния и переменной концентрацией феназо найдено, что максимальная окраска наблюдается при соотношении магний: феназо = 6 : 1 и 10 : 1 соответственно [27]. Оптимальным количеством реагента можно считать 5 мл 0,005%-ного раствора феназо [207, 256]. Применяют спиртовый раствор реагента, который устойчив продолжительное время; щелочные растворы реагента менее устойчивы.

Закон Бера соблюдается при 0,01—0,15 мгMg/100 мл [256].

При определении магния с феназо влияние других катионов примерно такое же, как и при использовании титанового желтого. Не мешают определению щелочные металлы; Ca не мешает при соотношении Mg : Ca = 1 : 100 [28]. Сильно мешают Al и Fe, уже при 0,2 мг Al и Fe чувствительность определения сильно уменьшается [32]. Эти металлы можно маскировать триэтаноламином; 0,05—0,3 мг магния можно определять в присутствии 0,5 мгAl, если последний маскировать при помощи 2 мл раствора триэтанолamina (1 : 100) [33]. При маскировании железа триэтанолaminом окраска соединения магния несколько уменьшается. Титан до соотношения Mg : Ti = 1 : 2000 можно маскировать перекисью водорода [207]; последняя до концентрации 10% не мешает определению магния. Не мешает NaClO даже в значительных количествах (при концентрации в растворе 15%) [207]. При определении 50 мкг Mg/100 мл до 1,4 мг CO₂ и 0,6 мг SiO₂ вызывают ошибку 3% [207]. Оксалаты несколько усиливают окраску [28]. Тартраты не влияют на окраску соединения магния, но если в анализируемом растворе имеется железо, то окрашенное соединение магния в присутствии тартратов не образуется [30]. Этиол резко снижает чувствительность реакции [27]. В 1 N растворе NaOH до 10⁻³ моль/л комплексона III не мешает определению [28].

Для определения магния с феназо можно рекомендовать следующую методику [207].

К анализируемому раствору, содержащему 0,02—0,13 мг Mg, прибавляют 5 мл 1%-ного раствора поливинилового спирта или 10 мл 0,5%-ного раствора желатина (стабилизированного добавлением фенола), 5 мл 0,005%-ного раствора феназо в спирте или в 0,1 N NaOH. Вводят 20 мл 30%-ного раствора NaOH и разбавляют в мерной колбе до 100 мл. Оптическую плотность измеряют сразу или не позже чем через час после прибавления NaOH при 575 нм при работе на спектрофотометре или с желтым светофильтром (с максимумом пропускания при 560—580 нм) по отношению к раствору холостой пробы. Содержание магния находят с помощью калибровочного графика. При 0,2—1,6% Mg относительная ошибка составляет 1—5%.

С феназо магний определяют в титановых и алюминиевых сплавах [207], в железных рудах [37], в металлургических шлаках [351] и в хлориде натрия [256].

Определение с пикраминазо

П и к р а м и н а з о — 2-окси-3,5-динитро-4-азо-4-1-оксинафталин — с магнием в щелочной среде образует адсорбционное окрашенное соединение [104]. Оптимальная концентрация NaOH в растворе 1,5 *N*. По чувствительности реакции с магнием реагент близок к титановому желтому и фенозу. Окраска соединения магния устойчива в течение 60 мин. Применяют 0,005 %-ный этанольный раствор реагента, который устойчив в течение нескольких месяцев. При определении магния с пикраминазо мешают те же металлы, что и в других методах, основанных на образовании адсорбционных окрашенных соединений. Гусев и др. [104] описали методики определения магния с пикраминазо в чугунах, титановых сплавах, алюминиевых сплавах, биологических материалах и в воде. Конкин и др. [185] применили пикраминазо для определения MgO в неметаллических включениях углеродистой стали.

Определение с магнезоном I и магнезоном II

М а г н е з о н I — *n*-нитробензолазорезорцин — с магнием в щелочной среде образует адсорбционное соединение синего цвета (сам реагент красного цвета). Максимальное поглощение реагента и соединения магния наблюдается при 580 и 600—610 *нм* соответственно. Близость максимумов является недостатком магнезона I. В качестве защитного коллоида предложено применять 0,2 %-ный водный раствор гуммиарабика [5]. В пределах от 0,1 до 1 *N* концентрация NaOH не влияет на оптическую плотность раствора. Кальций снижает оптическую плотность окрашенного раствора [5].

Метод определения магния с магнезоном I по точности и чувствительности уступает описанным выше. Предложен вариант определения, основанный на фотометрировании не связанного с Mg(OH)₂ избытка реагента [1096], однако он менее точен, чем прямой метод.

М а г н е з о н II — 4-(*n*-нитрофенилазо)-1-нафтол с магнием образует адсорбционное соединение зеленого цвета с $\lambda_{\max} = 620$ *нм*. сам реагент в щелочном растворе красно-фиолетового цвета, $\lambda_{\max} = 575$ *нм* [27]. Бабко и др. [27] показали, что соотношение магний:реагент в адсорбционном соединении колеблется от 50 : 1 до 4 : 1, максимальная окраска наблюдается при соотношении 50 : 1. Для реагента и соединения магния значения ϵ составляют 9800 и 23 700 соответственно [27]. Оптимальная концентрация NaOH — 0,8 *N*. Для 0,05—0,6 *мг* Mg оптимальное количество реагента — 2 *мл* 0,01 %-ного раствора (в 2 *N* растворе NaOH).

Определению магния не мешают щелочные металлы, Ca до соотношения Mg : Ca = 1 : 100, равные количества Al, Fe, Mn [28, 29]; уже 0,2 *мг* Al и Fe сильно снижают чувствительность метода. Влияние Al и Fe устраняют триэтаноламином; можно определять 0,05—0,3 *мг* Mg в присутствии 0,5 *мг* Al, связанного 2 *мл*

триэтанолamina (1 : 3). В присутствии триэтанолamina окраска магния несколько ослабевает, поэтому и стандартные растворы надо готовить в аналогичных условиях. В присутствии больших количеств марганца целесообразно перед добавлением магnezона II и NaOH вводить восстановитель (гидразин, сульфит и др.) [29, 30, 33]. Тартраты не влияют на окраску соединения магния, но в присутствии железа и тартратов окраска не появляется [30]. Этанол резко снижает чувствительность метода [27]. Относительная ошибка метода $\sim 10\%$, в присутствии 10—200-кратных количеств кальция возрастает до $\sim 20\%$ [29, 33].

Описано применение магnezона II для определения магния в металлическом алюминии [688], в биологических материалах [510] и в природной воде [511].

Определение с бриллиантовым желтым

Б р и л л и а н т о в ы й ж е л т ы й — двунариевая соль стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис-[(1-азо)-4-оксибензола] — с $Mg(OH)_2$ образует окрашенное адсорбционное соединение, что использовано для фотометрического определения магния [452, 675, 750, 840, 1197]. Для окрашенного соединения магния ϵ составляет $5,3 \cdot 10^4$ [452]. Оптическую плотность раствора измеряют при 550 нм. В качестве защитного коллоида используют поливиниловый спирт [533] и этилоксицеллюлозу (тилозу) [840]. Максимальная окраска развивается через 5 мин. и при использовании 2 мл 1%-ного раствора тилозы; оптимальное количество NaOH составляет 5 мл 20%-ного раствора в объеме 100 мл. Оптимальное количество бриллиантового желтого 5 мл 0,05%-ного раствора (для 0—0,5 мг MgO). Ионы кальция и алюминия усиливают окраску раствора, но при 8 мг Ca и 0,1 мг Al метод мало чувствителен к небольшим изменениям в количествах Ca и Al. Поэтому для устранения влияния этих элементов можно использовать компенсирующий раствор [840].

Черкесов и Пушинов [452] предложили метод определения, предусматривающий предварительное осаждение соединения магния с бриллиантовым желтым из кислого раствора для отделения от Ca, Al, Fe и других металлов. Осадок соединения магния растворяют в растворе NaOH, получающийся при этом красный раствор фотометрируют при 530 нм.

Определение с полиметиновыми красителями

Т р и м е т и н о в ы й к р а с и т е л ь, синтезируемый из малонового альдегида и тиобарбитуровой кислоты, является очень чувствительным реагентом на магний [514], в 5 раз более чувствительным, чем титановый желтый. Для реагента при pH 7 $\lambda_{\max} = 532$ нм, $\epsilon = 1,66 \cdot 10^5$. С увеличением pH образуются 4 анионные формы реагента и λ_{\max} постепенно смещается в сторону более

длинных волн. С $\text{Mg}(\text{OH})_2$ краситель дает адсорбционное соединение с $\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ нм}$ (рис. 8).

Раствор красителя очень стабилен, при хранении в темноте устойчив в течение многих недель. В этом преимущество триметинового красителя перед пентаметиновым красителем (см. ниже).

В качестве защитного коллоида применяют поливиниловый спирт. В зависимости от сорта поливинилового спирта наклон калибровочного графика меняется, поэтому для различных областей концентрации магния надо составлять отдельные калибровочные

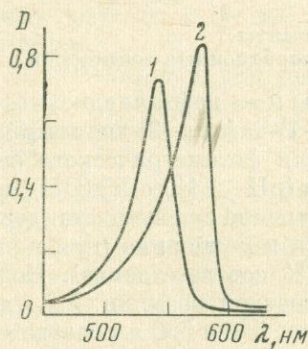


Рис. 8. Спектры поглощения триметинового красителя (1) и его соединения с магнием (2) 2 мкг Mg/мл (2) в $0,02 \text{ N}$ растворе NaOH , содержащем $0,4\%$ поливинилового спирта ($l = 0,2 \text{ см}$)

графики; можно иметь три графика для $1,0$ — 10 , $0,2$ — $2,0$ и $0,02$ — $0,25 \text{ мкг/мл}$. Добавление LiCl увеличивает чувствительность метода.

К 20 мл анализируемого раствора в мерной колбе емкостью 50 мл добавляют 5 мл $1,5 \text{ N}$ раствора LiCl и 15 мл раствора триметинового красителя ($0,3 \text{ г}$ реагента растворяют в 500 мл воды при слабом нагревании, добавляют 335 мл 5% -ного раствора поливинилового спирта и разбавляют водой до 1 л). Вводят при перемешивании 5 мл 5 N раствора NaOH , разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 578 нм через 5 мин. (после начала добавления раствора NaOH) по отношению к раствору холостой пробы [514].

Пентаметиновый краситель — продукт конденсации глутаконового альдегида с малоновой кислотой — также высокочувствительный реагент для фотометрического определения магния, однако имеет серьезный недостаток — его щелочные растворы малоустойчивы [506, 513, 515].

Водный раствор красителя красного цвета, в щелочных растворах $\lambda_{\text{max}} = 593 \text{ нм}$. С $\text{Mg}(\text{OH})_2$ краситель образует адсорбционное соединение синего цвета с $\lambda_{\text{max}} = 630$ — 635 нм [515]. При этих длинах волны поглощение реагента значительное, поэтому оптические плотности надо измерять не на фотокolorиметрах, а на спектрофотометре. В качестве защитного коллоида лучше всего применять поливиниловый спирт, оптимальная концентрация его $0,5\%$. С увеличением концентрации NaOH от $0,1$ до $0,5 \text{ N}$ чувствительность метода возрастает, однако из-за быстрого распада красителя в сильнощелочных растворах лучше поддерживать концент-

рацию NaOH 0,1 N. С повышением температуры на 1° С оптическая плотность уменьшается на 0,5%. Оптимальное количество красителя 5, 20 и 100 *мкг/мл* при концентрациях магния 0,05—0,5, 0,2—2 и 1—10 *мкг/мл* соответственно.

Оптическая плотность раствора увеличивается в присутствии Ca, Ba и Ni и уменьшается в присутствии Al, Fe (III), Zn, Cu (II), Mn, Be, SiO₃²⁻, PO₄³⁻. Допустим избыток (указан в скобках) KCl (2000), NH₄Cl (800), NH₄NO₃, Na₂SO₄ (500), Na₂SiO₃ (2), Na₂HPO₄ (1).

Другие реагенты, образующие окрашенные адсорбционные соединения

Нафтоловый черный — нафталиндисульфокислота (1,3)-(7-азо-1)-нафталин-(4-азо-1)-нафтол-(2)-дисульфокислота (3,6) — может быть использован для фотометрического определения магния [748]. В щелочной среде (pH > 12) с Mg(OH)₂ он мгновенно образует адсорбционное соединение синего цвета, достаточно устойчивое в присутствии крахмала и глицерина (при концентрации в конечном растворе 0,08 и 2% соответственно). Недостаток реагента — малая контрастность цветной реакции; λ_{max} для реагента и соединения магния составляет 540 и 560 *нм* соответственно. Максимальная разница в поглощении их наблюдается при 570 *нм*. Закон Бера соблюдается для 8—26 *мкг Mg/мл*. Определению магния не мешают до 2 *мг/мл* Na, K, NH₄⁺, Sr, Ba, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, тартратов, оксалатов, равные количества Ca. Мешают Al, Fe (II), Fe (III), Mn, Zn.

Азован синий — четырехнатриевая соль 6,6'—(3,3'-диметил-4,4'-бифенилен)-азо-(бис-4-амино-5-окси-1,3-нафталиндисульфокислоты) с Mg(OH)₂ в щелочных растворах (pH 12) образует адсорбционное соединение синего цвета, сам реагент в этих условиях красного цвета. Для измерения оптической плотности наиболее подходит λ = 650 *нм* [1066].

Окраска соединения магния развивается сразу, но при стоянии ослабляется. В присутствии стабилизатора поливинилового спирта ослабление окраски значительно меньше. Окраска раствора в течение часа практически постоянна. Раствор NaOH надо вводить в последнюю очередь, в этом случае закон Бера соблюдается и результаты хорошо воспроизводимы. Порядок добавления других реагентов не оказывает влияния на окраску.

При определении 20 *мкг* магния 100 *мкг* Al, Cu (II), Cr (III), Fe (II), Zn заметно снижают поглощение, а Cd и Co в тех же количествах увеличивают поглощение; 100 *мкг* Ba, Sr, Mn, Zr и U (VI) незначительно уменьшают поглощение, 5-кратные количества Ca не мешают.

Метод с азован синим можно использовать для анализа почвенных экстрактов, природной воды, биологических и растительных материалов, в которых, кроме магния, в заметных количествах со-

держатся только кальций и щелочные металлы, не мешающие определению магния.

Конго красный в щелочной среде с $Mg(OH)_2$ образует адсорбционное соединение с $\lambda_{max} = 550$ нм [1145]. Окрашенное соединение образуется при $pH > 12,5$; при $pH 12,9-13,5$ окраска достигает максимального развития. В качестве стабилизатора применяют гуммиарабик или крахмал, концентрации их в конечном растворе должны составлять 0,04 и 0,1% соответственно. Оптимальная концентрация $NaOH$ 0,25 *N*, количество реагента 1,5 мл 0,1%-ного раствора в 50 мл. Закон Бера соблюдается для 0—2,4 мг $Mg/мл$.

Метод использован для определения магния в алюминиевых сплавах после осаждения мешающих элементов уротропином [1145]. Относительная ошибка метода 2—3% при содержании магния ~ 4%.

Нафтоловый черный, азован синий и конго красный сравнительно редко применяются в лабораториях для определения магния; нафтоловый черный из-за малой контрастности цветной реакции, азован синий из-за сильного влияния других металлов и конго красный из-за малой чувствительности.

Фотометрические методы, основанные на образовании окрашенных комплексов магния

В этих методах используются в основном азокрасители, меньшее значение имеют трифенилметановые красители.

Аналитические группировки магния, механизм реакций и структурные формулы важнейших реагентов приведены в гл. I.

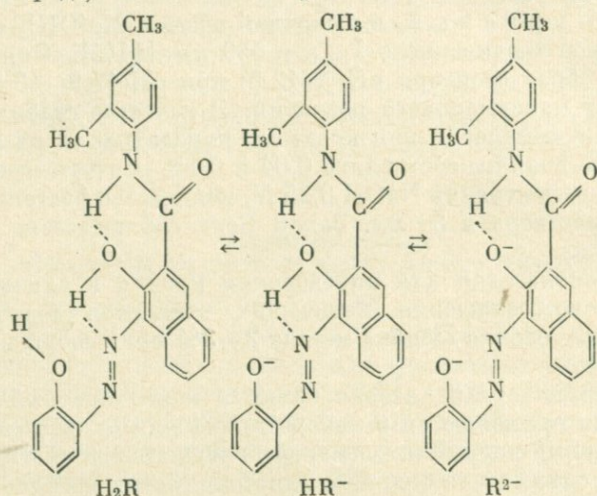
Определение магния с азокрасителями

Определение с магоном

Магон — 2-оксибензол-(1-азо-1')-2'-окси-3-(2", 4"-диметилкарбоксиханилидо)нафталин и сульфонат магона — натриевая соль 2-оксибензол-(1-азо-1')-2'-окси-3-(2", 4"-диметилкарбоксиханилидо)нафталинсульфокислоты — наиболее чувствительные из реагентов, образующих с магнием окрашенные комплексы. Сульфонат магона известен также под названием ксилитиновый синий. Для магона и сульфоната магона авторы работы [1192а] приводят названия ксилитиновый синий II и ксилитиновый синий I.

По свойствам магон и сульфонат магона близки между собой, однако магон имеет некоторые преимущества. Его проще синтезировать, окрашенный комплекс с ним образуется быстрее, больше допустимое соотношение вода : этанол и меньше чувствительность к различным помехам. Магон — бриллиантово-красного цвета вещество, растворимое в воде и в 96%-ном этаноле. Это кислотно-основной индикатор, окраска его меняется от винно-красной (при

pH < 8,5) до чисто-синей (pH 9,5—13) и снова к красной (в сильно-щелочной среде). Изменение окраски соответствует равновесию:



Отдельные формы реагента характеризуются следующими значениями λ_{max} и ϵ :

Форма	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
H_2R	552	2,52
	533	
HR^-	620	2,25
R^{2-}	525	1,80
	478	

Имеются изобестические точки: для форм H_2R и HR^- при 572 нм, для форм HR^- и R^{2-} — при 555 нм.

Магний с магоном при pH 9—12 образует комплекс винно-красного цвета. В водном растворе максимум поглощения у реагента наблюдается при 555 нм, а у комплекса магния при 540 нм [929]. В этанольной среде происходит сдвиг максимумов, у реагента от 555 к 615—620 нм (фиолетовая окраска в водном растворе и синяя в этанольном) [928, 929], у комплекса магния от 540 к 525 нм. Манн и Йоу [929] указывали на наличие у магния двух пиков — при 510 и 540 нм, соответствующих двум комплексам с соотношением магний: реагент = 1 : 1 и 1 : 2. Однако последующая проверка показала, что между магнием и магоном образуется только один комплекс состава 1 : 2, с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм, $\epsilon = 4,3 \cdot 10^4$ и $K_{\text{уст}} = (6,1 \pm 0,3) \cdot 10^9$ [1192a]. На рис. 9 приведены спектры поглощения магона и комплекса магния. Максимумы поглощения реагента и комплекса в этанольной среде больше удалены друг от друга, чем в водном растворе, поэтому целесообразно проводить опре-

деление в этанольной среде. Оптимальная концентрация этанола, по данным Манна и Йоу, 80% и выше, по данным других авторов [1192a] — 50%.

При максимуме поглощения соединения магния реагент поглощает сильно, а при максимуме поглощения реагента комплекс не поглощает (в случае сульфоната магона) или поглощает очень мало (в случае магона) [928, 929]. Наибольшая разница в поглощении реагента и комплекса наблюдается при 505 и 620 нм; следовательно, можно проводить измерение оптической плотности при этих

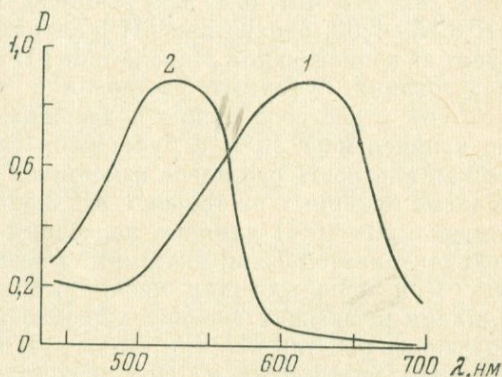


Рис. 9. Спектры поглощения магона (1) и комплекса магния с магоном (2) при pH 10,9 в 50%-ном этаноле

Оптические плотности измерены по отношению к воде, $l = 1$ см; $[R] = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $[Mg] = 2 \cdot 10^{-4}$ М

длинах волны. При 620 нм чувствительность метода вдвое выше, чем при 505 нм, однако при 620 нм калибровочный график получается сильно искривленным. При 505 нм закон Бера соблюдается для 0,05—0,85 мг/мл при концентрации магона в конечном растворе $1,4 \cdot 10^{-4}$ М. При 505 нм $\Delta \epsilon$ комплекса и реагента составит $2,3 \cdot 10^4$.

Для повышения точности определения Манн и Йоу [929] предлагают вводить поправку на окраску избытка реагента следующим образом. Оптическая плотность окрашенного раствора, измеренная при максимуме поглощения реагента 615 нм, обусловлена только окраской избытка реагента (при этой длине волны комплекс магния практически не поглощает). Между значениями оптической плотности раствора реагента, измеренными при 510 и 615 нм, имеется прямая пропорциональная зависимость. Поэтому по величине оптической плотности при 615 нм с помощью заранее составленного калибровочного графика можно рассчитать оптическую плотность при 510 нм, соответствующую избытку реагента, и найденное значение вычесть из суммарной оптической плотности комплекса магния и избытка реагента при 510 нм. При таком введении поправки калибровочный график представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат [508, 929]. Авторы работы [489] не рекомендуют такое введение поправки, ссылаясь на то, что окраска раствора реагента несколько меняется во времени: оптическая плотность при 620 нм несколько уве-

личивается, а при 505 нм, наоборот, уменьшается. Однако изменение окраски незначительное и при быстром измерении оптической плотности оно не может вызвать заметной ошибки. По нашему мнению, способ измерения, предложенный Манном и Йоу, позволяет получить высокую точность.

Оптимальное значение рН для определения магния 9,5—10,50. При рН > 9,5 достигается максимальное поглощение комплекса. Для создания среды применяют 0,05 М раствор бората, рН которого доводят добавлением раствора NaOH до 9,50. Многие авторы [145, 282, 413, 457, 928, 929] рекомендуют определять магний при рН 8,95—9,00, однако при рН 9 оптическая плотность сильно зависит от концентрации этанола и от рН среды. Кроме того, при использовании буферных растворов с рН < 9,5 для удержания реагента в растворе нужно поддерживать концентрацию этанола по крайней мере 50%. С буферными растворами с рН 11,5 оптическая плотность растворов изменяется при стоянии. При использовании буферных растворов с рН 9,50—10,60 (при концентрации этанола 50—60%) влияние колебаний рН на окраску незначительно; таким образом, указанные значения рН наиболее приемлемы. При использовании маскирующих средств для устранения влияния мешающих элементов необходимо работать при высоких значениях рН, так как при низких рН (~9) многие маскирующие вещества неэффективны. При маскировании цианидами следует устанавливать рН 12,7 [1025].

Окраска комплекса магния с магоном при оптимальных условиях (рН 9,50—10,60 и концентрация этанола ~ 50%) развивается мгновенно, затем в течение 25 мин. оптическая плотность остается постоянной при измерении как при 505 нм, так и при 620 нм [1192a]. При нескольких других условиях (при концентрации этанола 80%) в течение 30 мин. после приготовления раствора оптическая плотность возрастает лишь на ~1%, а затем остается постоянной в течение часа [929]. Изменение температуры в пределах 10—30° С практически не влияет на величину оптической плотности.

Оптимальное количество реагента — 5 мл 0,15%-ного раствора в 25 мл [145, 413, 482, 929]; применяют раствор магона в этаноле. При хранении в плотно закрытой посуде, защищенной от света, этот раствор устойчив в течение нескольких месяцев [1192a].

Чувствительность метода по Сенделу согласно Манну и Йоу [929], составляет 0,0008 мкг Mg/см², по другим данным [1192a] — 0,0011 мкг Mg/см². По чувствительности (1 мкг Mg / 50 мл) реагент превосходит почти все реагенты для фотометрического определения магния. С магоном можно определять с достаточной точностью 0,0002% и более магния из навески 1 г. При 0,40; 0,12; 0,04 и 0,02 мкг Mg/мл стандартное отклонение метода составляет 3,5; 7,5; 13 и 40% соответственно [929].

Влияние катионов и анионов на определение магния. Манн и Йоу [929] изучили реакцию

71 иона с магоном. Определению магния мешают Cu(II), Au (III), Be, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Tl (III), Ce (III), Nd, Pr (III), Dy, Eu, Gd, Sm, Yb, Pb (II), As (III), Mn (II), Cr (III), Mo (VI), Fe (III), Fe (II), Co, Ni, Pd (II). Из них определению 0,12 мг Mg/л мешают 0,01 мг/л Ca, Cd, Mn, Co, Ni, 0,02 мг Fe (III)/л, 0,03 мг/л Cu (II) и Zn, 0,08 мг Fe (II)/л, 0,1 мг Pb/л, 1 мг Sr/л, 2 мг Ba/л и 4 мг Al/л. Наиболее важно влияние кальция, так как во многих методах отделения он остается вместе с магнием. Кальций увеличивает оптическую плотность окрашенного раствора магния. Сразу после прибавления магона появляется красная окраска соединения кальция, которая в течение часа почти полностью обесцвечивается. Поэтому в присутствии кальция оптическую плотность лучше измерять через час. Но даже в этом случае, по данным Манна и Йоу, кальций мешает уже при соотношении Ca : Mg = 1 : 12. Влияние кальция компенсируют введением в анализируемый раствор до 0,4—12 мг Ca/л [929]; в этом случае в стандартные растворы при составлении калибровочного графика необходимо ввести такие же количества кальция.

Алюминий можно маскировать триэтаноламином [489, 1025]. Автор работы [1025] для маскирования Fe, Al и Cu применяет смесь диэтилдитиокарбамината и N-(карбоксиметил)-N'-2-оксипропил-N, N'-этилендиглицина. Однако этот маскирующий реагент при обычно рекомендуемом pH ~ 9 неэффективен. Для создания более щелочной среды (pH ~ 12,7) используют органическое основание гидроокись тетраметиламмония (неорганические основания в этанольной среде осаждаются).

В мерную колбу емкостью 25 мл вводят 1—5 мл анализируемого раствора, содержащего 1—10 мкг Mg. Объемы анализируемого и стандартного растворов доводят водой до одинакового уровня. Добавляют 15 мл 0,01%-ного раствора магона. Не позже чем через 10 мин. вводят 1,5 мл маскирующего реагента и энергично перемешивают. Затем добавляют 2 мл 24%-ного метанольного раствора гидроокиси тетраметиламмония и снова перемешивают. Объемы растворов доводят водой до метки, перемешивают и через 15 мин. измеряют оптические плотности их при 554 нм в кювете с $l = 1$ см по отношению к раствору холостой пробы.

Раствор магона готовят так: обрабатывают 0,1 г магона 6 раз по ~ 20 мл 95%-ного этанола, декантируют и фильтруют каждую порцию через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки этанолом; раствор устойчив по крайней мере месяц.

Маскирующий реагент готовят следующим образом. К 70 мл отфильтрованного 3%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия добавляют 10 мл гидроокиси тетраметиламмония и 12 мл триэтанолamina; растворяют 0,7 г N-(карбоксиметил)-N'-2-оксипропил-N, N'-этилендиглицина в полученной смеси и все разбавляют до 100 мл. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, защищая от доступа воздуха. Раствор маскирующего реагента устойчив по крайней мере 1 месяц [1025].

Приведенную выше методику можно применять для спектрофотометрического определения 1—10 мкг Mg в присутствии 1000 мкг Ca, 100 мкг Al, 150 мкг Mn и Fe (III), 65 мкг Cu (II), 10 мкг P в виде фосфат-иона и 300 мкг N в виде иона NH_4^+ . Если после введения маскирующей смеси добавить еще 2 капли 10%-ного

повышается. Оптимальное значение рН 10,0—10,2 [149, 203, 236, 781, 1042, 1065, 1132], хотя некоторые авторы предлагают работать при рН 10,6 [1038, 1041] и даже при рН 10,9 [876, 877]. Максимальная окраска соединения магния достигается сразу после добавления эриохром черного Т и устойчива в течение 30 мин. [203, 876, 877, 1038, 1041, 1255]. Изменение температуры на 5° С не оказывает влияния на поглощение [1132].

Оптимальное количество 0,1%-ного раствора эриохром черного Т при конечном объеме 100 мл составляет 4 мл [236, 781]; с таким количеством реагента определяют до 0,14 мг Mg. При малых количествах магния количество реагента можно уменьшать до 2 мл [203, 662]. При хранении чувствительность реагента к магнию падает, потому нужно применять свежеприготовленный раствор эриохром черного Т [781, 1291]. Реагент растворяют в метаноле с добавлением небольшого количества аммиачного буферного раствора.

Закон Бера соблюдается при 0,02—0,14 мг Mg 100 мл [781]. Оптимальная концентрация магния в анализируемом растворе 0,1—0,4 мг/мл. При содержании магния порядка 0,005% относительная ошибка метода составляет ~ 5% [203].

Оптическую плотность окрашенного раствора обычно измеряют при λ , близкой к λ_{\max} для комплекса: при 520 [149, 236, 724], 525 [876, 877], 530 [999], 546 нм [1038]. Авторы работы [1291] предпочитают проводить измерения при λ_{\max} реагента, т.е. при 630 нм (при 520—560 нм спектр поглощения реагента имеет крутой подъем, а при 630 нм поглощение комплекса мало по сравнению с поглощением реагента и меньше изменяется в зависимости от длины волны). В этом случае оптическую плотность холостой пробы надо измерять по отношению к анализируемому раствору. Однако такой способ измерения практически неудобен.

Заслуживает внимания следующий способ измерения оптической плотности [1132]. Оптическую плотность раствора измеряют одновременно при 520 и 702 нм, при которых реагент поглощает одинаково (при 520 нм имеет место значительное поглощение избытка реагента, что может вызвать большие ошибки). При 702 нм поглощение комплекса ничтожно и им можно пренебречь, следовательно, оптическая плотность раствора при 702 нм представляет собой в то же время оптическую плотность избытка реагента в окрашенном растворе, измеренную при 520 нм. Разница в оптических плотностях при 520 и 702 нм пропорциональна количеству комплекса магния в анализируемом растворе. Аналогичный способ измерения оптической плотности (при 533 и 665 нм) описан в работе [662].

Влияние катионов и анионов. Многие металлы мешают определению магния с эриохром черным Т, потому их предварительно отделяют. В присутствии небольших количеств мешающих элементов применяют различные маскирующие вещества (триэтаноламин, цианиды, 2,3-димеркаптопропанол или Na_2S).

Поль разработал методы определения магния в цинке и цинковых сплавах [1040], в алюминии [1038], в катодном никеле [1038] и в чугунах [1039], в которых Al, Ca, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, V отделяют осаждением оксихинолином в ацетатных растворах и затем экстрагируют диэтилдитиокарбаминаты этих металлов. Следы металлов, которые могут оставаться после этого, маскируют с помощью KCN. Шварц [1128] показал, что этим методом можно определять до 0,18% магния в высоколегированных сталях и в цветных металлах, содержащих (в %): 2 C, 2,6 Si, 12,5 Mn, 20 Cr, 5 Mo, 70 Ni, 5 V, 18 W, 20 Co, 4,5 Al, 2,5 Ti; 0,1 Ce; 0,1 La.

Cu, Mn, Ni, следы Al отделяют тиоацетамидом [1132]; следы меди, остающиеся в растворе после этого, маскируют небольшими количествами цианида. Все реагенты, вводимые при отделении тиоацетамидом, влияют на окраску соединения магния. Поэтому стандартные растворы и холостую пробу надо проводить через весь ход анализа.

При определении магния в никеле последний и содержащиеся в нем примеси отделяют экстрагированием диэтилдитиокарбаминатов хлороформом; следы металлов маскируют при помощи KCN [876]. Можно маскировать никель и примеси цианидами и триэтанололамином [149]. О маскировании тяжелых металлов цианидами в присутствии $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ см. в [877].

Определение магния с эриохром черным Т выполняют в солянокислых, сернокислых, азотнокислых и уксуснокислых растворах. Ионы CO_3^{2-} занижают результаты, ионы PO_4^{3-} не мешают до 20-кратных количеств. Перекись водорода разрушает эриохром черный Т [203].

При pH 10,1 кальций дает слабое окрашивание и при малых соотношениях Ca : Mg не мешает [724]. При больших содержаниях кальций надо отделять. Предложены различные варианты одновременного определения магния и кальция с эриохром черным Т [724, 915, 1291]. В одном из них использована разница в устойчивости комплексов магния и кальция с эриохром черным Т при различных pH. По этому методу готовят два окрашенных раствора: при pH 11,70 и 9,52. При pH 11,70 комплексы обоих металлов поглощают сильно, а при pH 9,52 — практически только комплекс магния. Для создания pH 11,70 использован пиперидиновый буферный раствор (смесь пиперидина и соляной кислоты). Такой буферный раствор содержит меньше примесей металлов, чем обычно применяемые для создания сильнощелочной среды растворы NaOH или KOH. При pH 9,52 наблюдается аддитивность, т. е. поглощение смеси комплексов магния и кальция равно сумме поглощений комплексов магния и кальция в отдельности. При pH 10,25, например, аддитивность не соблюдается. Содержания магния и кальция находят путем решения системы двух уравнений [1291].

К а л м а г и т, предложенный как индикатор для комплексонометрического определения магния, применяется также и для фотометрического определения его [779, 810].

Калмагит относится к группе эриохромовых красителей, представляет собой кислотно-основной индикатор. Ионы H_2I^- , окрашенные в слабокислой среде в ярко-красный цвет, при рН 7,1—9,1 переходят в синие ионы HI^{2-} , а при рН 11,4—13,3 — в красновато-оранжевого цвета ионы I^{3-} . В присутствии магния при рН ~ 10 синяя окраска калмагита переходит в красную. Реакция между магнием и калмагитом протекает практически полностью при рН 12,5, а при рН 10, 11 и 12 проходит на 75, 90 и 99—100% соответственно [810].

Наибольшая разница между поглощением реагента и комплекса имеет место по одним данным [903] при 500 нм, а по другим [779] — при 520 нм. Состав комплекса магния 1 : 1, логарифм кажущейся константы устойчивости при рН 10 составляет $5,69 \pm \pm 0,10$ [903]. Молярный коэффициент погашения комплекса 20300 [903].

Рекомендуется применять 0,02%-ный раствор калмагита, который готовят разбавлением более концентрированных, устойчивых при хранении. Так, 0,05%-ный раствор калмагита устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в пластмассовой посуде в защищенном от прямого солнечного света месте. Калмагит растворяют в абсолютном этаноле, потом разбавляют водой до 10%-ной концентрации этанола. Ввиду сильного поглощения калмагита во всех областях спектра желателен применять его в небольших концентрациях. При содержании магния до 100 мкг достаточна концентрация калмагита в конечном растворе 10^{-3} М.

Кальций реагирует с калмагитом в тех же условиях, что и магний, устойчивость их комплексов близка. Кальций можно маскировать этиленгликоль-5ис-(β -аминоэтиловый эфир)-N, N, N', N'-тетрауксусной кислотой (ЭГТА) [810] при рН 10—12,5. В присутствии ЭГТА марганец также не мешает. В условиях определения магния алюминий находится в виде алюмината и не мешает. Железо можно связать в комплекс триэтаноламином [810]. Харрисон [779] при определении магния с калмагитом в металлическом никеле для маскирования никеля и примесей применял цианиды.

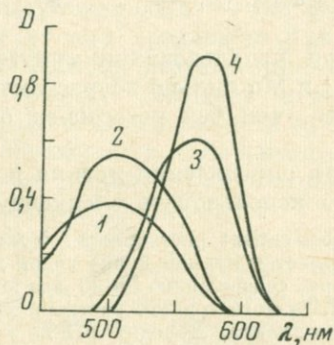
Определение с хромотропом 2R

Х р о м о т р о п 2R — двунариевая соль 2-(бензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты — относится к числу наиболее чувствительных реагентов для фотометрического определения магния [1140]. С магнием хромотроп 2R образует комплекс розового цвета с $\lambda_{max} = 570$ нм; для реагента $\lambda_{max} = 507$ нм (см. рис. 11). При максимуме поглощения комплекса магния реагент

поглощает очень мало, это важное преимущество хромотропа 2R по сравнению со многими другими реагентами на магний. Состав комплекса 1 : 1. Окрашенный комплекс лучше получать в смеси ацетона с водой. В такой среде комплекс более устойчив и чувствительность метода выше, чем в водных растворах. При концентрации ацетона 40% чувствительность наибольшая. При меньших и больших концентрациях ацетона чувствительность метода падает. Введение ацетона не смещает положение λ_{\max} для реагента и комплекса, только увеличивает оптическую плотность растворов реагента и комплекса магния.

Рис. 11. Спектры поглощения хромотропа 2R (1, 2) и его комплекса с магнием (3, 4) при рН 10,8; $l = 1$ см

1 — $8 \cdot 10^{-5}$ M раствор хромотропа 2R в водной среде, 2 — в водно-ацетоновой среде (40% ацетона); 3 — $1,8 \cdot 10^{-4}$ M раствор хромотропа 2R и $2,2 \cdot 10^{-4}$ M раствор магния в водной среде; 4 — в водно-ацетоновой среде (40% ацетона)



Диоксан и этанол меньше влияют на чувствительность метода и на устойчивость комплекса магния. Оптимальная среда для образования комплекса рН 10,5—11,0. При увеличении рН от 9,5 до 10,5 оптическая плотность медленно возрастает, а при рН $> 10,5$ быстро падает.

При содержании магния до 10 мкг оптимальное количество реагента 1,5 мл 0,1%-ного раствора. Окраска комплекса развивается сразу и устойчива по крайней мере в течение 90 мин. В пределах от 15 до 35° С температура не влияет на оптическую плотность комплекса. В водно-ацетоновых растворах (40% ацетона) закон Бера соблюдается до 10 мкг Mg/25 мл. Чувствительность метода, по Сенделу, $0,00012$ мкг Mg/см². Молярный коэффициент погашения комплекса составляет $3,7 \cdot 10^4$ при 570 нм [1140].

Ниже приводятся допустимые количества металлов и анионов при определении 5 мкг Mg [1140]:

Металл	Избыток	Анион	Избыток
Be	1	PO_4^{3-}	0,2
Al, Cr (III), Cr (VI), Mn,		F^-	0,6
Fe (III), Co, Ni	4	CO_3^{2-} , CH_3COO^-	2
Ca, V (V)	8	SO_4^{2-} , SCN^-	6
Sn (IV)	40	NO_3^-	10
Sn (II), Pb, Ti (IV)	100		
Cu (II), Ba	200		
Zn	40 000		

Триэтаноломином и KCN можно маскировать многие катионы, тогда метод становится одним из наиболее селективных для определения магния. До 20 мл 20%-ного раствора триэтанолamina и до 10 мл 5%-ного раствора KCN не мешают развитию окраски комплекса. Ниже приводятся допустимые количества металлов при определении 20 мкг Mg в присутствии триэтанолamina:

Металл	Избыток	Металл	Избыток
Ni	1	Al	350
Sn (IV)	25	Fe (III)	1000
Pb	35	Zn	10 000
Cu (II), Cd, Mn	50		

При использовании триэтанолamina допустимые количества Fe, Al и Mn сильно возрастают, а Cu, Zn и Cd, наоборот, мешают больше, чем без него из-за образования окрашенных комплексов.

Для определения магния в алюминиевых и цинковых сплавах можно использовать следующую методику [1140].

0,5 г сплава растворяют в 5 мл HCl (1 : 1) и 2 мл HNO₃ (1:1). Раствор разбавляют в мерной колбе водой до 250 мл. Переносят аликвотную часть раствора, содержащую 0—20 мкг Mg, в стакан емкостью 50 мл. Добавляют 4 мл 0,1%-ного водного раствора хромотрона 2R, 10 мл 20%-ного раствора триэтанолamina. Доводят pH до ~ 10,5 аммиаком и HCl (1 : 100), добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора с pH 10,8 (для приготовления этого раствора 10,6 г NH₄Cl растворяют в воде и добавляют такое количество аммиака, чтобы после разбавления до 1 л раствор имел pH 10,8). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл ацетона и доводят водой до метки. Через 5 мин. измеряют оптическую плотность при 570 нм в кювете с $l = 1$ см по отношению к раствору холостой пробы.

При 0,01—0,3% магния относительная ошибка 10—30%, при 4% магния — 2,5%.

Определение с кислотным хром темно-синим

Кислотный хром темно-синий с магнием дает красный комплекс состава 1 : 2, который используют для фотометрического определения магния [119, 222, 223].

Для комплекса $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм, молярный коэффициент поглощения составляет $4,6 \cdot 10^4$, константа нестойкости $3,1 \cdot 10^9$ [222, 223]. Реагент при 550 нм поглощает довольно сильно. Оптимальное значение для образования комплекса 10—11. Окраска развивается в течение 20 мин. после смешения реагентов и не меняется в дальнейшем в течение 1—1,5 час.; используют 10-кратный избыток реагента.

К анализируемому раствору прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, затем 10 мл 0,16%-ного раствора реагента и в мерной колбе разбавляют водой до метки. Через 20 мин. измеряют оптическую плотность на спектрофотометре или на фотометре ФМ с красным светофильтром по отношению к раствору холостой пробы.

При определении 0,57—2,20% магния в алюминиевых сплавах по этой методике относительная ошибка составляет 0,45—3,6%.

Алюминий от магния отделяется в процессе растворения образца в растворе NaOH. Остальные компоненты сплава отделяют обработкой боратной буферной смесью [222, 223].

При определении 5—14,7% магния в алюминиевых сплавах дифференциальным фотометрическим методом с кислотным хром темно-синим относительная ошибка составляет 1—3% [119].

Определение с магнезоном ХС

Магнезон ХС (магнезон ИРЕА) — 2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол-(1-азо-1')-2'-оксинафталин (натриевая соль) — как реагент для фотометрического определения магния предложен Лукиным и др. [170, 224, 225, 359]. Водный раствор реагента ярко-красного цвета, щелочной раствор — синего. Комплекс магния с магнезоном ХС окрашен в красный цвет. В зависимости от количества магния окраска раствора переходит в сине-фиолетовую, розовую или красную. Оптимальное значение рН образования комплекса 9,8—11,2. При рН 10 состав комплекса 1 : 1 [359]. При рН 7,7—12 для реагента $\lambda_{\max} = 590 \text{ нм}$, $\epsilon = 2,44 \cdot 10^4$, $\text{p}K_{\text{дисс}} = 9,6 \pm 0,2$. При рН 9,5 — 11,5 для соединения магния $\lambda_{\max} = 515 \text{ нм}$, $\epsilon = (15,7 \pm 0,7) \cdot 10^3$, $K_{\text{нест}} = 1,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$ [471]. Окраска комплекса магния устойчива в течение 3—4 час. Добавление до 30% ацетона способствует повышению контрастности окраски. Оптические плотности можно измерять или при λ_{\max} комплекса (515—520 нм), или при 610 нм, где наблюдается максимальная разница в окрасках комплекса и реагента. В первом случае оптические плотности окрашенных растворов измеряют, как обычно, по отношению к раствору холостой пробы, во втором — измеряют оптическую плотность холостой пробы по отношению к окрашенному раствору (т.е. находят уменьшение оптической плотности раствора реагента за счет связывания в комплекс с магнием). При 610 нм чувствительность метода выше, поэтому лучше проводить измерения при этой длине волны.

Закон Бера соблюдается при 0,5—6 мкг Mg/5 мл [359], по другим данным, до 8 мкг Mg/10 [457]. Чувствительность метода 0,04 мкг Mg/мл [44, 359], по другим данным — 0,1 мкг Mg/5 мл [471].

При определении магния с магнезоном ХС допустимы следующие количества других элементов (в мг/25 мл) [471]: Cu (II), Ca, Ba, Zn (0,005), Cd (0,01), Al (0,05), Ge (0,005), Sn(IV) (0,01), Pb (0,005), Ti(IV) (0,002), P (V) (0,01), As (III, V) (0,1), Sb (V) (0,05), Bi (0,05), V (V) (0,002), Cr (III) (0,01), Mn (0,01), Fe (III) (0,01), Co (0,01), Ni (0,005). Введение сегнетовой соли дает возможность повысить допустимые количества Ca, Al, Fe (III), Co, Zn, Cd, Pb, Cu и Ni [44]; можно определить 0,5—8 мкг Mg в присутствии 25 мкг Fe (III), 50 мкг Al, Pb, Cd, 15 мкг Cu. При содержании $< 50 \text{ мкг}$ Ca не мешает определению магния, если добавить бикарбонат и ацетон [44].

1—1,5 мл анализируемого раствора разбавляют до 1,9 мл, добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора NH_4Cl , 1,5 мл ацетона, 0,6 мл 0,02%-ного раствора магнетона ХС, вводят 0,5 мл 20%-ного раствора аммиака и полученный раствор фотометрируют при 610 или 520 нм. В присутствии Cu , Zn , Ca , Al , Fe(III) , Pb , Co и Ni для их маскирования вводят 0,2 мл 50%-ного раствора сегнетовой соли. Метод позволяет определять 0,1—1,2 мкг Mg/мл [359].

Магнетон ХС использован для определения магния в металлическом хrome высокой чистоты [621], в двуокиси титана [44, 45] и в природной воде [144].

Определение с другими азокрасителями

Другие азокрасители, реже применяемые для фотометрического определения магния, приведены в табл. 20.

Определение с трифенилметановыми красителями

Определение с метилтимоловым синим

Магний с метилтимоловым синим в щелочной среде образует комплекс синего цвета. Спектры поглощения реагента и комплекса магния похожи, в обоих случаях максимум поглощения наблюдается при 605—610 нм. Оптимальное значение pH образования комплекса 10,4—11,3 (рис. 12). Состав комплекса 1:1 [417, 418, 958], $\epsilon = 15200$ [958], по другим данным, 20000 [417]; чувствительность, по Сенделу, 0,0016 мкг/см² [958]. Окрашенный

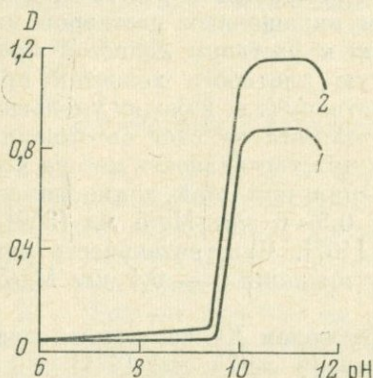


Рис. 12. Зависимость оптической плотности растворов метилтимолового синего (1) и комплекса магния с ним (2) от pH

комплекс получают в водной или спирто-водной среде; с увеличением концентрации спирта окраска реагента уменьшается. Так, в смеси спирта и воды (85 : 15) оптическая плотность раствора реагента втрое меньше, чем в смеси (1 : 1). При этом ϵ комплекса не меняется. Окраска комплекса развивается быстро и устойчива в течение 4 час., у реагента окраска со временем уменьшается. Поэтому его надо готовить ежедневно. С 5 мл 0,1%-ного раствора реагента закон Бера соблюдается при 0—100 мкг Mg/100 мл [239].

Другие азосоединения для фотометрического определения магния *1

Реагент	λ_{max} , мμ		Другие данные о комплексе магния	Влияние катионов и анионов и способы устранения	Примечание	Литература
	реагента	комплекса				
Натриевая соль 5-(3-нитрофенил-азо)салициловой кислоты	372—479 *2	450	Состав комплекса 1:1, pH 10,5; закон Бера соблюдается при 0,04—2,5 мкг Mg/мл; чувствительность 0,01 мкг Mg/мл	Многие металлы мешают определению магния. Небольшие количества Ca, Sr, Ba усиливают окраску, начиная с 40 мкг/мл их влияние остается постоянным. Можно определять 1 мкг Mg/мл с ошибкой <10% в присутствии 100 мкг PO ₄ ³⁻ /мл, 0,1 г-моль Cl ⁻ /л, 0,01 г-моль/л SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ и CH ₃ COO ⁻ , 0,001 г-моль NO ₃ ⁻ /л. Комплексон III разрушает комплекс магния	Окраска комплекса развивается быстро и устойчива во времени. При λ_{max} комплекса реагент окрашен очень сильно	[545]
Хлорофосфоназо III	570	669	Состав комплекса 1:1, $\epsilon = 4,8 \cdot 10^4$; pH 7; закон Бера соблюдается при 10—25 мкг Mg/мл	Мешает большинство металлов; допустимо присутствие (в мкг) Li (13), Na (182), K (770), NH ₄ ⁺ (250), Sr (0,32), Ba (0,60). Не мешают миллиграммовые количества Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , F ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Окраска комплекса устойчива во времени. При определении 1—10 мкг Mg вводят 5 мл 2·10 ⁻⁴ M раствора хлорофосфоназо III. Можно определять сумму Mg и Ca при pH 7, Ca — при pH 2 (Mg в этих усло-	

Реагент	λ_{max} , н.м		Другие данные о комплексе магния	Влияние катионов и анионов и способы устранения	Примечание	Литература
	реагента	комплекса				
Солохром черный PV			Состав комплекса 1:2; $\text{pH}_{\text{оптим}} 10$; закон Бера соблюдается при 0,005—0,1 мкг Mg/мл	Многие катионы мешают; цианидами можно маскировать Cu, Zn, Fe и Co, триэтанололином маскируют Al; JO_4^- , CO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, оксалаты и цитраты мешают	Окраска развивается сразу и устойчива в течение часа. Изменение температуры от 10 до 25° C не влияет на окраску комплекса. Максимальная разница между поглощением комплекса и реагента при 530 н.м	
Эриохром синечерный В	540	600		Не мешают щелочные металлы и ионы NH_4^+ ; кальций реагирует аналогично магнию, но образует менее окрашенный комплекс (2 мкг Ca эквивалентны 0,05 мкг Mg); Fe (II) и Fe (III) сильно мешают	Спектр поглощения комплекса магния перекрывается спектром реагента, поэтому измеряют оптическую плотность реагента, не вошедшего в реакцию, при 600 н.м; в этих условиях комплекс Mg не поглощает	[261a, 262]
Кальцихром	575	555	$\text{pH} 11,8$; $\epsilon = 4700$ (при 630 н.м). Чувствительность, по Сенделу, $5,2 \cdot 10^{-3}$ мкг Mg	Мешают Cu (II), Ca, Ti, Zr, Cr (III), Mn, Co, Ni	Окраска комплекса развивается быстро и устойчива во времени	[812]

Реагент	λ_{\max} , нм		Другие данные о комплексе магния	Влияние катионов и анионов и способы устранения	Примечание	Литература
	реагента	комплекса				
Омега хром темно-синий	580—590	550—560	pH 10. Закон Бера соблюдается при 15 мкг Mg/25 мл	Мешают Cu, Ca, Zn, Cd, Pb, Mn, Ni, Co		[490]
o,o'-Диоксиазобензол	485	485	pH 10,8; ϵ для комплекса 4850	Не мешает избыток (в мкг): Li (150), Ba (100), Sr, Be(10), в присутствии цианидов и триэтанол-аминна Zn, Cu (1), Fe (12)	Хорошо воспроизводимые результаты получаются только в присутствии солей Ca и K (в концентрации 0,1 M)	[659]
Омега хром прочный синий 2G	590—600	575	pH 10; состав комплекса 2 : 1	Мешают многие металлы	Оптические плотности измеряют при 680 нм	[491]
Солохром фиолетовый RS		540—545	pH 11	Мешают металлы, осаждаемые аммиаком, не мешает до 0,1 г Zn/мл; мешают Ni, Cu, цитраты и тартраты	Реагент использован для определения магния в алюминиевых сплавах	[521]
Понтацл фиолетовый 4 BSN (виктория фиолетовый, <i>n</i> -аминобензол-азо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфат натрия)	580	580	pH 9,5—11, $\epsilon = 19\ 300$; чувствительность, по Сенделу, 0,0013 мкг Mg/мл, в присутствии 20% ацетона $\epsilon = 31\ 300$, чувствительность 0,0008 мкг Mg/мл	Не мешают до 10 мкг/мл Sr и Ba, до 2 мкг Ca/мл, до 500 мкг/мл Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ ; 100-кратные количества Ca маскируют при помощи ЭГТА (избыток ЭГТА связывают барием). Цианидами маскируют Ag, Cu, Cd, Co, Ni,	Реагент фиолетового, комплекс магния синего цвета. Окраска развивается за 5 мин. Окраска комплекса мало зависит от pH, но последний сильно влияет на окраску реагента	[1018, 1020, 1231]

8-кратных количеств Cu(II) , 6-кратных Mn(II) , 4-кратных Cd , 3-кратных Zn , равных количеств Ca . Определению магния не мешают 1000—10000-кратные количества щелочных металлов, а также анионы F^- , Cl^- , Br^- , J^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CNS^- , сульфосалициловая кислота, тиомочевина, триэтанолмин. Мешают CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, тартраты, цитраты, нитрилотриуксусная кислота и комплексон III. В присутствии 1 мл 1 М раствора триэтанолмина не мешают 45-кратные количества Al , 40-кратные Fe(III) и 8-кратные Cd . Медь можно маскировать цианидами.

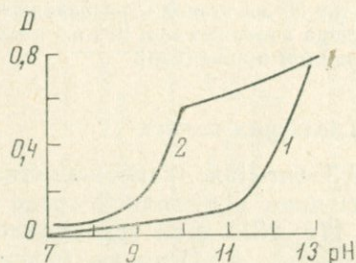


Рис. 14. Зависимость оптической плотности тимолфталексона (1) и комплекса магния с ним (2) от pH

$\lambda = 582 \text{ нм}$; $l = 1 \text{ см}$; $[\text{R}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $[\text{Mg}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

Для маскирования щелочноземельных металлов используют этиленгликоль-бис (β -аминоэтиловый эфир)-N, N, N', N'-тетрауксусную кислоту (ЭГТА). Хотя кальций с ЭГТА образует более прочный комплекс, чем магний (соответствующие $K_{\text{уст}}$ составляют $10^{11,0}$ и $10^{5,2}$ [501]), лучше добавлять не ЭГТА, а комплекс цинка с ЭГТА и цинкон — 2-карбоксив-2-окси-5-сульфоформазилбензол. При этом образуются комплексы Ca , Sr и Ba с ЭГТА, освобождающийся цинк с цинконом дает синий комплекс. Последний мешает определению магния, поэтому комплекс цинка разрушают титрованием раствором ЭГТА. Цинкон не образует комплексов с Mg , Ca , Sr и Ba ; в указанных условиях комплекс магния с ЭГТА также не образуется. Для создания среды лучше применять боратный буферный раствор; применение аммиачного буферного раствора нежелательно, так как при титровании раствором ЭГТА эквивалентная точка нерезкая. Комплексы Sr и Ba образуются медленно, поэтому вблизи эквивалентной точки надо титровать медленно. Окраска раствора в эквивалентной точке меняется от желтой до оранжевой. С увеличением количества буферного раствора окраска комплекса магния с тимолфталексоном несколько уменьшается. Наилучшая воспроизводимость наблюдается при 4—6 мл буферного раствора, который готовят следующим образом:

76,4 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, добавляют 0,1 N раствор NaOH до pH 9,5—10,0 и разбавляют водой до 1 л. При концентрации 10^{-3} ммоль ЭГТА не влияет на окраску комплекса магния (при его концентрации $n \cdot 10^{-3}$ ммоль).

Определение с понтэхром азуровым голубым В

Понтэхром азуровый голубой В — 2",6"-дихлор-4'-окси-3,3'-диметилфуксон-5,5'-дикарбоновая кислота с магнием в щелочной среде образует комплекс красно-фиолетового цвета, сам реагент желтого цвета. На рис. 15 приведены спектры поглощения реагента и комплекса магния; соответствующие λ_{\max} наблюдаются при 440 и 570 мн [1232]. Таким образом, максимумы поглощения реагента и комплекса значительно удалены

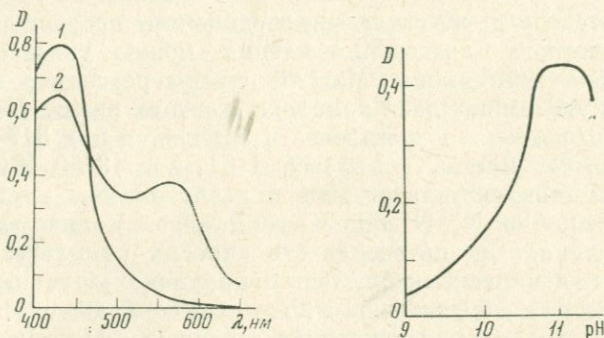


Рис. 15. Спектры поглощения понтэхром азурового голубого В (1) и комплекса магния с ним (2) (рН 11, $l = 1$ см)

1 — 40 мг/л реагента; 2 — 40 мг/л реагента и 10 мг Mg/л

Рис. 16. Зависимость окраски комплекса магния с понтэхром азуровым голубым В от рН (концентрация магния 2 мг/л)

друг от друга, при λ_{\max} комплекса реагент поглощает незначительно. В этом преимущество реагента перед многими другими, предложенными для фотометрического определения магния. Максимальное поглощение комплекса наблюдается при рН 10,8—11,4 [1232] (рис. 16). Окраска полностью развивается в течение 10 мин. и довольно устойчива во времени. Закон Бера соблюдается до 4 мкг Mg/мл. Чувствительность метода, по Сенделу, 0,004 мкг Mg/см².

Определению 2,5 мкг Mg/мл не мешает при указанных в скобках концентрациях (в мкг/мл): Cu(II) (0,1), Be (0,5), Ca (0,7), U(VI) (2,0), Fe(II) (0,4), Fe(III) (0,5), Co (0,9) [1232].

Определение с алюминоном

Магний с алюминоном при рН 8—10 образует окрашенный комплекс состава 1 : 1 с $\lambda_{\max} = 533$ нм, $\epsilon = 5000$. Окраска комплекса развивается в течение 5—10 мин. Закон Бера соблюдается до концентрации магния $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Тартраты, цитраты и оксалаты разрушают комплекс магния. Небольшие количества фосфата и пиррофосфата не мешают.

Метод определения магния с алюминоном использован для анализа стали [268], почвы [431a] и электролитов из ванн никелирования [344].

Однако алюминон — мало чувствительный реагент на магний, в этом отношении он уступает всем рассмотренным выше реагентам, поэтому для фотометрического определения магния он не нашел широкого применения.

Определение с реагентами других классов органических соединений

Из реагентов других классов соединений, предложенных для фотометрического определения магния, можно указать на бис-салицилиденэтилендиамин. Магний с этим реагентом в присутствии изобутиламина дает комплекс желтого цвета. Максимумы поглощения реагента и комплекса наблюдается при 317 и 355 нм соответственно. Состав комплекса 1 : 1, $\epsilon = 13450$ [641].

бис-Салицилиденэтилендиамин и изобутиламин применяют в виде растворов в N, N'-диметилформамиде. Количество изобутиламина влияет на интенсивность окраски комплекса магния, максимальная окраска наблюдается при использовании 0,25 мл 0,5 M раствора изобутиламина в 25 мл раствора. Оптическая плотность раствора сильно зависит от соотношения вода: диметилформамид. С увеличением количества воды интенсивность окраски возрастает. При количествах магния до 1 мкмоль оптимальное количество реагента 2,25 мкмоль . Изменение температуры в пределах от 1 до 50° C заметно не влияет на оптическую плотность. Окраска комплекса устойчива 30 мин., затем начинает постепенно падать. Оптическую плотность надо измерять через 15 мин. после приготовления раствора. Чувствительность метода, по Сенделу, 0,0018 мкг Mg/см^2 .

Из-за влияния многих факторов (количества изобутиламина, соотношения вода: диметилформамид и других на окраску раствора) ценность этого метода незначительна.

Экстракционно-фотометрические методы определения магния

Определение с эриохром черным T

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения магния с эриохром черным T. Последний, а также его комплекс с магнием можно экстрагировать бутанолом [137] или пентанолом [273]. Экстракты реагента и комплекса устойчивы длительное время. Например, оптическая плотность экстракта в бутаноле не меняется в течение 24 час., т.е. окраска более стабильна, чем в водных растворах. Экстракция повышает чувствительность метода по сравнению с определением в водных растворах, а также избирательность [137].

Спектры поглощения эриохром черного Т и его комплекса с магнием в водной среде и в бутанольном растворе аналогичны [137]. Для экстракта в пентаноле $\lambda_{\text{max}} = 678$ и 565 нм [273]. Для бутанольного раствора молярный коэффициент погашения комплекса 20000 [137]. Экстракцию проводят при рН 9,5—11,2. Равновесие при экстракции устанавливается через 30 сек., и оптическая плотность экстракта не меняется при дальнейшем увеличении продолжительности экстракции [137]. Оптимальное количество реагента 5-кратное по отношению к магнию. При увеличении соотношения эриохром черный Т: магний от 5,5 : 1 до 10,9 : 1 коэффициент распределения возрастает от 3,4 до 7,0, а процент экстракции — от 85 до 93%.

Экстракционный вариант позволяет определять до 0,8 мкг Mg при экстракции из раствора с рН 11,5 (буферный раствор — пиперидин и HCl) при помощи 10 мл пентанола. Определению магния не мешают 10-кратный избыток U (VI), 6-кратный избыток Pb, равные количества Al, Cu, 1000-кратный избыток тартратов. Мешают определению Ca, Zn, Cd, Fe, Co и некоторые другие металлы [137].

В присутствии хлорида тетрадецилдиметилбензиламмония эриохром черный Т и его комплекс с магнием экстрагируются также углеводородами и их хлорпроизводными: бензолом, хлороформом, 1,2-дихлорэтаном [4386]. При этом окраски экстрактов в несколько раз сильнее окраски соответствующих водных растворов. Для дихлорэтанового экстракта эриохром черного Т максимальное поглощение имеет место при 690 нм, для экстракта комплекса — при 560 нм. Оптическая плотность постоянна в интервале рН 11,2—12,2. При рН 12,2, концентрациях эриохром черного Т и хлорида тетрадецилдиметилбензиламмония $3,75 \cdot 10^{-5}$ M и $7,25 \cdot 10^{-4}$ M соответственно закон Бера соблюдается для концентраций магния $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (объемы водной фазы и дихлорэтана по 10 мл). В описанном экстракционном варианте 10-кратные количества кальция не мешают определению магния.

Ниже приводится методика для определения магния с экстракцией его комплекса с эриохром черным Т [137].

В делительную воронку вводят 2—25 мл анализируемого раствора, содержащего 0,5—5 мкг Mg, и 0,1 мл 5%-ного раствора тартрата натрия (рН этого раствора доводят до 9—10 с помощью NaOH). Прибавляют 0,5 мл 0,2%-ного этанольного раствора эриохром черного Т, 5 мл боратного буферного раствора с рН 10, вводят 5 мл бутанола и встряхивают 5 мин. После разделения фаз (через 2—3 мин.) органический слой переводят в кювету с $l = 1$ см и измеряют его оптическую плотность на фотокolorиметре ФЭК-56 со светофильтром № 6 по отношению к экстракту реагента, приготовленному аналогично. Содержание магния находят с помощью калибровочного графика.

При 2—5 мкг Mg/5 мл относительная ошибка метода составляет $\leq 5\%$.

Метод фотометрического определения магния с экстракцией его комплекса с эриохром черным Т изоамиловым спиртом использован при анализе почв [304]. Для маскирования мешающих

элементов вводят 2,3-димеркаптопропанол, триэтаноламин и Na_2S . Не мешают Cu , Zn , Hg , Al , Pb , Mn , Fe , Co , Ni и некоторые другие элементы.

Определение с 8-оксихинолином

Экстракционно-фотометрическое определение магния с 8-оксихинолином основано на растворении осадка оксихинолината магния в некоторых органических растворителях с образованием окрашенного раствора. В отличие от оксихинолинатов многих металлов соединение магния с 8-оксихинолином очень плохо растворимо в несмешивающихся с водой органических растворителях (хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и др.). Это объясняется образованием очень устойчивого дигидрата $\text{Mg}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ox — анион оксихинолина), в котором все шесть координационных мест магния насыщены. Полученный высушиванием при 180°C безводный оксихинолинат магния хорошо растворяется в безводных хлороформе и других органических растворителях, но в присутствии небольших количеств воды экстракты мутнеют из-за выделения оксихинолината магния. После замены входящей в комплекс воды полярными органическими молекулами оксихинолинат хорошо растворяется в органических растворителях.

В качестве веществ, улучшающих экстракцию оксихинолината магния, применяют бутилцеллозольв [816, 912, 1220], бутиламин [729, 1233], бутилкарбитол (518), этаноламин [816] и изоамиловый спирт [816, 1220]. Наиболее эффективны бутилцеллозольв и изоамиловый спирт, притом лучше применять бутилцеллозольв, так как его можно вводить как в водный анализируемый раствор, так и в органический растворитель. Изоамиловый спирт из-за ограниченной растворимости в водных растворах можно смешивать только с органическим растворителем. При добавлении бутилцеллозольва коэффициент распределения оксихинолината магния между хлороформом и водным раствором сильно возрастает и составляет, по данным Янговского и Фрейзера, 452 [816]. Эти авторы указывали на количественную экстракцию оксихинолината магния хлороформом при добавлении этаноламина в концентрации 4—8%; но, по мнению Торибары и др. [1220], этаноламин и триэтаноламин менее эффективны, чем бутилцеллозольв.

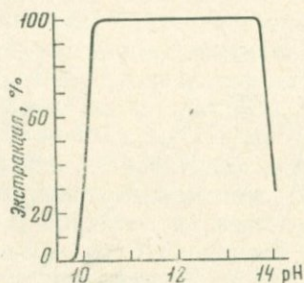
В качестве добавки для улучшения экстракции оксихинолината магния предлагалось использовать бутилкарбитол [518]. Однако с последним трудно получить хорошую воспроизводимость даже в присутствии 2000-кратных количеств 8-оксихинолина [1233]. Очень эффективны добавки первичных и вторичных аминов. Например, в присутствии 4% бутилкарбитола из 10^{-4} M раствора магния при $\text{pH} \sim 11$ с помощью 1%-ного раствора 8-оксихинолина экстрагируется только 30% магния. В тех же условиях

при добавлении 2% бутиламина экстракция полная уже с 0,1%-ным раствором 8-оксихинолина [1233].

Из других исследованных веществ простые эфиры и кетоны не оказывают никакого влияния на экстракцию оксихинолината магния [816, 1233]. Простые и алифатические спирты благоприятствуют экстракции, но экстракция неполная. Введение диоксана, этиленгликоля, метилцеллозоля, пиридина и метиламина не увеличивает экстракцию оксихинолината магния [816].

При использовании бутилцеллозоля оптимальное значение рН для экстракции по одним данным — 10,0—10,2 [270, 912], по

Рис. 17. Зависимость процента экстракции оксихинолината магния от рН



другим — 10,2—10,5 [1220]. С изоамиловым спиртом оптимальное значение рН 10,0—10,3, использование тартратов расширяет пределы полной экстракции [816]. В присутствии бутиламина экстракция начинается при рН 9,7, полная экстракция происходит при рН 10,5—13,6 и сильно падает с дальнейшим повышением рН; наилучшая экстракция наблюдается при рН $11 \pm 0,5$, при этом экстрагируется $99,1 \pm 0,9$ магния [1233].

На рис. 17 показана зависимость процента экстракции оксихинолината магния от рН.

Оптимальная концентрация бутилцеллозоля 4—5% [912, 1220], бутилкарбитола 5% [518], бутиламина 2% [1233], изоамилового спирта 5% [1220]. Оптимальная концентрация 8-оксихинолина при использовании бутилцеллозоля 5% [912], с бутиламином 0,1% [1233], с бутилкарбитолом 3% [518].

С увеличением концентрации 8-оксихинолина рН полной экстракции оксихинолината магния снижается; так, в присутствии бутиламина при концентрации 8-оксихинолина 0,1% магний количественно экстрагируется при рН 10,5, а при концентрации 1% — при рН $> 9,5$ [729].

При экстракции оксихинолината магния на один атом последнего расходуются три молекулы 8-оксихинолина. По мнению авторов работ [991, 1233], в присутствии бутиламина магний экстрагируется в виде понной ассоциационной системы бутиламмоний, *трис*-8-оксихинолилат магния $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]^+ [\text{Mg}(\text{Ox})_3]^-$ (Ox — оксихинолин), согласно Янковскому и Фрейзеру [816], в виде $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{Mg}(\text{Ox})_3]^-$.

Как 8-оксихинолин, так и оксихинолинат магния показывают сильное поглощение в ближней ультрафиолетовой области при $\lambda < 400$ нм. Максимум поглощения оксихинолината магния наблюдается в зависимости от природы вещества, улучшающего экстракцию, при $\lambda = 378\text{--}388$ нм (см. рис. 18) [991]. Некоторые авторы рекомендуют измерять оптическую плотность экстракта при длине волны, близкой к λ_{max} , так как в этих условиях метод наиболее чувствительный; при этом очень сильно паложение окраски избытка оксихинолина. При 380 нм отношение оптических плотностей комплекса магния и реагента составляют лишь 0,77,

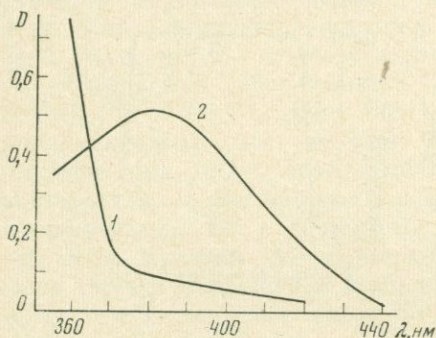


Рис. 18. Спектры поглощения 8-оксихинолина (1) и оксихинолината магния (2)

Хлороформные растворы, в присутствии бутиламина, $l = 1$ см; $[R] = 7 \cdot 10^{-3}$ М; $[Mg] = 0,94 \cdot 10^{-4}$ М

а при 400 нм значительно больше, а именно 2,2. С этой точки зрения целесообразнее измерять оптические плотности при 400 нм [518, 912, 1220] или 405 нм [270].

Для ϵ комплекса магния с 8-оксихинолином в литературе указываются следующие значения: при использовании бутилцеллозольва $6,12 \cdot 10^3$ [816], с изоамиловым спиртом $7,28 \cdot 10^3$ [816], с бутиламином $5,6 \cdot 10^3$ [1233] (по другим данным, $7,08 \cdot 10^3$ [816]).

В качестве растворителя оксихинолината магния обычно применяют хлороформ. Торибара и др. [1220] испытали различные хлорпроизводные углеводородов и нашли, что лучше всего применять 1,1,2-трихлорэтан, так как он наряду с хлороформом дает меньшее значение холостой пробы, но в отличие от последнего нелетуч (т. кип. $112\text{--}114^\circ$ С). Экстракт из-за присутствия небольших количеств воды бывает мутный, поэтому его сушат встряхиванием с безводным K_2SO_4 [270, 991, 1122]. Окраска экстракта устойчива в течение продолжительного времени. При использовании 1,1,2-трихлорэтана и бутилцеллозольва, например, окраска устойчива в течение 6 час. [1220]. При экстракции хлороформом в присутствии бутиламина при pH 10,5—11,5 — в течение 2 час., при экстракции из растворов с pH $> 11,5$ окраска менее устойчива — в течение 30 мин. [1233].

При использовании кюветы с $l = 5$ см описываемым методом можно определять 0,05 мкг Mg/мл, с относительной ошибкой 10%. Это — нижний предел метода. Верхним пределом, при котором закон Бера еще соблюдается, является 10 мкг Mg/мл при

измерении в кюветах с $l = 0,5$ см. При 0,05—10 мкг Mg/мл калибровочный график представляет собой прямую.

Метод определения магния оксихинолином мало селективен, большинство металлов приходится предварительно отделять или маскировать.

При экстракции в присутствии *n*-бутиламина определению 120 мкг Mg не мешают 260 мкг K, 390 мкг Na, 80 мкг Li, 100 мкг Ca, 180 мкг Sr, 230 мкг Ba, 35 мкг B, 50 мг Sb, 15 мг As, по 25 мг Se и Te, 160 мг Cr(III), 25 мг Mo(VI), 300 мг W(VI); не мешают также Re, платиновые металлы (кроме Pd в больших количествах) [1233]. Ca и Be частично экстрагируются, если вводить слишком много оксихинолина и бутиламина. Sn(IV) не экстрагируется, но в количествах > 3 мг мешает экстракции оксихинолината магния. При помощи 1—3 мл 30%-ной H_2O_2 можно связать 240 мг Ti, 175 мг V и 100 мг U(VI). Цианидами маскируют до 125 мг Cu, 320 мг Ag, по 100 мг Au и Ni, по 270 мг Pd и Hg(II), до 10 мг Zn, Cd, Fe(II); Fe(III) после восстановления с SO_2 и Hg(I) после окисления до Hg(II) также можно маскировать цианидами. До 15 мг Al можно связать триэтанолмином; при этом на каждые 2,5 мг Al надо вводить по 1 мл триэтанолamina. Экстракцией оксихинолинатов в отсутствие бутиламина отделяют Sc, PЗЭ, In, Ga, Tl(III), Sn(II), Pb, Zr, Hf, Th, Bi, Nb, Ta, Mn(II), Mn(III), Co; в этих условиях Tl(I) удаляется не полностью. Кальций можно маскировать тартратами или цитратами [991, 1220, 1233]. Не мешают ацетаты, оксалаты, цитраты, цианиды, хлориды и нитраты; при pH 11—11,5 — до 0,3 M ионов SO_4^{2-} ; 0,1 M PO_4^{3-} . Комплексон III, фториды, сульфосалициловая кислота мешают экстракции [729, 1233], умеренные количества PO_4^{3-} -ионов не мешают [729].

Экстракцию оксихинолината магния в присутствии бутиламина можно проводить по следующей методике [729].

Анализируемый раствор, содержащий 0,005—0,05 мг Mg, вводят в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 1 мл 1 M раствора сегнетовой соли, 0,5 мл бутиламина и воду до 25 мл. Вводят 3—5 мл 20%-ного NH_4OH . Раствор после этого должен иметь pH $11 \pm 0,5$ (проверить индикатором). Встряхивают 3 раза по 1 мин., используя по 3 мл 0,1%-ного хлороформного раствора 8-оксихинолина. Экстракт спускают в мерную колбу (или мерный цилиндр) емкостью 10 мл. Добавляют 0,5 мл метанола, 0,1%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе доводят до метки и измеряют оптическую плотность экстракта по отношению к раствору холостой пробы не позже, чем через 2 часа после экстрагирования.

Определение с производными 8-оксихинолина

Для экстракционно-фотометрического определения магния использованы также некоторые производные 8-оксихинолина. Умланд и др. [1234] показали, что с 7-[α -(*o*-карбометоксанилино)-бензил]-8-оксихинолином (КМАБ-оксихинолином) в некоторых случаях определение магния более селективно, чем с 8-оксиди-

нолином: Так, экстракцией из щелочных растворов можно отделить магний от трех- и четырехвалентных металлов.

КМАБ-оксихинолин с магнием образует два комплекса в зависимости от того, имеется ли аммиак в водной фазе или нет. Экстракция из раствора, не содержащего аммиак, начинается при рН 10,7 и заканчивается при рН $> 12,5$ (рис. 19). Оптимальное значение рН 12,5—12,9. Закон Бера соблюдается при концентрации магния $2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ М. Значение ϵ для соединения магния при 400 нм составляет 6450 ± 90 . Максимальная окраска

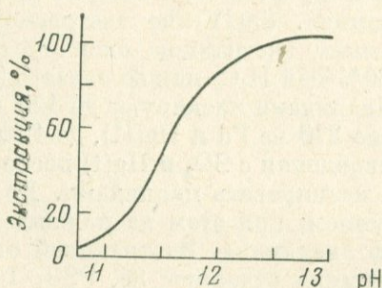


Рис. 19. Зависимость процента экстракции КМАБ-оксихинолината магния от рН

экстракта достигается через 10 мин. и в темноте устойчива 90 мин., но на свету быстро ослабевает. Поэтому иногда КМАБ-оксихинолин используют не для экстракционно-фотометрического определения, а только для предварительного выделения магния. Последний определяют с другими реагентами, например с калмагитом [797].

Экстракции магния в присутствии тартратов не мешают 300-кратные количества Al, 200-кратные количества Ti, 40-кратные количества Zr, не мешают V (V) и Ni. Многие металлы можно связать цианидами, в этих условиях незначительно экстрагируются Cu, Cd, Hg, Co; несколько больше влияние Zn. Сильно мешают Pb и Mn, которые не маскируются цианидами, а также Fe(III), которое в присутствии KSCN окисляет реагент в красное соединение. Небольшие количества Fe(III) допустимы, если проводить реэкстракцию магния боратным буферным раствором с рН 8 (борат + HCl) и снова экстрагировать магний в тех же условиях. Малые количества Ca и следы Sr и Ba экстрагируются совместно с магнием, когда они присутствуют в 10-кратных количествах. Влияние Ca, Sr и Ba, а также 20-кратных количеств Pb устраняется при реэкстракции. Марганец можно маскировать формальдоксимом (до 50-кратных количеств); для больших количеств пришлось бы применить большие количества формальдоксима, что мешает экстракции магния КМАБ-оксихинолином. В присутствии формальдоксима Fe(III) вызывает лишь незначительные помехи; если проводить реэкстракцию, то можно устранить влияние 500-кратных количеств Fe(III).

Другие методы фотометрического определения магния

Ранее широко применялся метод, основанный на осаждении фосфата магния и аммония, растворении осадка в кислоте и фотометрировании синего фосфорномолибденового комплекса [330, 332, 333, 339, 558, 693, 868, 938, 1147, 1243, 1244]. Применялось также много фотометрических методов с использованием 8-оксихинолина: измерением поглощения 8-оксихинолина, связанного в осадок оксихинолината магния, в кислом растворе при 358 нм [649], превращением связанного с магнием 8-оксихинолина в азокраситель [500, 950], по образованию молибденовой сини с реагентом Фолина — Дениса [676, 1289], по образованию зеленого комплекса с FeCl_3 в кислой среде [730, 798, 1259]; метод, основанный на осаждении оксихинолината магния, добавлении раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ к фильтрату и фотометрировании избытка церия при 315 нм [1003]. Предлагались методы определения по уменьшению поглощения комплексона III при 225 нм в присутствии магния [671], а также определения с дипикриламином [1107], окситриазеном [322, 323], гипонитритом [26], с дилитуровой кислотой [931], нефелометрическое определение с нафтол-гидроксаматом натрия [535].

Все эти методы потеряли свое значение и не используются.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Определение с бис-салицилиденэтилендиамином

Магний с бис-салицилиденэтилендиамином в слабощелочном N, N'-диметилформамиде образует желтый комплекс состава 1 : 1, сильно флуоресцирующий (голубая окраска) в УФ. Максимум флуоресценции наблюдается при 439 нм [1265], по другим данным — при значении 430 нм [50, 346]. Необходимое значение рН 11,5 создается 0,005 M раствором изобутиламина в диметилформамиде [50, 346]. Флуоресценция падает с повышением температуры от -1 до 21°C довольно сильно, а от 21 до 50°C — мало. Небольшие колебания температуры помещения практически не влияют на интенсивность флуоресценции [1265].

Флуоресценция развивается сразу и практически постоянна в течение 2 час. (через 2 часа она лишь на 2% меньше, чем сразу после приготовления) [1265].

Вода сильно мешает определению магния [1265]. С увеличением содержания воды флуоресценция комплекса уменьшается. Например, при 5% воды флуоресценция вдвое меньше, чем при 1% воды. Поэтому присутствие воды допустимо лишь в тех количествах, в которых обычно содержится в органических растворителях.

Чувствительность метода составляет $1,7 \cdot 10^{-4}$ мкг Mg/мл [1265], по другим данным [50, 346] $1 \cdot 10^{-4}$ мкг Mg/мл. Хотя магний и реагент входят в комплекс в соотношении 1 : 1, для полного связы-

вания магния требуются значительно бóльшие количества реагента. Для 0,1 *мкмоля* магния необходимы 0,5 *мкмоля* реагента [1265]. На флуоресценцию комплекса магния заметно влияет дневной свет. В течение 30 мин. на свету флуоресценция уменьшается на ~35 и ~15% для $15 \cdot 10^{-4}$ *мкмоля* и $2 \cdot 10^{-4}$ *мкмоля* Mg/мл соответственно. Закон Бера соблюдается при 0—0,015 *мкмоля* магния в 10 мл [1265].

Фримэн и Уайт [705] изучили реакции Be, Al, Ga, U(VI), Th, Li, Ni, Cu(II), Cd, Co, Ca, Sn(IV), Pb, Zn, Mn, Fe(III), La, Zr, In, Nd, Pr и Ag с бис-салицилиденэтилендиамином в диметилформамиде. В слабощелочной среде из них только Be, In и Zr образуют флуоресцирующие комплексы с реагентом. По данным Серебряковой и Божевольнова [50, 346], определению 0,001 *мкг* Mg/5 мл не мешает ни один катион в количестве до 0,01 *мкг*. Мешают 0,1 *мкг* Fe(II), Fe(III), Cu, Ni, Se, Sn(IV), Pr и Mn(VII) вследствие гашения или изменения цвета флуоресценции, а также 1 *мкг/5мл* Ca, Ce(III), Al, Zn, Co, Ag, Sb(III), Th, Cd, As(III). С бис-салицилиденэтилендиамином определяют $10^{-5}\%$ магния в SbCl_3 [49, 346], в солях Li и Rb [50], 10^{-7} — $10^{-8}\%$ в трихлорсилане, $2 \cdot 10^{-8}$ — $4 \cdot 10^{-7}\%$ в SiO_2 [347], $10^{-8}\%$ в кислотах и $10^{-100}\%$ магния в воде [345].

Определение с 8-оксихинолином и его производными

Для определения магния можно использовать флуоресценцию комплекса магния с 8-оксихинолином [746, 831, 1258]. Максимум возбуждения соответствует 360 нм, максимум флуоресценции — 520 нм. Оптимальное значение pH 9,2—9,5. При концентрации 8-оксихинолина $> 10^{-4}$ моль/л и в отсутствие магния наблюдается заметная флуоресценция растворов. В растворах диоксана и этанола флуоресценция комплекса магния выше, чем в водном растворе.

Определению магния не мешает цинк. Кальций с 8-оксихинолином дает комплекс менее прочный, чем комплекс магния, флуоресцирующий в 3 раза слабее, чем последний.

8-Оксихинолин-5-сульфо́кислота с магнием образует флуоресцирующий комплекс, пригодный для определения магния [1018, 1019]. Логарифм $K_{уст}$ при ионной силе 0,05 и 0,2 составляет 6,13 и 5,75 соответственно [681]. Комплекс дает зеленую флуоресценцию, возбуждающее излучение ртутной лампы пропускают через черный фильтр из стекла, содержащего Ni и Cu, с максимумом пропускания 365 нм. Оптимальное значение pH 9,3—9,7. При 0,1—2 *мкг* Mg/мл калибровочный график почти прямолинейный.

В мерную колбу емкостью 50 мл вводят раствор, содержащий 5—100 *мкг* Mg, добавляют 5 мл 0,1%-ного слабоаммиачного водного раствора 8-оксихинолин-5-сульфо́кислоты, 10 мл буферного раствора с pH 9,5—9,8 (54 г

NH_4Cl и 350 мл NH_4OH , уд. вес. 0,9 в 1 л) и измеряют флуоресценцию. Если в анализируемом растворе содержится кальций, то предварительно определяют его содержание комплексометрическим методом и в анализируемый раствор для определения магния вводят 5%-ный раствор ЭГТА с избытком в 5%. Через несколько минут избыток ЭГТА связывают при помощи 1—3 мл 10%-ного раствора BaCl_2 и раствор разбавляют до метки. Анализируемый раствор не должен содержать сульфатов, иначе выделяется BaSO_4 .

До 10-кратных количеств Zn, Cu, Ni, Co, Cd, W, Mo, Mn можно маскировать триэтаноламином и гидроксиламином.

При определении 25—100 мкг Mg/50 мл в присутствии 1—20 мг Са стандартное отклонение составляет 6 отн.%. Метод использован для определения магния в золе растений, в силикатах и известняках после отделения Fe, Al, Ti, Mn и P.

Многие *o*, *o'*-диоксиазопроизводные 8-оксихинолина с магнием образуют соединения, дающие розовую флуоресценцию [522]. Например, 1,7-(8-оксихинолин)-азо-(2-окси)-4-нафталинсульфокислота с магнием дает соединение карминово-красного цвета с интенсивной розовой флуоресценцией в УФ-свете. Оптимальное значение pH 10—11,5. В присутствии маскирующих агентов (цианиды, триэтаноламин, аскорбиновая кислота и др.) метод довольно специфичный для магния. Кальций не мешает до 250-кратных количеств. Чувствительность метода 1 мкг Mg/10мл.

Определение с люмомагнезоном ИРЕА

Люмомагнезон ИРЕА — натриевая соль 2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол-1-азобарбитуровой кислоты — в щелочном растворе с магнием образует соединение, которое при возбуждении УФ-светом дает розовую флуоресценцию [47, 48, 312, 348, 349]. Максимум флуоресценции соединения наблюдается при 605—610 нм (рис. 20), оптимальное значение pH 10,0—10,5. Чувствительность метода 0,02 мкг Mg/5 мл. Максимальная флуоресценция развивается за 10—15 мин. (для $> 0,5$ мкг Mg) и за 20—30 мин. (для $< 0,5$ мкг Mg) и устойчива в течение 1—1,5 час. При содержании 0,02—1 мкг Mg/5 мл калибровочный график зависимости флуоресценции от концентрации прямолинейный. Оптимальное количество реагента 0,3 мл 0,01%-ного раствора (в ацетоне) при конечном объеме 5 мл. Определение проводят в водно-ацетоновой среде (4 : 1).

Определению 0,05 мкг Mg/5 мл не мешают равные количества любого другого элемента [348, 349]. Мешают 10-кратные количества Cu, гасящей флуоресценцию, и Ga, дающей флуоресценцию с люмомагнезоном ИРЕА. 100-Кратный избыток Zn, Sn(II), Tl(III), Sb(III), Hg(II), Pr(III), Co, In, Gd, Cu(II), Ga, Mn(VII) мешает определению 0,05 мкг Mg. 100-кратный избыток Ca, Al, Fe(II) и Fe(III) лишь незначительно снижает интенсивность флуоресценции комплекса магния. Мешают 1000-кратные количества Li, Ba, Mo(VI), Te(VI), Zr, As(III), Pd(IV) [47, 48]. Большие количества (100 мг/мл) NaCl, Na_2CO_3 и K_2CO_3 уменьшают флуорес-

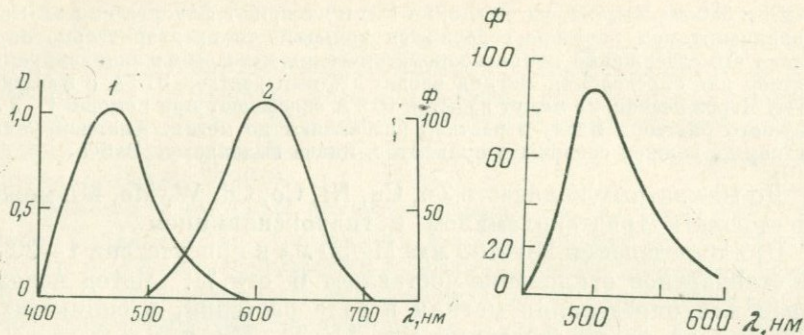


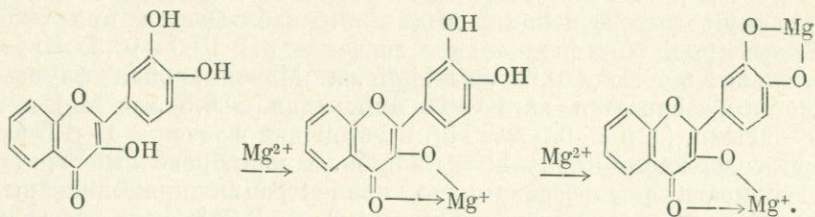
Рис. 20. Спектры поглощения (1) и флуоресценции Φ (2) комплекса магния с люмомагнезоном ИРЕА

Рис. 21. Спектр флуоресценции комплекса магния с 3,3',4'-триоксифлавоном
 $[R] = 5 \cdot 10^{-5} M$; $[Mg] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$

ценцию комплекса магния; присутствие NH_4Cl нежелательно, так как такие растворы трудно нейтрализовать и результаты плохо воспроизводятся [312].

Определение с 3,3',4'-триоксифлавоном

Для флуориметрического определения магния можно использовать метод, основанный на флуоресценции комплекса магния с 3,3',4'-триоксифлавоном [782a]. Магний с 3,3',4'-триоксифлавоном образует два комплекса состава 1 : 1 и 1 : 2:



Максимум возбуждения находится при 450 нм, максимум флуоресценции — при 503 нм (рис. 21). Оптимальное значение рН 10,7. Для создания необходимой среды применяют аммиачный буферный раствор. Интенсивность флуоресценции постоянна при концентрации буферного раствора 0,3—0,7 М. Определение проводят в смеси диметилформаида с водой (9 : 1). Постоянная интенсивность флуоресценции наблюдается через 15—40 мин. после перемешивания растворов. Линейная зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией магния имеет место при 0—5 мкг Mg/10 мл. Реагент применяют в виде раствора в диметилформаиде, при хранении в темной склянке этот раствор стоек в течение 3 дней.

Определению 3 мкг Mg не мешают 0,01 мкг Ca, Cd, 0,04 мкг Cu, U, 0,1—0,5 мкг Sr, Zn, Al, Zr, Ni, 0,8—5 мкг Ca, Cd, 0,05—1 мг Cl^- , Br^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, 0,05—0,1 мг SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COOH . Мешают 10 мкг Na_2HPO_4 .

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Методы прямого полярографического определения магния не специфичны; даже щелочные металлы и ионы аммония, часто сопутствующие магнию, мешают или допустимы лишь в незначительных количествах.

При восстановлении на струйчатом ртутном катоде магний дает четко выраженную волну с $E_{1/2} = -2,6 \text{ в}$ (отн. н.к.э.). Определяют магний при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ на фоне 0,7 M $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ при pH 5,4—6,8. Определению магния не мешает K, мешают Li и Ca [760]. Исибаси и др. [151] изучили полярографическое поведение 10^{-3} — 10^{-5} M растворов магния на фоне $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$, но не получили воспроизводимых результатов. Описано определение магния с помощью высокочастотной полярографии [287а]. На фоне 20%-ного метанола, содержащего 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$, магний образует четкую волну, соответствующую обратимому восстановлению. Высоту волны измеряют при $-1,79$ и $-2,06 \text{ в}$. Высота волны пропорциональна концентрации магния при $2 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Определению магния не мешают 10-кратные количества Na, NH_4^+ и Ba, мешают K и Li.

Более перспективны косвенные полярографические методы определения магния, основанные на уменьшении высоты волны того или иного органического реагента в присутствии магния.

Полярографическое определение с использованием 8-оксихинолина. Магний можно определять, измеряя уменьшение высоты волны 8-оксихинолина в присутствии магния вследствие осаждения оксихинолината магния [604, 674, 933, 934, 1176, 1189, 1253]. Полярограмма 8-оксихинолина имеет две волны с $E_{1/2} = -1,39$ и $-1,6 \text{ в}$ (отн. н.к.э.). У первой волны величина $E_{1/2}$ заметно не смещается с изменением концентрации 8-оксихинолина. У второй волны $E_{1/2}$ слабо смещается с изменением концентрации 8-оксихинолина и значительно — при небольшом изменении pH [1176]. Для количественных определений лучше использовать волну с $E_{1/2} = -1,39 \text{ в}$. Уменьшение высоты волны вследствие осаждения оксихинолината магния пропорционально количеству магния в растворе, и калибровочный график прямолинейный при 5—200 мкг Mg/25 мл . Определение проводят при pH 10, создаваемом при помощи аммиачного буферного раствора, без отделения осадка оксихинолината магния. Определению магния мешают металлы, которые с 8-оксихинолином в этих условиях образуют труднорастворимые соединения.

Определение с эриохром черным Т. При pH 10 (в аммиачном буферном растворе) эриохром черный Т восстанавли-

вается на ртутном капельном электроде и образует волну с $E_{1/2} = -0,63$ в. В присутствии магния волна эриохром черного Т уменьшается вследствие образования комплекса магния с реагентом. Снижение высоты волны пропорционально концентрации магния. На этом основано полярографическое определение магния [229, 354—357]. Определению магния не мешает 20-кратный избыток Са, 10-кратный избыток Fe, Al и Cd. Мешают Cu, Zn, Mn и Co в равных количествах.

Из-за нелинейности калибровочного графика [229], зависимости высоты волны от емкости аммиачного буферного раствора, сильного влияния других металлов полярографическое определение магния с эриохром черным Т не представляет особого интереса.

Определение с солохром фиолетовым RS. Азокраситель солохром фиолетовый RS (суперхромвиолет) — 5-сульфо-2-оксibenзол-2-нафтол — при pH 11—13 дает полярографическую волну с $E_{1/2} = -0,66$ в. В присутствии магния происходит образование комплекса, высота волны красителя снижается и образуется вторая волна с $E_{1/2} = -0,88$ в (рис. 22) [1010, 1052, 1060, 1078]. Оптимальное значение pH для образования комплекса 11,5 (пиперидиновый буферный раствор). Зависимость между высотой волны и концентрацией магния линейна при 6—70 мкг Mg/мл. Из других металлов при pH 13 волны с $E_{1/2} \approx -0,80$ в образуют Zn, Y, La и Mn. Не дают полярографической волны Са и Al, однако первый влияет на высоту и четкость волны магния.

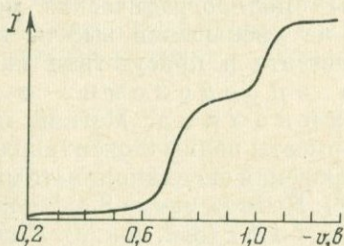


Рис. 22. Типичная полярограмма солохром фиолетового RS в присутствии магния (pH 11, пиперидиновый буфер)

Поэтому кальций необходимо предварительно отделить, например, с помощью оксалатов. Можно полярографировать без отделения осадка. Оксалаты оказывают лишь ничтожное влияние на четкость площадки магния. В растворах с малой концентрацией кальция, где имеется высокая остаточная концентрация оксалатов, наблюдается некоторое понижение площадки комплекса магния. Однако зависимость высоты площадки от концентрации магния и в этом случае линейна в пределах 1—5 мкг Mg/мл. Железо искажает волну комплекса магния, поэтому оно должно быть удалено, если присутствует в количествах больше 1/10 от содержания магния. Определению 100 мкг Mg не мешают (в мг/мл): Co (0,1), Cr(III), (0,2), Be, Sn(IV), As(III), Bi, V(II), Mo(VI), Mn (1), Al(2), Zn, Cd, Tl(I), Sn(II), Pb(5). Из анионов не мешают 0,5 мг PO_4^{3-} /мл,

5 мг F⁻/мл. Сильно мешают уже 0,1 мг Ni/мл, мешают 10-, 25- и 40-кратные количества Ca, Sr и Ba соответственно [1078].

Авторы работы [689] проводят полярографическое определение магния с солюхром фиолетовым RS при несколько меньших значениях pH (~9); в этих условиях для реагента и комплекса магния величины $E_{1/2}$ составляют -0,58 и -1,15 в соответственно. В одном растворе можно определять алюминий и магний при pH 4,7 и 9 соответственно. Влияние Sr, Ni и PЗЭ устраняют добавлением цианидов (1 мл 0,1 М раствора). Чувствительность определения $2 \cdot 10^{-4}\%$, относительная ошибка 3%.

Определение с *o, o'*-диоксиазобензолом. Для определения магния можно использовать полярографический метод, основанный на измерении второй волны восстановления *o, o'*-диоксиазобензола, появляющейся в присутствии магния [675a]; для этой волны $E_{1/2} = -0,83$ в. Оптимальное значение pH $10 \pm 0,2$. Определению магния не мешают 100-кратные количества кальция. При определении 0,25—5 мкг Mg/мл стандартное отклонение составляет 3%.

Методы определения с использованием комплексонов. Магний можно определять косвенным полярографическим методом с комплексонами. Сумму магния и кальция определяют по уменьшению высоты анодной волны комплексона III в присутствии этих металлов. В другом растворе определяют кальций в присутствии магния, измеряя уменьшение высоты волны ЭГТА. Содержание магния находят по разности [700].

С использованием диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) можно определять магний переменноточковой полярографией [863], измеряя высоту пика ДТПА, не связанной в комплекс с магнием (при pH 10). При определении 0,17 и 0,42 мкмоль магния относительная ошибка составляет 0,8 и 0,6—1% соответственно.

Описаны косвенные полярографические методы, основанные на измерении высоты волны цинка, вытесненного магнием из комплексоната цинка [152, 476]; можно использовать также комплексонаты кадмия или свинца.

Магний можно определять косвенным полярографическим методом, основанным на вытеснении кадмия из его комплексоната и последующем определении кадмия квадратно-волновой полярографией [763]. Определению магния не мешают Cu, Zn, Al, Se, Ti, Bi, Th, Fe(III), мешают Ba и Pb. В присутствии Sr в одном растворе определяют сумму Mg и Sr в 5 М NH₄OH, в другом — стронций в растворе, 5 М по NH₄OH и 1 М по KOH (при этом магний осаждается в виде Mg(OH)₂ и не реагирует с комплексонатом кадмия). Содержание магния находят по разности.

Другие методы. Описан метод, в котором магний осаждают в виде MgJ₂·2(CH₂)₆N₄·10 H₂O, и в полученном осадке полярографически определяют эквивалентное магнию количество иона J⁻ [691].

Радиоактивационные методы определения магния. Радиоактивационный метод — один из наиболее чувствительных методов определения магния. Чувствительность метода 10^{-7} — $10^{-5}\%$. Радиоактивационный метод может выполняться в двух вариантах: спектрометрическом и радиохимическом. Радиоактивационное определение магния в более простом спектрометрическом варианте заключается в облучении анализируемого образца и эталонов активирующими частицами, измерении спектра γ -излучения пробы на сцинтилляционном γ -спектрометре и сравнении со спектром эталонов. В качестве активирующих частиц чаще всего применяют нейтроны (тепловые и быстрые) [161, 704, 754, 834, 1097, 1160, 1262]. Используют потоки нейтронов от $3 \cdot 10^{11}$ до $2 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см²·сек. Время облучения от 3 до 10 мин., в некоторых случаях до 25 мин. Используется главным образом реакция образования изотопа ²⁷Mg с $T_{1/2} = 9,5$ мин*. [161, 834, 1097, 1160], а также реакция ²⁶Mg (*t, p*) ²⁸Mg ($T_{1/2} = 21,3$ часа) [1024]. Активность ²⁸Mg измеряют по γ -пику 1,78 Мэв, ²⁷Mg — по γ -пику 0,834 Мэв.

Иногда прибегают к отделению основного компонента теми или иными методами. Например, при определении магния в металлических Zr, Fe и Cu предварительно отделяют Zr осаждением в виде миндалита, Fe — экстракцией эфиром хлоридного комплекса, Cu — электролизом [704]. Для выделения малых количеств магния применяют методы соосаждения, например соосаждают магний на оксихинолинате железа [704].

Радиоактивационное определение магния проводят также в радиохимическом варианте [834, 1024, 1097, 1160]. Последний значительно более сложный и трудоемкий, чем спектрометрический вариант, но более чувствительный. При определении магния радиоактивационным методом в радиохимическом варианте для выделения магния из облученного образца используют экстрагирование оксихинолината магния [834, 1097], осаждение в виде MgNH₄PO₄ [1160] и Mg(OH)₂ [1024]. Предложен косвенный метод радиоактивационного определения магния, основанный на выделении магния в виде комплекса с 5,7-дибром-8-оксихинолином, на последующем облучении комплекса нейтронами и регистрации наведенной радиоактивности ⁸²Br ($T_{1/2} = 36$ час.), пропорциональной содержанию магния в пробе [1152—1154]. Комплекс магния выделяют экстрагированием, а от избытка 5,7-дибром-8-оксихинолина освобождаются методом хроматографии на бумаге.

Радиоактивационным методом определяют магний в чугунах [652], алюминии [1097], цирконии, железе, меди [704], в горных породах [1282], в арсениде галлия [754], в биологических материалах [1024, 1152—1154], в воде [1160].

* Характеристика изотопов магния дана в гл. I.

Радиометрические методы. Большинство описанных радиометрических методов определения магния основано на осаждении его в виде $MgNH_4PO_4$ с помощью Na_2HPO_4 или $(NH_4)_2HPO_4$, содержащих радиоактивный фосфор ^{32}P [55, 313, 791, 1190]. Определение магния может быть выполнено измерением или β -активности осадка $MgNH_4PO_4$ [791], или активности избытка осадителя в фильтрате после отделения осадка [313]. Чувствительность этого метода ограничивается заметной растворимостью осадка $MgNH_4PO_4$. Предлагалось [1190] использовать при осаждении малых количеств магния в качестве коллектора неактивный фосфат магния и аммония. Однако, согласно данным из [791], между раствором и осадком даже при комнатной температуре имеет место ионный обмен, поэтому коллектор из неактивного фосфата применять нельзя. К такому же выводу пришли авторы работы [313]. Из-за этого единственный способ повышения чувствительности метода — осаждение магния из минимального объема раствора. Предлагается [791] осажать малые количества магния из раствора объемом ~ 10 мл и вводить поправку на растворимость осадка в промывной воде (0,4 мкг Mg в 1 мл 2,5%-ного раствора аммиака). 0,1 мг Mg осаждается количественно уже через 1 час. При меньших количествах магния осадки надо оставлять на ночь. При 0,1—1 мг Mg относительная ошибка метода 2,8%, а при 0,01—0,1 мг Mg — 3,3%.

Предложено комплексонометрическое титрование магния с радиоактивным серебром в качестве индикатора [55].

Определение методом изотопного разбавления. Микрограммовые количества магния можно определять методом изотопного разбавления с применением эталонного раствора магния, обогащенного изотопом ^{25}Mg [653]. Стандартное отклонение метода 1,5—2,5%.

Масс-спектрометрический метод. При проведении масс-спектрометрического анализа магния используют тонкоизмельченную окись магния, которую восстанавливают для получения пучков ионов магния с помощью угольного порошка в испарителе ионного источника [759].

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Благодаря высокой чувствительности и скорости выполнения спектральные методы нашли широкое применение в аналитической химии магния. В табл. 21 приведены важнейшие линии спектра магния. Наиболее чувствительное определение ($1 \cdot 10^{-4}$ % магния) достигается по линии с $\lambda = 2852,13 \text{ \AA}$ (угольная дуга), которая чаще всего используется для его определения. По линиям с $\lambda = 2795,53$; $2802,69$; $5172,70$ и $5183,62 \text{ \AA}$ в угольной дуге можно определить $1 \cdot 10^{-3}$ % магния. Из них наиболее часто используются линии с $2795,53$ и $2802,70 \text{ \AA}$, при возбуждении как в искре, так и в дуге. В табл. 22 приведены линии других элементов, мешающие определению магния.

Аналитические линии магния и их интенсивность [126, 374].

λ, Å	Энергия возбуждения, эв	Интенсивность линий		
		в угольной дуге	в искре	в медной дуге
5183,62 I	5,1	500	300	400
5172,70 I	5,1	200	100	220
5167,34 I	5,1	100	50	75
3838,26 I	5,9	300	200	500
3832,31 I	5,9	250	200	300
3829,35 I	5,9	100	150	140
2852,13 I	4,3	300R	100R	6000
2802,70 II	4,4	150	300	600
2795,53 II	4,4	150	300	1000

Примечание: I — линия, испускаемая нейтральным атомом; II — линия, испускаемая ионизированным атомом; R — самообращающаяся линия.

Таблица 22

Линии других элементов, мешающие определению магния спектральным методом

Линия магния, Å	Элемент	Линия элемента, Å	Интенсивность		Линия магния, Å	Элемент	Линия элемента, Å	Интенсивность		
			в дуге	в искре				в дуге	в искре	
2795,53 II*	Fe	2794,70 I	50	30	2852,13 I*	Fe	2852,96 I	6	2	
	Co	2794,82	100	15		Na	2853,03 I	80R	15	
	Mn	2794,82	1000R	5		Cr	2853,22	5	100R	
	Fe	2795,01	50	35		Mo	2853,23	25	100	
	Ag	2795,53	10	10		Fe	2853,69 I	15	7	
	Fe	2795,54 I	90	60		5183,62 I*	Zn	5182,00 I	200	2
	Fe	2795,85	15	10			Si	5182,13	—	3
	Co	2795,85 I	50	5			Cu	5183,36 II	—	20
	Ta	2796,34	400	80			Co	5183,61	35	—
	2852,13 I*	Cr	2851,36	70			80	Fe	5184,29	20
V		2852,75 I	30	4	Ni		5184,59 I	50	—	
Fe		2852,80 I	200	150	Cr		5184,59 I	60	—	
		2852,13	150	80	Si		5185,64	—	2	
Na		2852,83 I	100R	20	Ti		5188,70 II	80	100	
V		2852,87 I	60	7	Ca		5188,85	50	6	

* См. примечание к табл. 21.

Анализ металлов и сплавов

Железо, чугун, стали. Железо и его сплавы дают весьма сложные спектры, поэтому при определении магния в железе, чугуне, сталях и в рудах железа выбор линий магния весьма ограничен. На многие линии магния налагаются интенсивные линии железа.

Лучше всего использовать линию магния 2802,70 Å, реже используются линии 2779,83 и 2795,53 Å.

Восстановленное железо анализируют в виде брикетов [315]. Железную губку из-за ее неоднородности по содержанию магния переводят в раствор; раствор выпаривают, остаток прокаливают до окислов и в них определяют магний [918].

При определении 0,001—0,01% магния в восстановленном железе образец брикетируют (под давлением 5 т/см²). Вес брикета 7—10 г, диаметр 20 мм, высота 5—7 мм. Спектры возбуждают в дуге переменного тока, $I = 5$ а, $C = 4$ мкф; верхний электрод медный, экспозиция 30 сек. без предварительного обжига. Аналитическая пара линий: Mg 2802,70 — Fe 3098,20 Å. Стандартное отклонение 4—5%. Эталон готовят добавлением к чистому восстановленному железному порошку обычного железного порошка с известным содержанием магния, найденным химическим методом [315].

Для анализа железа можно использовать метод глобульной дуги.

Образец растворяют в HNO₃, осаждают гидроокиси аммиаком, высушивают, прокаливают при 700° С до окислов в течение 20 мин. и брикетируют. Сначала, включая пробу анодом, возбуждают спектр легколетучих примесей. Затем переключают полярность и снимают спектр малолетучих примесей, в том числе и магния. Используют спектрограф средней дисперсии, применяют двухступенчатый ослабитель. Экспозиция 40 сек., ток дуги 7 а, фотопластинки спектральные, тип II. Аналитическая пара линий: Mg 2802,70—Fe 2803,62 Å. Чувствительность метода 10⁻³% [218].

Достоинства метода — высокая чувствительность и хорошая воспроизводимость, недостаток — большая продолжительность. Об определении магния в железе см. также в [107].

Пробы магниевого чугуна (содержание магния 0,01—0,12%) надо отлить в кокиль. Спектральное определение магния в модифицированном чугуне с источником возбуждения высокочастотной искрой проводится по следующей методике [108].

Спектры снимают на спектрографе средней дисперсии. Постоянным электродом служит медный стержень. Анализируемый образец цилиндрической формы имеет плоскозаточенную рабочую часть с диаметром 1,6 мм. Используется генератор ИГ-2, включенный по сложной схеме, $C = 0,01$ мкф, $L = 0,01$ мн. Аналитический промежуток 2 мм. Предварительное обсыкивание в течение 60 сек., экспозиция 45 сек. Фотопластинки спектральные, тип I. Аналитическая пара линий: Mg 2802,70—Fe 2806,98 Å. Чувствительность метода 5·10⁻³%.

Об определении магния в чугуне см. также в [179, 220, 593, 837, 956, 977]. Для экспрессного определения магния в чугуне можно использовать стилоскоп СЛ-3; относительная ошибка 10—30% [160]. Об определении магния в чугуне с помощью фотоэлектрического стилометра см. в [215].

Для выявления неоднородности чугуна предложена методика локального спектрального анализа [243].

Спектр возбуждают высокочастотной искрой от генератора ПС-39 при $I = 0,01$ а с постоянным электродом в виде медного лезвия высотой 4 мм. Искровой промежуток 0,2 мм. Полученный линейный источник света проецируют на щель среднего спектрографа. Спектр фотографируют без диафрагмы,

экспозиция 6 мин. Фотометрируют последовательно участки линии длиной 0,5 мм, соответствующие 0,1 мм на поверхности образца. В пробе со средним содержанием магния 0,1% на отдельных участках найдено от 0,036 до 0,28% магния.

Ошибки из-за неравномерного распределения магния в чугуне можно уменьшить, если предварительно перевести его в раствор и в виде раствора вводить в источник возбуждения [39, 147, 148, 443а, 642, 752, 977, 1008, 1288]. Пробу чугуна растворяют в HCl (1 : 1) с добавлением нескольких капель HNO_3 (уд. вес 1,4). Отфильтровывают нерастворимый остаток (кремнекислоту) и фильтрат в мерной колбе разбавляют до определенного объема. Полученный раствор можно вводить в источник возбуждения по-разному. В простейшем случае каплю анализируемого раствора наносят на плоский угольный электрод [642, 977]. Однако такой способ не позволяет получить высокую чувствительность, точность и воспроизводимость. Причина неудовлетворительной воспроизводимости метода с накапыванием раствора на угольный электрод — неоднородная плотность углей, из-за чего электроды неодинаково абсорбируют анализируемый раствор.

Более совершенны методы с использованием пористого электрода [1008, 1288] или фульгуратора [147, 148]. В первом случае анализируемый раствор вводят в разряд через верхний пористый электрод. Для этого в графитовом электроде диаметром 6 мм вытачивают канал диаметром 3—4 мм и толщиной дна 0,6 мм. Нижний графитовый электрод, заточенный на усеченный конус, располагают на расстоянии 2 мм от верхнего. Спектры возбуждают в высоковольтной искре ($V = 9300 \text{ в}$, $I = 4,5 \text{ а}$, $C = 0,0015 - 0,0025 \text{ мкф}$, $L = 0,8 \text{ мгн}$), предварительное обискривание в течение 20 сек., экспозиция 20—40 сек. Аналитическая пара линий Mg 2852,13 — Fe 2851,80 Å. Определяемые пределы 0,01—0,16% магния. Воспроизводимость метода характеризуется квадратичной ошибкой 1,83% при содержании 0,075% магния [1008].

При использовании фульгуратора для подачи анализируемого раствора нижний угольный электрод диаметром 3 мм укрепляют в фульгураторе так, чтобы конец электрода выступал над жидкостью на 2 мм [147, 148]. Верхний электрод — спектрально-чистый уголь с диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой 3 мм. Спектры возбуждают в разряде конденсированной искры ($C = 0,01 \text{ мкф}$, $L = 0,55 \text{ мгн}$). Используют спектрограф средней дисперсии, ширина щели 0,015 мм, на щель ставят трехступенчатый ослабитель. Используют спектральные пластинки, тип I. Предварительное обискривание в течение 30 сек., экспозиция 90 сек. Аналитическая пара линий: Mg 2802,70 — Fe 2767,50 Å. Определяемые пределы 0,02—0,45% магния, относительная ошибка метода 5,8%.

Для определения малых содержаний магния (0,005—0,05%) предложено предварительное концентрирование. По описанному в [1288] методу, железо удаляют экстрагированием метил-

изобутилкетонем и в водном растворе после отделения экстракта и удаления остатков органического растворителя выпариванием определяют магний спектральным методом. При содержании магния 0,01% стандартное отклонение метода ~ 10%. Недостаток этого метода — большая продолжительность анализа из-за многократных выпариваний, растворения и других операций.

При определении магния в углеродистой, конструкционной и инструментальной стали спектр возбуждают в дуге [455].

Используют кварцевый спектрограф средней дисперсии с трехлинзовой или бесконденсорной системой освещения щели. Ширина щели 0,020 мм. Ток дуги 5 а, рабочий дуговой промежуток 2 мм. Постоянный электрод медный или угольный. Предварительный обжиг в течение 10 сек. Аналитическая пара линий Mg 2802,70 — Fe 2804,86 Å.

Об определении магния в марганцево-алюминиевых сталях см. в [122]. Об использовании фотоэлектрического стилометра при анализе легированной конструкционной стали см. в [455].

Никель. Образцы металлического никеля невысокой степени чистоты можно анализировать непосредственно с помощью мало-мощной искры, получаемой в схеме генераторов ДГ-1 или ДГ-2 с отключением питания дуги [455]. Этот метод наиболее пригоден для анализа образцов в виде фольги, ленты, тонкой проволоки и трубок. Используют спектрограф средней дисперсии, ширина щели 0,020 мм, освещение щели при помощи трехлинзовой системы конденсора. Ток в первичной цепи 0,5 в, промежуток в разряднике 1,0 мм, искровой промежуток 1,0 мм. Аналитическая пара линий Mg 2852,13 — Ni 2824,29 Å.

В арбитражных методах определения 0,0005—0,01% магния в никеле марок Н-0, Н-1, а также 0,01—0,20% магния в никеле марки Н-2 по ГОСТ 6012 — 67 образцы растворяют в HNO₃ (3 : 2), раствор выпаривают и остаток прокалывают; последний растирают и из порошка готовят брикеты. Относительная ошибка метода от 20 до 30% в зависимости от содержания магния. Об определении 0,005—0,3% магния в электролитическом никеле см. также в [1157]. В этом методе порошок окислов готовят так же, как описано выше.

Шварц и Нилова [465] описали метод спектрального определения 0,0005—0,01% магния в никеле повышенной чистоты со средней квадратичной ошибкой 5—10% в дуге постоянного тока. Об определении магния в катодном никеле из растворов см. в [594, 595, 818].

Кобальт. При определении магния в кобальте применяют методику, аналогичную применяемой для никеля [445].

Медь и сплавы меди. При определении малых количеств магния в меди спектр возбуждают в дуге переменного тока, $I = 9$ в, постоянный электрод угольный. Аналитическая пара линий Mg 2852,13 — Cu 2882,93 Å [455]. Магний в бронзах определяют, используя в качестве источника возбуждения конденсированную искру (ток 1,8 а, $C = 0,01$ мкф, $L = 0,01$ мгн). Применяют спек-

трограф средней дисперсии с трехлинзовой системой освещения, ширина щели 0,020 мм. Постоянный электрод — угольный стержень, заточенный на усеченный конус, межэлектродный промежуток 2,5 мм. Предварительное обыскривание в течение 30 сек., аналитическая пара линий Mg 2790,79 — Cu 2824,37 Å [455].

При анализе мельхиора марки МН-19 [79] спектры возбуждают в дуге переменного тока. Верхний электрод — угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на конус с площадкой 2 мм. Спектры фотографируют на спектрографе средней дисперсии с трехлинзовой системой освещения. Условия съемки: ширина щели 0,015 мм, промежуточная диафрагма 5,0 мм, дуговой промежуток 2,0 мм, предварительный обжиг в течение 10 сек., экспозиция 45 сек., сила тока 6,0 в. Пластины спектральные, тип I, аналитическая пара линий Mg 2779,83 — Cu 2883,06 Å.

Об определении магния в мельхиоре см. также в [455].

Алюминий и сплавы алюминия. При анализе компактного металла лучшим для возбуждения является режим, создаваемый с помощью генератора ИГ-2 или ИГ-3, включенного по сложной схеме ($C = 0,005-0,01$ мкф, $L = 0-0,01$ мГн). Используется кварцевый спектрограф средней дисперсии. Постоянным электродом служит пруток из алюминия высокой чистоты, или же оба электрода делают из анализируемого металла. Ширина щели 0,030 мм, трехлинзовая система освещения щели. Генератор регулируют на многодуговой режим с постоянным числом дуг за полупериод питающего тока (ток в первичной цепи 2 а). Предварительное обыскривание в течение 30—60 сек. Аналитическая пара линий Mg 2852,13 — Al 3050,08 (или 2669,17 Å). Чувствительность метода $10^{-3}\%$. Относительная ошибка 10% при 0,001—0,1% Mg, 8% при 0,1—0,5% Mg, 5% при 0,5—5% Mg и 3—4% при 5—15% Mg. Описание методики см. в ГОСТ 7727 — 60.

Об анализе алюминия в порошке [1] и в растворе см. [682, 1292]. В алюминии высокой чистоты магний определяют или непосредственно [112] или после предварительного концентрирования (отделяют алюминий в виде $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ [73], либо отгоняют при-меси в вакууме [101, 1292]).

При определении магния в сплавах алюминия чаще всего используется искровое возбуждение. Применяют спектрограф средней дисперсии. Образцы отливают в кокиль для получения прутков диаметром 7 мм. Нижний электрод — анализируемый сплав, заточенный на плоскость или полусферу. Верхний электрод — пруток из чистого алюминия диаметром 7 мм или анализируемый сплав, заточенный на полусферу. При искровом возбуждении спектра (генератор ИГ-2, сложная схема) условия съемки следующие: $I = 2$ а, $C = 0,003-0,005$ мкф, $L = 0,01$ мГн, постоянное число дуг при разрядах, искровой промежуток 2 мм, ширина щели 0,025—0,030 мм, предварительное обыскривание в течение 60—90 сек., экспозиция в зависимости от чувствительности пластинки 30—60 сек. Можно использовать следующие анали-

тические линии: Mg 2852,13 — Al 2652,49 Å (при < 0,5% Mg); Mg 2790,79 — Al 2652,49 Å (2816,18 или 2669,16 Å) (при 0,5—1,5% Mg); Mg 2779,83 — Al 2652,49 Å (при 0,4—3,5% Mg). Относительная ошибка метода 10%, 8% и 5% при содержании 0,001—0,1; 0,1—0,8 и 0,5—5% Mg соответственно [445]. Об определении магния с возбуждением в искре см. также в [388].

Определение магния в алюминиевых сплавах в дуге переменного тока описано в [127, 216, 245]. Об анализе алюминиевых сплавов с помощью фотоэлектрического стилометра и генератора ГЭУ-1 см. в [389], а с помощью фотоэлектрического спектрометра ДФС-10 — в [59]. Описан метод анализа алюминиевых сплавов из растворов [770].

Титан. Порошкообразный титан можно анализировать непосредственно в виде металла после брикетирования [60, 487].

Из 1 г образца готовят брикеты прессованием (диаметр 8 мм, высота 5 мм). Используют спектрограф средней дисперсии, спектр возбуждения в искре (генератор ИГ-2 или ИГ-3, включенный по сложной схеме, $C = 0,01$ мкф, $L = 0,01$ мгн). Постоянный электрод — угольный стержень, заточенный на усеченный конус. Межелектродный промежуток 2,0 мм. Экспозиция 60 сек., без предварительного обжаривания. Аналитические линии Mg 2798,06 — Ti 2832,16 Å (при 0,002—0,3% магния).

Относительная ошибка метода 3—7% [487].

Обычно металлический титан (особенно титан высокой чистоты) перед анализом переводят в двуокись [168, 240, 241].

Для этого его нагревают в платиновом тигле при 1000—1100° С или растворяют в HCl (уд. вес. 1,19), выпаривают с HNO₃ для перевода нитридов в нитраты, последние прокалывают при 600° С в течение 30 мин. Смешивают 20 мг TiO₂ с 20 мг смеси угольного порошка и NiO (4:1) и помещают в кратер угольного электрода диаметром 2 мм и глубиной 5 мм. Электрод обтачивают до диаметра 4 мм, длина обточенной части 10 мм, общая длина анода 16 мм. Постоянный электрод угольный диаметром 6 мм, заточенный на конус. Используют кварцевый спектрограф средней дисперсии с трехлинзовой системой освещения. Пробу испаряют полностью в дуге постоянного тока. Аналитические линии Mg 2779,83 — Ni 2798,65 Å или Mg 2795,53 — Ni 2798,65 Å.

Можно анализировать титан методом просыпки с помощью прибора АВР-2 в дугу переменного тока после перевода в двуокись [455]. Достоинства метода в том, что он позволяет ускорить определение и устраняет возможность загрязнения пробы из электрода. Однако ввиду сложности спектра титана наиболее чувствительные линии можно использовать лишь при работе с прибором с дисперсией ~ 4 Å на 1 мм; предлагается для этого спектрограф ДФС-13. Определяемые пределы 0,0001—0,01% Mg.

Карабаш и др. [168] предложили два метода определения примесей (в том числе и магния) в металлическом титане и TiO₂, основанные на фракционном испарении примесей из TiO₂ с носителем AgCl и на концентрировании примесей удалением основной массы титана в виде TiCl₄. О спектральном определении магния в титане после перевода в TiO₂ см. также в [242], об анализе титана после перевода в раствор см. в [293, 446, 788].

Цирконий. Перед анализом цирконий переводят в двуокись. При определении десятых и сотых долей процента магния и других примесей [17, 61] для устранения влияния спектра циркония применяют метод фракционной дистилляции в дуге постоянного тока ($I = 10$ а). Для повышения чувствительности метода и стабильности дугового разряда применяют носитель Ga_2O_3 . Чувствительность метода $10^{-3}\%$, средняя квадратическая ошибка $\pm 20\%$. По другому методу [368] цирконий после перевода в двуокись смешивают с носителем $AgCl$ и осуществляют фракционное испарение примесей в дуговой разряд; авторы предложили также два метода определения магния после удаления циркония в виде $ZrCl_4$ и с миндальной кислотой. Чувствительность этих методов $10^{-4}\%$, $5 \cdot 10^{-5}\%$, $2 \cdot 10^{-4}\%$ соответственно, относительная ошибка 20% . Об определении магния в цирконии см. также в [128, 198, 285, 305].

Молибден. По ГОСТ 14316 — 69 при определении магния в молибдене, MoO_3 и молибдате аммония пробы предварительно переводят в окисную форму, которую смешивают с угольным порошком и Li_2CO_3 . Добавление угольного порошка способствует образованию низших окислов молибдена, металлического молибдена и карбида молибдена, менее летучих, чем MoO_3 , в результате чего интенсивность спектра молибдена уменьшается. Наличие Li_2CO_3 дает возможность создать благоприятные условия для возбуждения аналитических линий определяемых примесей (в том числе и магния). Определяемые пределы 10^{-3} — $2 \cdot 10^{-2}\%$ магния, относительная ошибка метода 20% . Карабаш и др. [169] предложили несколько методов определения магния и других примесей в молибдене и в его соединениях. Прямой метод основан на фракционном испарении примесей с носителем Ga_2O_3 в дугу постоянного тока после перевода анализируемого образца в MoO_3 . Другие два метода заключаются в предварительном отделении основной массы молибдена экстракцией эфиром или флотацией его осадка с α -бензоинноксимом. Чувствительность методов $3 \cdot 10^{-4}\%$, $5 \cdot 10^{-5}\%$, $6 \cdot 10^{-5}\%$ соответственно. Относительная ошибка 20% .

Вольфрам. При спектральном определении магния и других примесей в вольфраме возникают трудности, связанные с чрезвычайной сложностью спектра вольфрама, приводящей к наложению линий вольфрама на линии примесей. При определении магния в вольфраме спектр основы подавляют, превращая вольфрам в труднолетучий карбид. Образование карбида оказывается возможным благодаря сильному разогреву образца, происходящему вследствие плохого отвода тепла вдоль электрода с пробой, что обусловлено особой формой электрода («рюмка»). По ГОСТ 14315—69 вольфрам переводят в WO_3 растворением в 30%-ной перекиси водорода, выпариванием досуха и прокаливанием в платиновой или кварцевой посуде при 550 — 570° С. Порошкообразные пробы вольфрама переводят в WO_3 прокаливанием при 550 — 570° С. Пробы смешивают с угольным порошком, содержа-

щим 1% NaF (или 5% KJ), в соотношении 4 : 1. 100 мг полученной смеси набивают в отверстие угольного электрода рюмочной формы и возбуждают спектр в дуге постоянного тока. При $3 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-2} % магния относительная ошибка метода 20%.

Аналогичная методика описана в [434, 435].

Об определении магния в вольфраме после перевода его в окисел и брикетирования см. в [84, 85].

Сплавы цинка. Из-за легкоплавкости сплавов на цинковой основе при анализе их применять дугу в качестве источника возбуждения затруднительно. Лучше применять искровое возбуждение. Магний в цинковых сплавах можно определять с удовлетворительной точностью с помощью стилометра [455]. Используется искровое возбуждение (многоугольный режим), постоянный электрод — железный или медный, предварительное обыскривание 60 сек. Аналитические линии: Mg 5183,62 — Fe 5202,34 Å или Mg 5183,62 — Cu 5153,14 Å. Определяемые пределы 0,05—0,15%.

В сплаве марки ЦАМ-4-3 магний определяют спектральным методом с использованием спектрографа средней дисперсии с трехлинзовой системой освещения щели [455]. Источник возбуждения — генератор ИГ-2 (или ИГ-3), включенный по сложной схеме ($C = 0,01$ мкф, $L = 0,01$ мгн, один дуг за полупериод питающего тока). Постоянный электрод — угольный, заточенный на усеченный конус, или медный стержень, заточенный на плоскость. Анализируемый образец отливают в кокиль для получения цилиндра диаметром 5 мм. Межелектродный промежуток 2,0 мм, предварительное обыскривание в течение 60 сек. Аналитические линии: Mg 2852,13 — Zn 2756,45 Å.

Вторичный цинк анализируют по аналогичной методике, только $C = 0,005$ мкф, $L = 0$, ток в первичной цепи 2 а. Аналитическая пара линий Mg 2790,78 — Zn 3075,90 Å.

Свинец. Магний в металлическом свинце определяют непосредственно [488], возбуждая его в искровом разряде генератора ИГ-3 ($C = 0,01$ мкф, $L = 0,55$ мгн, включение по сложной схеме, $I = 2,4$ а). Спектры фотографируют на спектрографе ИСП-28 с трехлинзовым конденсором, пластинки спектральные, тип II, экспозиция 30 сек. Используют линию магния 2853,12 Å, интенсивность ее измеряют по отношению к фону. Чувствительность метода 10^{-5} %, относительная ошибка метода 10%.

Предложено также анализировать свинец после предварительного переведения его в сульфат; чувствительность определения магния 10^{-4} % [51].

В химико-спектральном методе свинец отделяют в виде труднорастворимого сульфата, чувствительность метода $3 \cdot 10^{-6}$ % [51].

Германий. Карабаш и др. [165] предложили два варианта химико-спектрального анализа германия и его двуокиси на содержание магния и других примесей. В первом варианте после растворения металла в царской водке или двуокиси в HCl концентрируют примеси отгонкой основной массы германия в виде $GeCl_4$.

Порошкообразный концентрат примесей на основе GeO_2 подвергают спектральному анализу в дуге постоянного тока. Используют линию магния $2802,70 \text{ \AA}$, интенсивность ее измеряют по отношению к фону. Во втором варианте после полной отгонки GeCl_4 производят спектральный анализ концентрата примесей в виде раствора с возбуждением спектра в искре. Используют линию магния $2795,53 \text{ \AA}$, интенсивность ее измеряют по отношению к фону. Чувствительность этих методов $5 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-5} \%$ соответственно. Относительная ошибка в обоих вариантах 20%. Об определении магния в германии и его соединениях см. также в [69].

Марганец. При определении магния в марганце последний переводят в окисел (пробу растворяют в HNO_3 , раствор выпаривают и остаток прокалывают при 200°C) [120]. Используют кварцевый спектрограф средней дисперсии, источник возбуждения — дуга постоянного тока ($I = 13 \text{ a}$), межэлектродный промежуток $4,5 \text{ мм}$, экспозиция 90 сек. Анализируемый образец помещают в кратер графитового электрода глубиной 6 мм , диаметром 2 мм . Определение проводят по линии магния $2852,12 \text{ \AA}$, калибровочный график строят по абсолютной интенсивности линии магния с учетом фона. Определяемые пределы $0,003\text{—}0,1 \%$, относительная ошибка 20%.

Галлий и его соединения. Предварительно галлий переводят в хлорид растворением в смеси HCl и HNO_3 , полученный раствор выпаривают после добавления угольного порошка. Сухой остаток подвергают спектральному анализу в дуге постоянного тока. Чувствительность метода $3 \cdot 10^{-5} \%$ магния. Химико-спектральный метод, основанный на предварительном концентрировании примесей удалением галлия экстракцией эфиром или бутилацетатом, позволяет определять $4 \cdot 10^{-6} \%$ магния. По аналогичным методикам анализируют и GaCl_3 [362, 364]. При концентрировании примесей предлагалось удалять галлий также экстракцией бутилацетатом [364]. Об определении магния в арсениде галлия см. в работах [172, 361].

Индий и его соединения. При определении магния и других примесей в индии химико-спектральным методом основную массу индия предварительно удаляют экстракцией его бромидом эфиром из $6N \text{ HBr}$. Раствор, содержащий примеси, выпаривают на угольном порошке, содержащем 5% индия. Концентрат испаряют из кратера угольного электрода (анода) в дугу постоянного тока. Чувствительность метода $10^{-4} \%$, коэффициент вариации 40% [96, 98]. Об определении индия в фосфиде, арсениде и антимониде индия см. в работах [266, 278, 483].

Таллий. Анализ таллия проводят химико-спектральным методом. Для концентрирования примесей основную массу таллия отделяют экстракцией его хлорида эфиром из $6 N \text{ HCl}$. Раствор, содержащий примеси, выпаривают с угольным порошком, содержащим 4% NaCl . Источник возбуждения спектра — дуга постоянного тока ($V = 220 \text{ в}$, $I = 10 \text{ a}$). Electroды угольные, нижний

(анод) — с кратером. Чувствительность метода $10^{-4}\%$, коэффициент вариации 40% (97, 279).

Бериллий. Карабаш и др. предложили метод определения магния в бериллии после переведения его в стекловидную BeO (чувствительность $3 \cdot 10^{-4}\%$, относительная ошибка 20%) [167] и химико-спектральный метод, предусматривающий экстракцию ацетата бериллия хлороформом (чувствительность $10^{-4}\%$) [166].

Висмут. Магний и другие примеси в висмуте высокой чистоты можно определять химико-спектральным методом, основанным на концентрировании примесей отделением основной массы висмута в виде иодида [201а, 247]. Чувствительность метода $3 \cdot 10^{-6}\%$. Примеси можно концентрировать также при отделении висмута в виде основного нитрата [36]. Чувствительность последнего метода $5 \cdot 10^{-6}\%$; относительная ошибка обоих методов 20% .

Другие металлы и сплавы. При определении магния в тантале порошок тантала набивают в верхний электрод. Под воздействием искры порошок из верхнего электрода поступает в зону разряда. Для подавления молекулярных полос циана пробы тантала разбавляют угольным порошком в соотношении $1 : 2$. Чувствительность метода $10^{-3}\%$, относительная ошибка 20% [789].

При анализе сплавов висмута с ураном [637] образец предварительно переводят в раствор, который затем выпаривают досуха и остаток прокалывают при 600°C . 20 мг полученного порошка окислов перемешивают с 200 мг буфера, состоящего из равных частей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и из этой смеси прессуют таблетки диаметром 3 мм и высотой 1 мм (весом $9 - 12 \text{ мг}$). Спектры возбуждают в дуге постоянного тока между медными электродами. Таблетку помещают на нижний электрод (катод), верхний электрод затачивают на конус. Спектр фотографируют на большом кварцевом спектрографе в течение 45 сек. , сила тока дуги 7 а , дуговой промежуток 3 мм . Аналитическая пара линий $\text{Mg } 2802,70 - \text{Fe } 2778,85$ или $2797,78 \text{ \AA}$. Определяемые пределы $5 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-2}\%$ магния, относительная ошибка 5% .

Магний и другие примеси в аффинированной платине и палладию определяют в растворах [54]. Спектры возбуждают в дуге переменного тока. Анализируемый раствор вводят в разряд с помощью фюльгуратора, экспозиция 3 мин. Используют спектрограф средней дисперсии, аналитическая пара линий $\text{Mg } 2802,70 - \text{Pt } 2803,24 \text{ \AA}$ и $\text{Mg } 2852,13 - \text{Pd } 2854,58 \text{ \AA}$. Внутренним стандартом может служить также фон. Чувствительность метода $3 \cdot 10^{-5}\%$ магния, относительная ошибка метода $6 - 7\%$.

Об определении магния в гафнии см. в [129], в натриево-кальциевом баббите — работу [309].

Анализ других материалов спектральным методом

Наиболее характерные спектральные методы анализа неметаллических материалов приведены в табл. 23.

Определение магния спектральным методом в минералах, рудах, шлаках, неметаллах, почвах и в других материалах

Анализируемый материал	Способ введения материала в разряд и метод концентрирования	Определяемые пределы, %	Относительная ошибка, %	Литература
Железные руды	Брикет из смеси руды и меди (1:2)	—	4	[197]
Хромистый железняк	Брикет из смеси пробы и CuO (3:10)	—	3,5	[171]
Карбонаты	Смешивают порошки пробы и смеси из графита, Sc_2O_3 и BeO (97,5; 2 и 0,5% соответственно) в соотношении 1:9	$0,2 \cdot 10^{-2}$ —18	—	[1092]
Магнезит и доломит	Брикет из пробы и меди	—	4	[14]
Известняк и доломит	В виде раствора	2—25	5	[502]
Алюмосиликаты	Смесь порошков пробы и $BaCO_3$ (1:3)	$1 \cdot 10^{-1}$	10	[7]
Глины	В виде суспензии на передвигающейся медной пластинке	$2 \cdot 10^{-1}$ —1,1	4,5	[95]
	Смешивают в соотношении от 1:50 до 1:10 порошки пробы и угля, содержащего 1% CuO (внутренний стандарт)	$1,4 \cdot 10^{-1}$	20	[1298]
Глины и шмоты	В виде таблетки из смеси пробы и AgCl (5:1)	$2 \cdot 10^{-1}$ —3,6	5	[669]
Силикаты	Из раствора с помощью вращающегося угольного диска	$5 \cdot 10^{-2}$ —2	—	[263, 264]
Стекло	Таблетки из смеси порошков стекла и угля (1:4)	—	1	[661]
Слюды	Брикет из смеси (1:1) пробы и порошка угля, содержащего 1% Co и 0,03% V (внутренний стандарт), Смесь порошков пробы, CuO и угля	—	3—9	[310]
		—	—	[1200]
Мартеновские шлаки	Смесь порошков пробы и меди (4:1)	до 16	3	[196]
	Из раствора с помощью фьюльгуратора	—	3—5	[142]
	Из растворов: внутренний стандарт Co или Cu	3—35	—	[746]
	Из растворов, подача в разряд вращающимся угольным диском	1,5—8	3—6	[1077]

Таблица 23 (продолжение)

Анализируемый материал	Способ введения материала в разряд и метод концентрирования	Определяемые пределы, %	Относительная ошибка, %	Литература
Медные и свинцовые шлаки	Таблетки из смеси пробы, графита, Co_3O_4 , SnO_2 и BeO (внутренний стандарт) и буфера (смесь Li_2CO_3 и H_3BO_3 1 : 3)	—	1,5—3,5	[908]
Минеральные соли	В виде смеси порошков пробы с NaCl (1 : 2) с добавкой 2,5% $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ (внутренний стандарт)	$1 \cdot 10^{-1}$ —20	—	[298]
WO_3	Смесь порошков пробы, угля (для подавления спектра основы) и 1% CuO (внутренний стандарт)	$3 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	10	[966]
Алюминиевые квасцы	Из растворов	10^{-5} — 10^{-4}	20	[138]
Соединения никеля	Из растворов	$3 \cdot 10^{-2}$ — $1,4 \cdot 10^{-1}$	6	[181]
Кремний, SiO_2 , SiCl_4 , трихлорсилан	Смесь пробы с угольным порошком, предварительное удаление кремния в виде SiF_4 и SiCl_4	$>5 \cdot 10^{-7}$	20	[68]
Кремний	Смесь с угольным порошком (4 : 1)	$>3 \cdot 10^{-5}$	7—11	[464]
SiO_2	В виде порошка	$>6 \cdot 10^{-5}$	10—15	[269]
	Из концентрата на угольном порошке после удаления кремния в виде SiF_4	$>3 \cdot 10^{-8}$	25—30	[299]
	Из растворов после удаления кремния в виде SiF_4	$>10^{-6}$	20—35	[132]
Карбид кремния	Порошок смеси пробы, угля, Li_2Co_3 (1 : 0,7 : 0,25)	—	12	[288]
	Примеси предварительно отделяют фракционной дистилляцией, конденсат осаждают на электродах	$>5 \cdot 10^{-6}$	15—20	[475]
	Испарение пробы в виде порошка в атмосфере инертного газа	$>3 \cdot 10^{-5}$	32	[66]
Трихлорсилан	Из смеси с угольным порошком после удаления пробы выпариванием	$>10^{-7}$	15—20	[300]
Графит	Из смеси порошков пробы и NaCl	$>3 \cdot 10^{-5}$	—	[94]
	Из растворов после удаления основы прокаливанием	0,5—11	2,5	[147, 148]

Таблица 23 (продолжение)

Анализируемый материал	Способ введения материала в разряд и метод концентрирования	Определяемые пределы, %	Относительная ошибка, %	Литература
Бор	Из смеси порошков пробы, NaCl, угля и NiO (внутренний стандарт)	—	—	[123]
	Из растворов после удаления бора в виде борнометилового эфира	$>10^{-5}$	30	[316]
Бор, B_2O_3 , H_3BO_3	Вводят смесь концентрата после удаления бора (смесью HNO_3 и HF) с угольным порошком и 5% $NaNO_3$	$>2 \cdot 10^{-5}$	15—20	[52]
Сера	Из растворов после удаления серы сжиганием	$>5 \cdot 10^{-6}$	10—30	[437]
Селен	Из порошков пробы	$>10^{-5}$	13—14	[124, 486]
	Из растворов после удаления селена возгонкой	$>10^{-5}$	20—35	[438]
Теллур	Из порошка пробы	$>10^{-3}$	15—20	[88, 314]
Мышьяк	Из концентрата в смеси с угольным порошком и NaCl после удаления мышьяка в виде $AsCl_3$ или $AsBr_3$	$>6 \cdot 10^{-6}$	—	[363]
Сурьма	Из смеси концентрата с угольным порошком после удаления Sb (V) экстракцией бутилацетатом	$>3 \cdot 10^{-7}$	20	[228]
Под	Смесь концентрата с угольным порошком после возгонки пода	$>5 \cdot 10^{-7}$	10—25	[436]
HF, HCl, HBr, HNO_3 , Br_2	Из концентрата после испарения кислоты (брома) с угольным порошком	$>4 \cdot 10^{-9}$	—	[67, 280]
HF, HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH	Из концентрата после выпаривания кислот с угольным порошком, анализ с применением полого катода	$>10^{-9}$	15	[301]
Алюмосиликатные и алюмомагниево-кальциевые катализаторы	Из порошков	0,2—40	—	[473]
	Из смеси порошков пробы, CuO и графита	0,2—12	—	[721]
Марганцеводинковые ферриты	Из порошков	$>10^{-2}$	—	[53]
Почвы	Из смеси почвы с CuO с добавкой Fe_2O_3 (внутренний стандарт)	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	—	[588]

Анализируемый материал	Способ введения материала в разряд и метод концентрирования	Определяемые пределы, %	Относительная ошибка, %	Литература
Почвы и растительные материалы	Из смеси золы с угольным порошком (1 : 10)	—	—	[319]
	Из растворов	$3 \cdot 10^{-4}$ — $2,4 \cdot 10^{-3}$	2	[1129]
Зола нефти и битума	Смешивают пробу и смесь из угольного порошка, SrCO_3 и CuO (10 : 1 : 0,25) в соотношении 9 : 1	—	—	[43]
Природная вода	С помощью вращающегося серебряного дискового электрода	10^{-5} — $3 \cdot 10^{-3}$	10	[957]

Анализируемые материалы вводят в разряд чаще всего в виде порошков или брикетов. Порошок анализируемого вещества смешивают с различными веществами, выполняющими роль разбавителя, стабилизатора дуги или внутреннего стандарта. В качестве разбавителя чаще всего применяют угольный порошок и NaCl . Для стабилизации дуги вводят BaCO_3 и некоторые другие вещества; внутренним стандартом служат соединения Cu , Ni , Be , Se , Bi , Fe . Для улучшения процесса испарения магния в некоторых случаях вводят носитель, например, AgCl . Труднолетучие вещества заранее сплавляют с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ или со смесью Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [279, 777], затем плав растирают с углем и внутренним стандартом.

Широко применяется изготовление брикетов из порошка анализируемого вещества с добавлением разбавителя, стабилизатора, внутреннего стандарта или носителя. Брикетирование способствует более равномерному испарению анализируемого вещества.

При анализе неметаллических материалов в качестве нижнего электрода применяют чаще всего угольные электроды с кратером, вращающиеся угольные диски, движущиеся медные пластинки, реже — медные электроды. Постоянными электродами служат угольные или медные электроды.

Анализируемые вещества можно вводить в разряд также в виде растворов. Этот способ сложнее, требует изготовления специальных приспособлений для подачи раствора в разряд, поэтому его целесообразно применять лишь в тех случаях, когда введение в виде порошков или брикетов не дает необходимой воспроизводимости из-за неоднородности образцов. Применяют различные способы введения растворов в разряд: с помощью фьюжуратора [142], вращающимся угольным диском [263, 264, 1077],

через осевое отверстие в нижнем электроде сжатым воздухом [726], анализируемым раствором пропитывают угольные электроды или выпаривают раствор на поверхности нижнего (медного) электрода [543, 547] и некоторые другие способы.

Очень малые количества магния определяют после предварительного концентрирования химическими методами (см. табл. 23).

МЕТОД ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

Для определения магния методом пламенной фотометрии можно использовать линию с $\lambda = 285,2$ нм (с энергией возбуждения 4,34 эв) и молекулярные полосы MgO с максимумами при 371 и 383 нм. Предпочтительнее проводить определения при $\lambda = 285,2$ нм, так как при этом помех со стороны других элементов (Na, K, Ca, Fe) меньше, чем при 371 и 383 нм. Можно использовать пламя смесей ацетилена с кислородом, воздухом или закисью азота, водорода с кислородом, пропана с кислородом или воздухом. Из-за высокого фона пламени смесей ацетилена с воздухом или кислородом, пропана с воздухом при 285,2, 371 и 383 нм метод определения магния оказывается не очень чувствительным, поэтому необходимо применять спектрофотометры (или монохроматоры) с фотоумножителем.

Интенсивность излучения магния в разных пламенах различна. С увеличением температуры пламени интенсивность излучения возрастает [1058]. Например, интенсивность излучения в пламени ацетилена и воздуха больше, чем в пламени смеси пропана, кислорода и воздуха [860], а в пламени водорода и кислорода больше, чем в пламени ацетилена [723]. В восстановленном кислородно-ацетиленовом пламени, содержащем избыток ацетилена ($\sim 55\%$), интенсивность излучения магния значительно больше, чем в обычном пламени (с 48% ацетилена), несмотря на одновременное увеличение излучения фона [860]. В пламени смеси закиси азота и ацетилена можно определять магний с высокой чувствительностью: 0,005—0,01 мг/мл [864]. Для повышения чувствительности скорость распыления доводят до 1 мл/мин. Для хорошей воспроизводимости надо обеспечить стабильное горение пламени, для чего давление газа следует держать постоянным. Применением узких щелей можно добиться уменьшения величины фона. При периодическом распылении анализируемого раствора чувствительность метода может быть повышена в 10 раз по сравнению с чувствительностью при непрерывном поступлении раствора в пламя вследствие уменьшения величины фона [1222]. Температура раствора влияет на испарение его и на интенсивность излучения; при разнице в температурах в 5° С отклонение в интенсивности излучения составляет $\sim 3\%$ [860]. Поэтому перед распылением растворы должны иметь комнатную температуру.

При использовании линии с $\lambda = 285,2$ нм прямолинейная зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией

магния наблюдается при содержании < 10 $\mu\text{кг Mg/мл}$ [747, 780, 875] (с водородно-кислородным и ацетилено-кислородным пламенами, при работе со спектрофотометром и фотоумножителем). При больших концентрациях магния излучение его ослабляется из-за самообращения и калибровочный график отклоняется в сторону оси абсцисс. При 371 нм с теми же пламенами и с той же аппаратурой прямолинейная зависимость наблюдается при содержании $1-100$ $\mu\text{кг Mg/мл}$ [546].

Введение одноатомных алифатических спиртов (метанола, этанола, пропанола, бутанола) повышает интенсивность излучения магния [925, 932, 1037, 1058, 1219, 1260]. Усиление интенсивности излучения в присутствии спирта можно объяснить тем, что спирт уменьшает поверхностное натяжение и увеличивает скорость распыления раствора, кроме того спирт, сгорая, повышает температуру пламени. В ряду метанол — этанол — пропанол влияние спиртов возрастает [932]. В смесях (1 : 1) действие спиртов аддитивно. Наибольший эффект наблюдается при введении смеси (1 : 1) 1-бутанола и 1-пропанола до концентрации 10% [932]. Метанол дает наибольший эффект при концентрации 95%, но в этих условиях плохо растворяются соли; оптимальная концентрация метанола 80% [925, 1037]. Введение метанола до концентрации 80% повышает чувствительность метода в 2—5 раз [1037], при этом удается определять даже $1-6$ $\mu\text{кг Mg}$. Введение 10% этанола повышает чувствительность метода на 40—70% (в зависимости от содержания магния), а при 90% этанола интенсивность излучения возрастает в 2,5 раза по сравнению с чистым раствором. Изопропиловый спирт, кроме усиления излучения магния, уменьшает влияние алюминия, фосфатов и сульфатов.

Из других растворителей ацетон усиливает излучение магния, максимальное излучение наблюдается в присутствии 80—95% ацетона [925].

При введении магния в пламя в виде раствора оксихинолината в метилизобутилкетоне удается определять $1-10$ $\mu\text{кг Mg/мл}$ по линии $285,2$ нм .

Влияние посторонних ионов. Излучение магния уменьшается в присутствии Al, Ti, Zr, V, U, Th, Cu, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , SiO_3^{2-} и увеличивается в присутствии Ca, щелочных металлов (кроме Li), Fe, Mn, ClO_4^- . Уменьшение излучения в присутствии Al, Ti, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} объясняется образованием магнием с ними труднолетучих в пламени соединений, в случае алюминия, например, соединения $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

При $285,2$ нм уже 6 $\mu\text{кг Al/мл}$ снижают интенсивность излучения магния; влияние до 10 $\mu\text{кг/мл}$ алюминия незначительно, но 50 $\mu\text{кг Al/мл}$ в 1,5 раза снижают интенсивность излучения 4 $\mu\text{кг Mg/мл}$ [723, 747, 860, 925]. При 371 нм допустимы равные количества алюминия [146, 544]. Гасящее влияние алюминия при

285,2 нм проявляется в значительно меньшей степени, чем при 371 и 383 нм [660]. Влияние больших количеств алюминия практически постоянно [146, 566, 1116], поэтому его устраняют добавлением 0,3—1 мгAl/мл в анализируемые и стандартные растворы [146]. Влияние алюминия снижается с увеличением доли ацетилена в смеси [860]. В растворе, содержащем 80% ацетона, гашение линии магния алюминием вдвое меньше, чем в 2%-ной HClO₄ [660].

Влияние Al и Ti устраняют или снижают введением солей Ca, Sr, Ba или La, имеющих большее сродство к Al и Ti, чем магний [496, 660, 1116, 1168, 1219]. В присутствии 10 мл 5%-ного раствора BaCl₂ (в 100 мл анализируемого раствора) при 285,2 нм устраняется влияние 200-кратных количеств алюминия и 10-кратных количеств титана [1116]. В присутствии заметных количеств сульфатов этот прием использовать, очевидно, нельзя. При 371 нм использование Sr и Ba для подавления влияния алюминия нежелательно ввиду высокого фона их при этой длине волны. При 285,2 нм добавлением кальция в концентрации 6 мкг/мл можно устранить влияние 3 мг Al/мл и 0,04 мг Ti/мл [1168]. При 371 нм для подавления влияния алюминия нужно вводить кальций в концентрации 200 мкг/мл. В присутствии фосфорной кислоты влияние алюминия проявляется и при наличии кальция вследствие связывания последнего в труднорастворимое соединение.

Влияние железа при 285,2 нм значительно меньше, чем при 371 нм. При 285,2 нм допустимо присутствие до 0,5 мгFe/мл (при 4 мкгMg/мл) [925], по другим данным — до 1,6 мгFe/мл (при 0—40 мкгMg/мл) [723]. При 371 нм уже при концентрациях > 10 мкг/мл железо усиливает интенсивность излучения магния.

При 285,2 нм марганец не мешает до концентрации 250 мкг/мл [860]. При 371 нм 10 мкгMn/мл завывают результаты определения магния. При 371 и 379 нм 100 мкг Mn/мл эквивалентны 14 и 16 мкгMg/мл соответственно [544].

Определению магния при 285,2 нм кальций до концентрации 100 мкг/мл практически не мешает [747, 875], до 0,5 мгCa/мл влияет очень мало; Li, Na, K и NH₄⁺ при концентрации до 1 мг/мл вызывают незначительную ошибку [860, 925]. При 371 нм влияние Na, K и Ca сильнее, чем при 285,2 нм. Отделить магний от указанных металлов нелегко, поэтому рекомендуют вводить поправку на щелочные металлы и кальций, для чего нужно знать их содержание в анализируемом образце. При 371 нм 100 мкг/мл Na, K и Ca эквивалентны 3 мкгMg/мл. При $\lambda = 379$ нм, при которой рекомендуют проводить измерения в присутствии значительных количеств железа (при 379 нм помехи со стороны железа меньше, чем при 371 нм), 100 мкг/мл K и Ca эквивалентны 4 мкгMg/мл, 100 мкгNa/мл — 8 мкг/мл [544].

Описаны некоторые другие способы введения поправок. По-

одному из них измеряют интенсивность излучения при двух длинах волны: при 371 нм (т. е. там, где излучение магния максимально) и при 350 нм (где излучение его минимально) и вводят поправку [1058]. По другому варианту, берут отсчеты при 367; 371 и 374 нм. Из отсчетов при 367 и 374 нм вычисляют фон для 371 нм и с помощью его и отсчета анализируемого раствора при 371 нм графически находят истинную интенсивность излучения при 371 нм [385]. Поправку на кальций вводят также, определяя его содержание пламенной фотометрией при 422,7 нм [625] или при 554 нм [155]. При больших содержаниях влияние кальция выравнивается, поэтому можно устранять его доведением концентрации кальция до 1,2—1,7 мг/мл [146]. Когда содержание кальция и щелочных металлов известно, можно компенсировать их влияние введением таких же количеств в стандартные растворы [565, 581, 725, 1110, 1272, 1276]. При определении 0,5—11% MgO до 1% Na и K не мешают [625]. Калий рекомендовалось отделить осаждением из спиртового раствора в виде KCl [1110], однако при этом не устраняется влияние многих других металлов, сопутствующих магнию, поэтому этот метод не заслуживает внимания.

Из других металлов определению 4 мкгMg/мл при 285,2 нм не мешают 500 мкг/мл Co, Cu(II), Ni, Pb [925], 100 мкг/мл Bi, Cd, Zn [747], 40 мкг/мл Cr, Sn, V [1168]. При 371 нм медь уменьшает интенсивность излучения магния, но при концентрации меди > 300 мкг/мл влияние ее становится практически постоянным. Поэтому влияние меди можно устранить введением ее до указанной концентрации [146].

В присутствии 10% изопропилового спирта определению 20 мкгMg/мл не мешают 20 мкг Al/мл, 2 мг/мл Na, K, Ca, Mn, Fe [1260].

Для устранения влияния катионов рекомендовалось применять метод добавок [755].

Предложено отделить магний от многих мешающих элементов осаждением в виде $MgNH_4PO_4$ (Fe и Al удерживают в растворе винной кислотой). После растворения осадка в HNO_3 или HCl магний определяют методом пламенной фотометрии [563, 754].

Сравнительно редко используют для определения магния его молекулярную полосу с максимумом при 383 нм. По данным из работы [1090], при определении ~ 3% магния при 383 нм не мешает до 0,2% железа; влияние больших количеств его можно устранить введением $HClO_4$ до концентрации 0,125 N. Марганец при 383 нм усиливает излучение раствора, влияние Na и Ca ничтожно.

Горящее влияние сульфатов и фосфатов на излучение магния проявляется при всех используемых для определения магния длинах волн. При 285,2 нм влияние фосфатов меньше, чем при 371 и 383 нм [660]. Помехи сильно зависят от типа пламени. При использовании ацетиленового пламени с увеличением доли ацетилена в смеси помехи уменьшаются [860].

Влияние фосфатов устраняют или уменьшают добавлением кальция; в присутствии двукратных количеств кальция, по данным Кнутсона [860], ошибка из-за фосфатов практически устраняется. Влияние фосфатов и сульфатов можно подавить введением изопропилового спирта. По данным Вернера [1260], в присутствии 10% изопропилового спирта 1 г/л фосфатов и 0,5 г/л сульфатов не влияют.

Помехи со стороны сульфатов можно устранять введением Са, Ва или ClO_4^- (860, 1090, 1116, 1168). В присутствии 6 мг Са/мл устраняется влияние 1 мг SO_4^{2-} /мл [1168]. Согласно Рою [1090], влияние сульфатов можно подавить введением HClO_4 , оптимальная концентрация последней 0,0125 N. Предложено также предварительно отделять сульфаты и фосфаты на колонке с катионитом леватит [1110].

Хлорная кислота усиливает излучение магния [725, 1058, 1090]. Уже в присутствии небольших количеств HClO_4 (10^{-2} моль/л) излучение магния возрастает скачкообразно (в 1,3—1,5 раза), а с дальнейшим повышением концентрации кислоты до 1 моль/л остается постоянным. Из других анионов меньше всего влияют хлориды. В ряду HCl , HNO_3 , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_2SO_4 мешающее действие их на излучение магния возрастает [1058]. Даже концентрацию HCl , оказывающей наименьшее влияние, желательно поддерживать по возможности ниже и постоянной ($\sim 1\%$) как в анализируемых, так и в стандартных растворах [1037]. Ионы SiO_3^{2-} и F^- снижают интенсивность излучения магния [565, 660, 1168]. В присутствии 6 мг Са/мл не мешают до 0,3 мг F^- /мл и до 0,03 мг SiO_3^{2-} /мл [1168]. Влияние SiO_2 можно подавить введением соли стронция [496].

Для уменьшения влияния катионов и анионов предлагают вводить буферный раствор, содержащий 750 мкг Са/мл, 25 мкг Al/мл и 2 M CH_3COOH [925]. Использование такого буферного раствора также несколько усиливает излучение магния. При этом можно определять 2—6 мкг Mg/мл в 80%-ном ацетоне в присутствии 40 мкг/мл Al, Са, Со, Cu, Fe, Li, Na, K, Mn, Ni и Pb.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Для определения магния атомно-абсорбционным методом используется его резонансная линия с $\lambda = 285,2$ нм. Анализируемый раствор распыляют в пламя, в которое излучается свет лампы с полым катодом, изготовленным из металлического магния или из магния и алюминия. Атомы магния в газах пламени поглощают часть светового потока резонансной линии. Уменьшение интенсивности излучения в известных пределах пропорционально концентрации Mg в анализируемом растворе. Для выполнения анализа используют специально предназначенные для этого спектрофотометры, а также установки, собранные из

спектрофотометра СФ-4 (или монохроматора), фотоумножителя, стабилизированного выпрямителя и гальванометра.

Теория атомно-абсорбционного метода и используемая в этом методе аппаратура описаны в монографии Львова [228a].

При определении магния атомно-абсорбционным методом сила тока лампы с полым катодом составляет 4—32 *ма* (в зависимости от конкретных условий). При меньшей силе тока чувствительность определения магния выше [504, 1021, 1059, 1196], однако при этом излучение лампы не стабильное, поэтому оптимальными являются средние значения силы тока (10—15 *ма*). Для увеличения излучения резонансной линии магния предлагалось питать лампу пульсирующим током [650]. Горелку применяют щелевую.

Для определения магния атомно-абсорбционным методом применяют пламя смесей ацетилена с воздухом или закисью азота, водорода с кислородом или воздухом, пропана с воздухом, светильного газа с воздухом. В разных пламенах наблюдается различная чувствительность и по-разному влияют посторонние ионы. С повышением температуры пламени снижается чувствительность метода, но уменьшается влияние посторонних ионов. Чувствительность определения магния с разными пламенами составляет:

Пламя	Чувствительность, $\mu\text{г}/\text{мл}$ Mg/мл	Литература
Ацетилен и воздух	0,02—0,05	[538, 790a, 894]
Ацетилен и закись азота	0,1	[987]
Водород и кислород	0,03	[1067]
Водород и воздух	0,01	[146, 679]
Пропан и воздух	0,1	[1254]
Светильный газ и воздух	0,007	[894]

При применении пульсирующего тока для питания лампы с полым катодом обнаруживаемый минимум составляет 0,0014 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Mg/мл (при наблюдении в течение 20 сек.) [650].

Давление ацетилена и воздуха в пламени их смеси поддерживают в пределах 0,22—0,48 и 1,0—1,4 $\text{кг}/\text{см}^2$ соответственно, расход газа 0,65—0,7 $\text{л}/\text{мин}$ и 4—5 $\text{л}/\text{мин}$ соответственно [519, 538, 1196, 1254]. При давлении воздуха 1,4 $\text{кг}/\text{см}^2$ изменение давления ацетилена от 0,32 до 0,46 $\text{кг}/\text{см}^2$ не влияет на поглощение магния [1196]. При применении смеси ацетилена и закиси азота давление их поддерживают $\sim 0,6$ и 1,2—1,3 $\text{кг}/\text{см}^2$ соответственно, расход ацетилена 3 $\text{л}/\text{мин}$ [987]. Для пламени смеси водорода и кислорода расход их составляет 25 и 4,5 $\text{л}/\text{мин}$ [1067]. При использовании пламени смеси светильного газа и воздуха расход их 8 и 10 $\text{л}/\text{мин}$ соответственно [894]. Для пламени смеси пропана и воздуха максимальная чувствительность наблюдается при давлении пропана 0,06 $\text{кг}/\text{см}^2$ [1196, 1254]. С увеличением давления пропана

чувствительность падает. Давление воздуха поддерживают равным $0,75 \text{ кг/см}^2$.

Поглощение линии магния увеличивается с уменьшением размеров капель аэрозоля [392]; этого можно добиться распылением раствора подогретым воздухом. Подогрев камеры распыления до 80°C повышает поглощение линии магния в ~ 10 раз.

Введение спирта и ацетона в распыляемый раствор также усиливает поглощение магния [1196]. При добавлении 50% пропанола чувствительность определения магния повышается примерно в 3 раза, а 50% ацетона — приблизительно в 5 раз. Для улучшения процесса испарения к анализируемому раствору добавляют раствор 8-оксихинолина в уксусной кислоте [284].

Оптимальные пределы, когда калибровочный график зависимости поглощения от концентрации представляет собой прямую, для пламени смеси ацетилена и воздуха по разным данным составляют: 0—2 [1273], 0—7 [775], 0—9 [1196], 0—10 [519], 0—15 мкг Mg/мл [894]; с пламенем смеси пропана и воздуха — 0—20 мкг/Mg/мл [1254].

Точность атомно-абсорбционного метода выше, чем у методов пламенной фотометрии и спектрального анализа. При определении порядка 8% магния относительная ошибка метода составляет $\sim 1\%$. Атомно-абсорбционный метод — очень перспективный метод анализа. Кроме довольно высокой точности, его достоинствами являются высокая чувствительность, быстрота, простота выполнения анализа, часто не требуется предварительное отделение магния от других элементов. При определении малых количеств магния атомно-абсорбционный метод эффективнее, чем метод пламенной фотометрии, в котором наблюдается сравнительно слабое излучение и сильное самопоглощение линии магния.

Влияние посторонних ионов на определение магния. Влияние катионов и анионов на определение магния зависит от используемого пламени. Как правило, чем выше температура пламени, тем меньше мешают другие ионы — химические соединения их с магнием при высоких температурах неустойчивы. В пламени смеси ацетилена и закиси азота ($\sim 2950^\circ \text{C}$) определение магния более селективно, чем в пламени смеси ацетилена и воздуха, имеющем несколько меньшую температуру (определение с другими пламенами еще менее селективно).

При использовании пламени смеси ацетилена и закиси азота определению магния мешают лишь щелочные металлы и стронций [987, 1068]. Добавление 0,5% SrCl_2 и 0,4% комплексона III устраняет влияние щелочных металлов. Алюминий не мешает до соотношения к магнию 25 : 1 [987]. Фосфат-ион не мешает, если только не присутствует в высоких концентрациях [987, 1086, 1196]. Определению 0,4 мкг Mg/мл не мешают до 200 $\text{мкг PO}_4^{3-}/\text{мл}$ [1067]. Серная и уксусная кислоты мешают; первая в концентрации 5% уменьшает поглощение магния на 20%, вторая в той же концентрации усиливает поглощение на 20%.

В пламени смеси ацетилена и воздуха определению 0,4 *мкг* Mg/*мл* не мешают до 200 *мкг/мл* Na, K, Cu (II), Ag, Be, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Ce (IV), La, Sn (II), Sn (IV), Pb, V (V), Bi, Mo (VI), Mn, Fe (III), Co, Ni, Pd (II), NH₄⁺; 100 *мкг* Li/*мл* завьшает результат на ~ 10% [1068]. При концентрации 200 *мкг/мл* Ti (IV), Zr (IV), Al и W (IV) занижают результаты определения 0,4 *мкг* Mg/*мл* на 20, 12, 25 и 14% соответственно. Влияние этих металлов устраняется введением SrCl₂ до концентрации 0,5% или комплексона III до концентрации 0,4%. При определении 0,01—0,1% магния в чугуна с использованием пламени смеси ацетилена и воздуха в присутствии 1,5 *мг* Sr/*мл* не мешают 0,5% Ti и Zr, 1% Zn, 2% Al, V, Mn и Si, 5% Ni, Cu и Mo, 10% Cr [538]. В этом же пламени до 400—500 *мкг* Ca/*мл* не мешают определению 2 *мкг* Mg/*мл* [1196, 1273]. Большие количества кальция мешают, для подавления его влияния вводят 10-кратный избыток K₂Cr₂O₇ [284]. При 4 *мкг* Fe/*мл* определению 2 *мкг* Mg/*мл* можно еще провести с удовлетворительной точностью [286]. В пламени смеси ацетилена и воздуха никель не мешает даже в значительных количествах [505]. Введением 1,5 *мг* Sr/*мл* можно устранить влияние 100 *мкг* Ti/*мл* [745]. Большие количества ванадия (V) сильно подавляют поглощение магния [140а, 245а]. В присутствии NH₄VO₃ (4%), VOSO₄ (10%) и V₂O₅ (1%) поглощение магния уменьшается в 2 раза в пламени ацетилен — воздух и в 10 раз в пламени пропан — воздух. Добавлением соли лантана до концентрации 15 *мг/мл* можно устранить влияние указанных количеств ванадия (V).

Определению 0,4 *мкг* Mg/*мл* в пламени смеси ацетилена и воздуха не мешают до 200 *мкг/мл* F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, HCO₃⁻, HAsO₄²⁻, B₄O₇²⁻, SbO₃³⁻, TeO₃²⁻; уменьшают поглощение магния ионы SiO₃²⁻, SeO₃²⁻, CO₃²⁻. Влияние мешающих анионов устраняется введением 0,5% SrCl₂ [1068].

В пламени смеси водорода и кислорода определению 1 *мкг* Mg/*мл* не мешают 108 *мкг/мл* Cs, Ag, Cu (II), Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Ce (IV), Sn (IV), Pb, Th, Sb (V), Bi, Mn (II), Co, Ni, Pd (II), La. Металлы Li, Na, K, Rb, Cr (III), Fe (III), Sn (II), Be, Zr и Ti занижают результаты. 0,2% SrCl₂ устраняют влияние всех этих элементов, кроме Fe (III), Cr (III) и Ti. Комплексон III в концентрации 0,4% устраняет влияние Fe (III) и Cr (III). При использовании стронция и комплексона III не устраняется влияние V (V) и Ti [1067]. Не мешают при концентрации 100 *мкг/мл* MoO₄²⁻, C₂O₄²⁻, цитраты, тартраты, лактаты. Мешают (уменьшают поглощение) F⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, SeO₃²⁻, TeO₃²⁻, WO₄²⁻, B₄O₇²⁻, SiO₃²⁻, CO₃²⁻, HAsO₄²⁻, VO₃⁻. Введением SrCl₂, изопропанола или комплексона III можно устранить помехи многих из этих анионов. Определению 1 *мкг* Mg/*мл* не мешают до 100 *мкг/мл* следующих анионов: в присутствии 0,2% SrCl₂ — J⁻, Br⁻, SO₄²⁻,

SO_3^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CO_3^{2-} , HAsO_4^{2-} ; с 2% изопропанола — F^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$; в присутствии комплексона III ($\sim 0,4\%$) — Br^- , I^- , TeO_3^{2-} . Для определения магния можно применить следующую методику [1067].

К раствору магния прибавляют 10 мл 2%-ного раствора SrCl_2 , 10 мл 4%-ного раствора комплексона III и разбавляют водой до 100 мл. Концентрация магния в этом растворе должна быть 3 мг/мл. Раствор распыляют в пламя смеси кислорода и водорода (расход их составляет 4,5 и 25 л/мин соответственно) и измеряют поглощение. Ток лампы полого катода из магния 6 ма. Содержание магния находят по калибровочному графику, составленному в аналогичных условиях для 0—3 мг Mg/мл [1067].

При использовании пламен смесей пропана и воздуха [140, 823, 1196], светильного газа и воздуха [894] влияние посторонних ионов больше, чем с указанными выше пламенами. Фосфат-ион с этими пламенами сильно мешает определению магния. В пламени смеси пропана и воздуха при содержании 10 мг Mg/мл поглощение в присутствии 200 мг/мл Pb, Cu, Mn, Ni уменьшается на 7—40% (рис. 23) [1254].

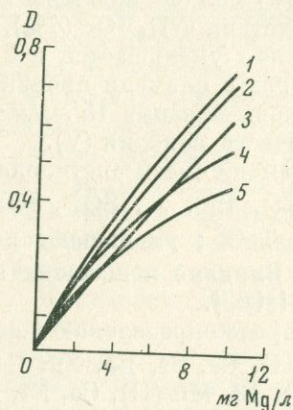


Рис. 23. Влияние различных металлов на поглощение линии магния $\lambda = 285,2$ нм при его определении атомно-абсорбционным методом в пламени смеси пропана и воздуха

1 — чистый магний; 2 — Mg + 0,2 г Pb/л; 3 — Mg + 0,2 г Cu/л; 4 — Mg + 0,2 г Ni/л; 5 — Mg + 0,2 г Mn/л

Из посторонних ионов при определении магния атомно-абсорбционным методом наиболее сильно уменьшают поглощение магния Al^{3+} , SiO_3^{2-} и PO_4^{3-} . Алюминий уменьшает поглощение потому, что образует соединения с магнием типа смешанных оксидов. Влияние алюминия можно уменьшить использованием высокотемпературного пламени и полностью устранить введением соли стронция [480, 519, 538, 592, 647, 648, 680, 745, 823, 894, 987, 1273], соли стронция и лимонной кислоты [749], соли кальция [393, 894, 895, 1196], 8-оксихинолина [1094, 1095, 1198, 1254], смеси 8-оксихинолина и соли кальция [1093], соли лантана [272, 983, 1000]. Подавление влияния алюминия солями Sr, Ca и 8-оксихинолином объясняется образованием с алюминием более прочных сое-

динений, чем с магнием. Никель в высоких концентрациях устраняет влияние небольших количеств алюминия; так, определению 0,26 *мкг* Mg/*мл* в присутствии 500 *мкг* Ni/*мл* не мешает 1 *мкг* Al/*мл*. Попытки использовать маскирующие агенты для устранения влияния алюминия оказались безуспешными [504]. Влияние алюминия наиболее успешно можно устранить с помощью соли стронция (см. выше). При этом необходимо учесть, что добавление соли стронция в высоких концентрациях изменяет вязкость раствора и поглощение его; поэтому и в стандартные растворы при получении результатов для составления калибровочного графика надо вводить такие же количества стронция. Изменения концентрации Sr на $\pm 25\%$ заметно не влияют на оптическую плотность [538].

Введением 100 *мкг* Ca/*мл*, 5 *мл* 10%-ного раствора 8-оксихинолина в метаноле можно устранить влияние 1 *мг* Al/*мл* [1093]. По другим данным, в присутствии 20 *мкг* Ca/*мл* определению 2,5—7,5 *мкг* Mg/*мл* не мешает до 40 *мкг* Al/*мл* [894], а добавлением 2,5-кратных количеств кальция в виде CaCl₂ (по отношению к алюминию) можно устранить помехи последнего при его соотношении к магнию как 1000 : 1 [895]. При использовании 8-оксихинолина для подавления влияния алюминия вводят 10 *мл* 10%-ного раствора 8-оксихинолина в метаноле и 30 *мл* ацетона на 100 *мл* анализируемого раствора [1198]. По другому варианту используют 25 *мл* 20%-ного раствора 8-оксихинолина [1254]. Оптимальная концентрация лантана для устранения влияния алюминия (а также Zn, Cd, In) составляет 1,7 *мг*/*мл* [272]. Из веществ, предложенных для устранения влияния алюминия, 8-оксихинолин менее всего пригоден, так как его применение связано с расходом значительных количеств довольно дефицитных реагентов и органических растворителей, кроме того, он влияет на поглощение магния.

Кремний резко уменьшает поглощение магния, поэтому в его присутствии вводят соли кальция [286, 648, 1196], стронция [393, 823, 1068, 1286] или лантана [272]. Уже 0,1 *мкг* Ca/*мл* сильно снижают влияние кремния. При анализе некоторых материалов, содержащих кальций, например, цементов, влияние кремния не проявляется из-за подавления его кальцием [1196]. Стронций вводят в виде SrCl₂ до концентрации 0,5% [1068], лантан — до концентрации 1,7 *мг*/*мл* [272]. Если в анализируемом растворе одновременно присутствуют большие количества алюминия (например 20 вес. ч. алюминия на 1 вес. ч. кремния), то влияние кремния полностью исчезает [895]. Определению 25 *мкг* Mg в присутствии 0,5 г U не мешают 100 *мкг* Si [804]. В присутствии больших количеств никеля небольшие количества кремния не мешают определению магния. Так, при определении 0,26 *мкг* Mg/*мл* в присутствии 500 *мкг* Ni/*мл* не мешает до 0,7 *мкг* Si/*мл*; большие количества его мешают и в присутствии никеля [504].

Влияние фосфат-ионов можно подавить введением солей стронция (1—3 *мг*/*мл*) [592, 648, 823, 909, 914, 1067, 1286], кальция [140, 392], лантана [272, 648].

Из кислот HCl , H_2SO_4 , HClO_4 и H_3PO_4 уменьшают, а HNO_3 увеличивает поглощение магния [648, 708, 773, 804, 894, 1196]. До 400 мкг/мл HCO_3^- не влияет на определение 4—20 мкгMg/мл [648]. Растворы 0,06; 0,12; 0,30; 0,60 и 3,0N по HCl показывают 94—96; 92—95; 90—94; 89—92 и 82—85% соответственно от поглощения для раствора, не содержащего свободной кислоты. Все же HCl влияет не сильно, прибавление 10 мл HCl (уд. вес 1,17) в объеме раствора 100 мл уменьшает поглощение лишь на 5—8%. В пламени смеси ацетилена и воздуха не мешает 0,1 мг SO_4^{2-} мл . Влияние кислот объясняется изменением вязкости и капиллярных свойств распыляемого раствора [894]. Концентрация кислоты должна быть одинаковой как в анализируемых, так и в стандартных растворах. Концентрация свободной HCl может быть до 0,5—0,6 N [286, 895]. Изменение концентрации HCl на $\pm 25\%$ заметно не влияет на поглощение [538]. В присутствии 8-оксихинолина устраняется влияние H_2SO_4 и HNO_3 [1254].

Уксусная кислота, комплексон III и 8-оксихинолин повышают поглощение магния [773, 1070, 1196].

Ввиду трудности устранения влияния многих элементов при анализе материалов сложного состава предложено предварительно выделять магний: экстрагировать в виде оксихинолината или оксихинальдината [939, 1192] или соосаждать его совместно с фосфатом стронция (добавляют 40 мг Sr) [244]. В последнем случае осадок после отделения центрифугированием растворяют в кислоте и фотометрируют.

Атомно-абсорбционный метод использован для определения магния в чугунах [286, 519, 538], в сталях [1202], в алюминиевых [895] и цинковых [244, 271] сплавах, в металлическом уране [393, 804], в высокочистых металлах — Cu, Zn, Cd, In, Pb, Ni, Pd [272], в железной руде [480], в шлаках [519, 894], сварочных флюсах [284], цементе, известняке и магнезите [894], в силикатных материалах [271, 749, 775, 889, 897, 1093, 1095, 1237], стекле [342], угле [983, 1000, 1198], в почве [281а, 592, 648, 894, 909, 983, 1000, 1286], в биологических материалах [281а, 438а, 823, 857, 903, 1286], воде [265, 592, 708, 894], в рассолах для электролиза [211а], в растворах уксусной кислоты [1068], солях алюминия [939], тальке [293а], в лигносульфонатах [555].

МЕТОД АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Определение магния методом атомно-флуоресцентной спектроскопии является одним из самых чувствительных; метод примерно в 20 раз чувствительнее, чем атомно-абсорбционный. В качестве линейчатого источника при определении магния используется лампа с полым магниевым катодом. Магний определяют по его линии с $\lambda = 285,2 \text{ нм}$. Используется пламя смесей пропана и воздуха, ацетилена и воздуха, ацетилена и закиси азота, водорода и воздуха

[1075, 1263]. Пламена смесей водорода и воздуха, пропана и воздуха дают наибольшую чувствительность, 0,004 и 0,01 мкгMg/мл соответственно. С пламенами смесей пропана и воздуха, ацетилен и воздуха прямолинейный калибровочный график получается при 0,01—5 мкгMg/мл , при больших количествах магния флуоресценция уменьшается. С пламенем смеси ацетилена и закиси азота прямолинейный график получается при 0,5—100 мкгMg/мл , при содержании $> 200 \text{ мкгMg/мл}$ флуоресценция убывает. В пламени смеси C_2H_2 и N_2O меньше 0,5 мкгMg/мл определять не удается из-за высокого фона пламени при 285,2 нм.

Помехи, вызываемые рассеиванием возбуждающего излучения частицами неиспарившихся солей, устраняют добавлением органических растворителей [1075].

При использовании смеси водорода и воздуха изменение рН от 0 до 9 не влияет на интенсивность флуоресценции. При больших рН флуоресценция сильно подавляется. В этом пламени не мешает HCl (до 1 M), а также при содержании до 1 мг/мл HClO_4 , Cu (II), La . Мешают Al , Ba , Ca , Co , Ce (III), Fe (III), K , Na , Li , Mn , Pb , Zn , NO_3^- , SO_4^{2-} , J^- , F^- , S^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , цитраты и оксалаты. Влияние их устраняют введением 0,1% Sr , 0,8% комплексона III или La . При введении 0,1% Sr указанные выше металлы не мешают до концентрации 400 мг/л , а при введении 0,3% Sr — до 800 мг/л .

В пламенах смесей пропана и воздуха, C_2H_2 и воздуха Al , Mo и Ti уменьшают интенсивность флуоресценции, притом помехи заметнее в более холодном пламени пропана и воздуха, чем в пламени C_2H_2 и воздуха. Все перечисленные металлы мешают до определенного содержания (например, Al , Mo и Ti в пламени смеси пропана и воздуха до 0,8; 2 и 0,8 мг/л соответственно, а в пламени смеси C_2H_2 и воздуха — 0,8, 0,8 и 0,5 мг/л соответственно), выше которого интенсивность флуоресценции уже не меняется.

При содержании 1 мгAl/л в пламени смеси пропана и воздуха чувствительность определения магния снижается в 4 раза, а в пламени смеси C_2H_2 и воздуха — в 2 раза. Даже в этом случае атомно-флуоресцентное определение магния более чувствительное, чем атомно-абсорбционный метод. Железо не мешает определению магния в пламени смеси C_2H_2 и воздуха, а в пламени пропана и воздуха заметно мешает. При содержании $> 1,5 \text{ мг/л}$ влияние железа остается постоянным. Ca , Sr , Cu , La , Mn , Na и Zn в обоих пламенах не мешает до концентрации 1 мкг/мл . Ни один из указанных выше элементов в этой концентрации не влияет на определение магния в пламени C_2H_2 и N_2O . Таким образом, хотя метод определения магния в пламени смесей пропана и воздуха или ацетилена и воздуха более чувствителен, чем в пламени C_2H_2 и N_2O , в последнем случае меньше сказывается влияние посторонних элементов.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД

Рентгеноспектральное определение магния выполняется главным образом по вторичным рентгеновским спектрам (флуоресцентный метод). Для рентгеновского флуоресцентного определения используется K -излучение магния. Интенсивность линии магния K_{α} измеряют на флуоресцентных спектрометрах. На трубку с вольфрамовым антикатодом подают напряжение 40—50 кВ, сила тока 20—40 мА. В качестве кристаллов анализаторов для разложения лучей в спектр используются кристаллы фосфата аммония. Детектор для измерения интенсивности спектральных линий представляет собой газопоточный пропорциональный счетчик с амплитудным анализатором.

Рентгеноспектральный метод использован при определении магния в горных породах и почвах [396], в глинах [153], в морской воде [975].

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ

Описан кинетический метод определения магния, основанный на осаждении его в виде труднорастворимого соединения с бриллиантовым желтым [453]. Метод может иметь ограниченное практическое применение, так как определению магния мешают даже щелочные металлы, кроме того мешают Ba, Zn, Co, Ni и Mn. Предложено автоматическое рефрактометрическое определение магния в карналлитовых остаточных щелоках [1120]. Показана возможность одновременного рефрактометрического определения Mg и Ca в одном растворе [949]. Об определении Mg (ОН)₂ в смеси с MgO методом инфракрасной спектроскопии см. в [15].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ В МИНЕРАЛАХ, РУДАХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ КОНЦЕНТРАТАХ

Определение в рудах и концентратах

Ниже приводится краткая характеристика анализируемых объектов.

Объект	Основные компоненты	Примеси	Содержание MgO, %
Железные руды, концентраты, агломераты	Оксиды Fe, Si, Al, Ca	Mn, Ti	≤ 5
Хромовые руды, концентраты	Оксиды Cr, Fe, Si	CaO	≤ 25
Марганцевые руды	Mn, Si	Al, Fe, Ca, Ti	≤ 0,8
Титаномагнетитовые руды	Оксиды Fe,	Оксиды Ca, Cr, Mn	≤ 5
Медные концентраты	Ti, Si, Al		≤ 16
Оловянные концентраты			≤ 1
Свинцовые концентраты			≤ 0,70

Методы разложения. Железную руду спекают в платиновом тигле с 3-кратным количеством смеси Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и KNO_3 (10 : 4 : 1) при 800°C в течение 15—20 мин. Спек растворяют в HCl (уд. вес. 1,19), выделяют кремнекислоту при помощи желатина, отфильтровывают осадок и промывают его HCl (1 : 1) [37]. Агломерат спекают с Na_2CO_3 , спек выщелачивают в HCl (1 : 1) [287]. Для разложения железных руд, концентратов и агломератов ГОСТ 12744—67 предусматривает довольно простой и удобный способ — нагревание пробы с HCl (уд. вес. 1,19) с добавлением NH_4F . Марганцевую руду растворяют в HCl (уд. вес. 1,19), раствор окисляют при помощи HNO_3 , упаривают и отфильтровывают нерастворимый остаток [337]. Хромовые руды разлагают обработкой концентрированными HClO_4 и H_2SO_4 . Кремнекислоту отфильтровывают, фильтрат выпаривают в платиновом тигле до

суха, остаток сплавляют со смесью Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3 : 2), плав растворяют в HCl и раствор присоединяют к основному фильтрату [1159]. По ГОСТ 15848.11—70 хромовые руды и концентраты разлагают смесью HNO_3 и HClO_4 , основную массу хрома отгоняют в виде хлористого хрома.

Руды тяжелых металлов, концентраты Zn , Cu и Pb разлагают при помощи HCl (уд. вес 1,19). Затем раствор обрабатывают HNO_3 для предотвращения выделения элементарной серы. Если выделяется сера, то вводят 1—2 мл концентрированной HBr и нагревают для разложения серы. Раствор выпаривают дважды с HCl (уд. вес 1,19), остаток растворяют в кипящей HCl (1 : 1). Нерастворимый остаток отфильтровывают, озоляют в платиновой чашке, золу обрабатывают смесью HF и H_2SO_4 , раствор выпаривают досуха, остаток сплавляют с KNaCO_3 , плав растворяют в HCl (1 : 1) и раствор присоединяют к основному фильтрату [352, 815, 878]. По ГОСТ медные концентраты разлагают по аналогичной методике, но без применения HBr .

Методы отделения. При определении магния в рудах и концентратах применяются следующие методы отделения мешающих сопутствующих элементов: осаждение уротропином, смесью уротропина и диэтилдитиокарбамината натрия, смесью уротропина и Na_2S , смесью нитрозофенилгидроксиламина и диэтилдитиокарбамината натрия, двукратное осаждение аммиаком в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Гравиметрические методы определения магния. Для определения магния в железных рудах, концентратах и агломератах по ГОСТ предусмотрен гравиметрический фосфатный метод. Однако из-за длительности и трудоемкости определения этот метод можно рекомендовать лишь для арбитражных анализов, а для массовых анализов лучше применять комплексонометрический метод.

Комплексонометрические методы. Для определения магния в агломератах можно применять следующий ускоренный метод, позволяющий провести анализ за 20—25 мин. с абсолютной ошибкой 0,20%.

0,1 г пробы спекают с 0,2 г соды, плав выщелачивают в 5 мл HCl (1:1), прибавляют 2—4 капли 12%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и кипятят 1—2 мин. Переводят жидкость в стакан и разбавляют водой до 150 мл. При непрерывном перемешивании добавляют 2 мл раствора триэтанолamina (1:3) и 2 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Вводят по каплям 20%-ный раствор NaOH до полного обесцвечивания раствора и 10 мл избытка. Вводят индикатор кислотный хром темно-синий и титруют кальций раствором комплексона III до перехода окраски из малиновой в синюю. Прибавляют HCl (1:1) до изменения окраски раствора в ярко-синюю, вводят кислотный хром темно-синий и титруют магний раствором комплексона III до перехода окраски в синюю. Титр раствора комплексона III по MgO и CaO устанавливают по стандартному образцу агломерата [287].

Для определения магния в марганцевых рудах рекомендуют такой метод [337].

0,2 г руды, просушенной при 160°C в течение 5 мин., растворяют при нагревании в 20 мл HCl (уд. вес 1,19). Раствор окисляют 1 мл HNO_3 (уд.

вес 1,4), упаривают до 1—2 мл, разбавляют водой до 40 мл и нагревают до кипения. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 5—6 раз горячей 0,5%-ной HCl. К фильтрату прибавляют 20 мл 20% ного раствора NH₄Cl и по каплям аммиак до появления осадка гидроокисей. Осадок растворяют в 2—3 каплях HCl (1:1), раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, прибавляют 25 мл 30%-ного раствора уротропина и выдерживают при 80° С 10 мин. После охлаждения приливают (при энергичном перемешивании) в несколько приемов 75 мл 10%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, разбавляют водой до метки и выдерживают в течение часа. После этого отфильтровывают ~ 250 мл раствора в сухую колбу через два слоя фильтра с синей лентой. Первые порции фильтрата отбрасывают, из следующих отбирают по 100 мл для титрования Ca и суммы Mg и Ca. Титрование проводят на фотоэлектрическом титриметре.

При определении Ca к аликвотной части прибавляют 20 мл 20% ного раствора KOH, 10 капель кислотного хром темно-синего (0,5 г индикатора, 2 г NH₄Cl и 10 мл NH₄OH, уд. вес 0,9, разбавляют водой до 100 мл). стакан ставят в гнездо титриметра и титруют 0,04 M раствором комплексона III до полной остановки стрелки микроамперметра. Во второй стакан прибавляют 30 мл буферного раствора с pH 9—10 и титруют сумму Mg и Ca на титриметре с индикатором кислотным хром темно-синим. Содержание магния находят по разности. Абсолютная ошибка метода $\pm 0,05\%$ при содержании MgO < 1% и $\pm 0,1\%$ при > 1% MgO.

По ГОСТ 15848.11—70 магний в хромовых рудах и концентратах определяют комплексонометрическим методом после удаления основной массы хрома в виде хлористого хромилла и отделения Fe, Al, Ti и оставшихся количеств хрома осаждением уротропином. В одной аликвотной части раствора титруют сумму Mg и Ca раствором комплексона III с эриохром черным Т, в другой части — кальций с индикатором мурексидом.

Для массовых анализов хромовой руды лучше применять описанный ниже метод, в котором нет довольно продолжительной операции отгонки хрома. Для титрования кальция применяют индикатор флуорексон, дающий более четкое изменение окраски раствора в эквивалентной точке, чем мурексид.

К 0,5 г руды прибавляют 15 мл концентрированной HClO₄, 15 мл H₂SO₄ (уд. вес 1,84) и выпаривают до появления паров SO₃. Остаток разбавляют водой и кипятят. Нерастворимый остаток (SiO₂) отфильтровывают, выпаривают с HF досуха, сухой остаток сплавляют со смесью Na₂CO₃ и Na₂B₄O₇ (3:2), плав растворяют в разбавленной HCl и раствор присоединяют к основному фильтрату. Раствор нейтрализуют при помощи NaOH до появления мути, которую растворяют в разбавленной HCl. Раствор нагревают до 80° С, для осаждения гидроокисей Fe, Al и Cr добавляют 15—20 мл 30%-ного раствора уротропина и выдерживают 10—15 мин. при 80° С. После охлаждения разбавляют до 500 мл и фильтруют. В 100 мл фильтрата определяют сумму Mg и Ca титрованием 0,02 M раствором комплексона III с эриохром черным Т. В других 100 мл титруют Ca комплексом III с флуорексоном. Содержание магния находят по разности.

Относительная ошибка метода составляет 1%.

Для определения магния в медных концентратах ГОСТ 15934.7—70 предусматривает комплексонометрический метод после отделения мешающих элементов осаждением уротропином и диэтилдитиокарбаминатом и маскирования оставшихся в растворе следов тяжелых металлов цианидами. В качестве индикаторов

применяют метилтимоловый синий (для суммы Mg и Ca) и смесь флуорексона и тимолфталейна (для Ca). Аналогичный метод использован для определения магния в цинковых и свинцовых концентратах [352].

1—2 г образца разлагают нагреванием с HCl (уд. вес 1,19) и HNO₃ (уд. вес 1,4). Раствор выпаривают досуха, к остатку прибавляют 50—60 мл воды и нагревают до кипения. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр средней плотности. Фильтр с остатком озолотью, золу обрабатывают 10 мл концентрированной HF и 1 мл H₂SO₄ и раствор выпаривают досуха. Остаток сплавляют с 5—6 г NaKCO₃, плав растворяют в HCl (1:1), полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

Нейтрализуют фильтрат раствором NaOH, нагревают до 60—70° С, прибавляют 15—20 мл 30%-ного раствора уротропина и выдерживают на водяной бане 20 мин. Вводят 20—40 мл 10%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и помещают на 20—30 мин. в теплую воду. По охлаждению разбавляют в мерной колбе до метки и отфильтровывают осадок. Для определения кальция к алиquotной части раствора прибавляют 5 мл 25%-ного раствора триэаноламина, 20%-ный раствор КОН до pH 13, вводят 0,2—0,3 г KCN и титруют раствором комплексона III со смесью флуорексона и тимолфталейна (0,2 г и 0,12 г смешивают и растирают в ступке с 20 г KNO₃) до перехода желто-зеленой окраски в красную. В другой алиquotной части раствора определяют сумму Mg и Ca. Для этого прибавляют к ней 5 мл 25%-ного раствора триэаноламина, 20 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, вводят 0,2—0,3 г KCN и титруют раствором комплексона III в присутствии метилтимолового синего до перехода синей окраски в светло-серую.

При содержании 0,13—0,70% MgO абсолютная ошибка метода 0,01—0,05%.

Магний в оловянных концентратах по ГОСТ 13174—67 определяют комплексонометрическим методом после осаждения мешающих элементов смесью уротропина и Na₂S. Сумму Mg и Ca титруют с индикатором крезолфталексоном, а кальций — с индикатором кислотным хром темно-синим.

О комплексонометрическом определении магния в рудах тяжелых металлов после удаления мешающих элементов нитрозофенилгидроксиламином и диэтилдитиокарбаминатом натрия см. в [815].

Фотометрические методы. Для определения магния в железных рудах можно использовать фотометрический метод с фенозо после осаждения мешающих элементов в виде диэтилдитиокарбаминатов или гидроокисей [37].

При определении по первому варианту раствор образца (о разложении см. выше) нейтрализуют аммиаком до выделения Fe(OH)₃, которую растворяют в HCl (1:1), прибавляя ее по каплям до слабокислой реакции по бумажке конго красный. Прибавляют 40 мл 5%-ного свежеприготовленного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и энергично перемешивают. Переносят раствор с осадком в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Фильтруют через сухой фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают, из следующих порций отбирают 50 мл (при < 1% Mg), 25 мл (при 1—2,5% Mg), 10 мл (при 2,5—3,5% Mg) или 5 мл (при содержании > 3,5% Mg) в мерную колбу емкостью 100 мл. Разбавляют водой до 50 мл, прибавляют 5 мл 0,2%-ного раствора поливинилового спирта, 10 мл 0,005%-ного раствора фенозо в 2 N NaOH и 15 мл 20%-ного раствора NaOH. Объем раствора доводят до метки водой, перемешивают и измеряют

оптическую плотность при 570—600 нм (желтый светофильтр) в кювете с $l = 5 \text{ см}$ по отношению к раствору холостой пробы.

При содержании 1% магния относительная ошибка $\sim 2\%$.

О фотометрическом определении магния с эриохром черным Т в рудах цветной металлургии см. в [471], об определении в рудах с титановым желтым — в [1136].]

Определение в силикатных породах

Методы разложения силикатных пород. Важнейшим методом разложения силикатов служит обработка их смесью HF и H_2SO_4 в платиновой чашке. При более точных определениях остаток после такой обработки сплавляют с небольшим количеством Na_2CO_3 или KH_2SO_4 , плав выщелачивают кислотой и раствор присоединяют к основному фильтрату. Силикаты разлагают также в смеси HF, H_2SO_4 и HNO_3 в тефлоновой посуде [1136]. Эти способы разложения нельзя применять к силикатам, содержащим большие количества кальция. Их разлагают смесью HF и HClO_4 [787]. Силикаты можно сплавлять с Na_2CO_3 или Na_2SiO_3 в платиновых тиглях и выщелачивать плав в кислоте. Силикаты сплавляют также с KOH в серебряных чашках и выщелачивают плав в HCl [529]. Цемент растворяют в 4N или концентрированной HCl или сплавляют с Na_2CO_3 [760a]. Стекло разлагают смесью HF и H_2SO_4 [543, 710] или HF или HClO_4 [729].

Комплексонометрические методы определения магния. Из комплексонометрических методов наибольшего внимания заслуживают те, которые позволяют определять магний без предварительного отделения мешающих элементов. Залесский и др. [1295—1297] при определении магния в гранитах, сланцах, шпатах, цементах и в других природных и искусственных силикатах маскируют Al, Fe и Ti триэтанололамином и винной кислотой.

1 г измельченного и высушенного при 110°C образца силиката нагревают в платиновой чашке с 40%-ной HF и H_2SO_4 (уд. вес 1,84) на песчаной бане при 240°C . Обработку при помощи HF повторяют 3 раза. Сухой остаток растворяют в 10 мл HCl (уд. вес 1,19) с добавлением небольшого количества воды. Нагревают до полного растворения и разбавляют в мерной колбе до 250 мл. Для определения суммы Mg и Ca отбирают аликвотную часть, содержащую не меньше 1 мг MgO, разбавляют водой до 50 мл, прибавляют 20 мл триэтанололамина (1 : 1), перемешивают, вводят аммиачный буферный раствор с pH 10, затем 0,1 г индикатора — смеси метилтимолового синего с NH_4Cl (1 : 1000) и титруют 0,05 M раствором комплексона III до перехода синей окраски в фиолетовую (в присутствии Al, Fe и Ti) или темно-серую (в отсутствие их). Другую аликвотную часть для определения Ca разбавляют водой до 50 мл, прибавляют 10 мл 20%-ного раствора винной кислоты, 15 мл глицерина (1 : 1), 15 мл 4 N раствора KOH, 10 мг смеси флуорексона с NaCl (1 : 1000) и титруют 0,01 или 0,05 M раствором комплексона III до устойчивой розовой окраски и исчезновения флуоресценции. Содержание магния находят по разности.

О комплексонометрическом определении магния в силикатах с использованием триэтанололамина в качестве маскирующего вещества см. также в [281, 710, 731, 900].

По ГОСТ 9552—67 магний в глиноземистых и гипсоглиноземистых цементах определяют комплексонометрическим методом после осаждения полуторных окислов уротропином. В фильтрате сначала титруют кальций с мурексидом. Затем вводят соляную кислоту, нагревают до разрушения мурексида и титруют магний с кислотным хром темно-синим. О комплексонометрическом определении магния после отделения полуторных окислов уротропином см. также в [326].

Удобен метод комплексонометрического определения магния в присутствии кальция, после маскирования его этиленгликоль-бис-(β -аминоэтиловый эфир) — N, N, N', N'-тетрауксусной кислотой [529]; к сожалению, реагент мало доступен. О последовательном комплексонометрическом титровании Fe и Mg с помощью ДЦТА см. в [1052, 1054]. О микрометоде определения магния в горных породах и минералах см. в [409], определение магния в стеатите описано в [585].

Фотометрические методы. Магний в силикатных породах можно определять фотометрическими методами с титановым желтым [1136], с магоном [489] и 8-оксихинолином [729].

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии и пламенной фотометрии. Магний в силикатах можно определять атомно-абсорбционным методом [894, 987, 1095, 1196]. Для определения магния в цементе используют следующий метод [1196].

0,5 г образца растворяют в 20 мл 4 N HCl, раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5 мл 4 N HCl, фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл, промывают небольшим количеством горячей воды, охлаждают и разбавляют водой до метки. Раствор распыляют в пламя смеси ацетилена и воздуха (давление 0,32—0,46 и 1,4 кг/см² соответственно) и измеряют поглощение при 285,2 нм. Содержание магния находят с помощью калибровочного графика или методом добавок. Применяют спектрофотометр с атомно-абсорбционной приставкой. Горелка водоохлаждаемая, источник света — полый магниевый-алюминиевый катод, ток лампы 30—50 ма, ширина щели 0,03 мм.

При содержании 1% магния относительная ошибка метода составляет < 3%.

Содержание магния в портландцементе и цементных растворах можно определять методом пламенной фотометрии [625] с относительной ошибкой 0,5—11% при содержании его 2—5%.

Определение в карбонатных породах

Методы разложения. Карбонатные породы (известняк, магнезит, доломит) обычно разлагают обработкой HCl (уд. вес. 1,19, 1 : 1, 1 : 2 или 1 : 3). Когда образец неполностью растворяется в кислоте и хотят проанализировать нерастворимый остаток, то фильтр с остатком озоляют в платиновом тигле, обрабатывают смесью HF и H₂SO₄, смесью HF и HClO₄ или же сплавляют с K₂S₂O₇ или с Na₂CO₃, плав выщелачивают в HCl (1 : 1), раствор присоединяют к основному фильтрату. Карбонаты можно разлагать также смесью HF и H₂SO₄.

Комплексонометрические методы. Широко применяется метод титрования магния комплексом III после осаждения полуторных окислов аммиаком. Карбонатные породы содержат сравнительно небольшие количества Fe, Al, Cr и Mn, поэтому заметной ошибки из-за соосаждения магния осадком гидроокисей не наблюдается.

1 г образца растворяют в смеси 20 мл HCl (уд. вес 1,19) и 50 мл воды. Отфильтровывают кремнекислоту, фильтрат нейтрализуют аммиаком (1:1) по метиловому красному до выделения осадка гидроокисей Al и Fe, прибавляют 10 мл бромной воды, 1—2 мл NH₄OH (1:2) для осаждения марганца и кипятят 5 мин. Осадок отфильтровывают и фильтрат разбавляют до 1 л. Для определения суммы Mg и Ca отбирают 25—50 мл раствора, разбавляют до 100 мл, прибавляют 4%-ный раствор NaOH до pH 10, вводят 4—5 капель 0,2%-ного раствора эриохром черного Т и титруют 0,01 M раствором комплексона III. Для определения магния в оттитрованный раствор прибавляют 2—3 капли бромной воды для обесцвечивания индикатора, 0,1 г NH₄OH·HCl, 20%-ный раствор NaOH до pH 12—13, вводят 0,2 г индикатора калреда (смесь с K₂SO₄ в отношении 1:100) и титруют освободившийся комплексон III раствором соли Ca до изменения окраски раствора из синей в красную.

Метод применим к известнякам и доломитам, содержащим 36—96% CaO и 1—18% MgO [65].

Вместо предлагаемого в этом методе калреда для титрования кальция можно применить и другие индикаторы: кислотный хром темно-синий, флуорексон и др.

Определение магния можно проводить без отделения мешающих элементов, маскируя их с помощью триэтанолamina и цианидов [1240] или (когда в анализируемых растворах отсутствуют тяжелые металлы) с помощью одного триэтанолamina без цианидов [99, 1034].

О комплексонометрическом определении магния в карбонатных породах см. также в [10, 3156, 369, 550a, 553, 668, 761, 921, 980, 1137, 1187].

Фотометрические методы. Для определения магния в известняках можно использовать фотометрические методы с магоном [929], титановым желтым [125] и бриллиантовым желтым [452, 503].

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии и пламенной фотометрии. Магний в известняках можно определять атомно-абсорбционным методом [1746, 581, 894, 1095].

0,1 г известняка дважды обрабатывают 10 мл HCl (уд. вес 1,19) на песчаной бане, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 мл HCl, разбавляют в мерной колбе до 200 мл, отфильтровывают осадок и используют 50 мл раствора для определения магния. Приготовленный раствор расплюгивают в пламя смеси ацетилена и воздуха. Скорость ацетилена 0,7 л/мин, воздуха 4,1 л/мин. Используют спектрофотометр, ширина щели 0,30 мм, измеряют поглощение линии магния 285,2 нм. Источник света — лампа с полым катодом из магния, сила тока 12 ма.

При содержании 0,3—1,75% магния абсолютная ошибка метода 0,01—0,02%, при ~40% магния ~0,2% [894].

Об определении магния в известняках и доломитах методом пламенной фотометрии см. в [581].

Определение в шлаках

Методы разложения. Доменные шлаки разлагают при нагревании в HCl (уд. вес 1,19) или HCl (1 : 1); кремнекислоту отделяют обычным способом. Томасовские шлаки растворяют в HCl (1 : 1) или HNO_3 (1 : 1). Мартеновские шлаки растворяют в HCl (уд. вес. 1,19) или в смеси HCl и HNO_3 . Нерастворимые в кислотах шлаки спекают с Na_2CO_3 при 1000—1100° С. Титановые шлаки сплавляют с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или со смесью Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Ферромарганцевые шлаки разлагают с помощью HNO_3 (уд. вес 1,4).

Комплексонометрические методы. Широко применяется титрование после осаждения полоторных окислов аммиаком и марганца в виде MnO_2 [34, 182, 583].

0,1—0,5 г шлака растворяют в 25 мл HCl (уд. вес 1,19), прибавляют 1,5—2 г NH_4Cl и NH_4OH до выделения осадка гидроокисей. Вводят 10 мл 15%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, фильтруют, кипятят фильтрат 10—15 мин. для разрушения избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и после охлаждения разбавляют в мерной колбе до 250 мл. К 50 мл полученного раствора прибавляют 30 мл воды, 5 капель 0,2%-ного раствора индигокармина в 25%-ном этаноле и 20%-ный раствор NaOH или KOH до появления желтой окраски (рН 14). Затем вводят 0,1—0,15 г смеси мурексида с NaCl (1 : 100) и титруют кальций 0,05 М раствором комплексона III. Для определения суммы Mg и Ca к 50 мл раствора прибавляют 30 мл аммиачного буферного раствора с рН 10, вводят 0,1—0,15 г смеси кислотного хром темно-синего с NaCl (1 : 100) и титруют раствором комплексона III до изменения вино-красной окраски в синевато-сиреневую [162]. |

Комплексонометрическое определение магния в томасовских шлаках можно проводить без отделения мешающих элементов путем маскирования их смесью триэтанолamina и KCN (при титровании суммы Mg и Ca) и триэтанолaminом (при титровании Ca) [114]. Определение магния в шлаках с использованием триэтанолamina для маскирования мешающих элементов описано также в работе [56].

При определении магния в мартеновских шлаках с высоким содержанием фосфора мешающие элементы (Fe , Al , Mn и V) осаждают в виде оксихинолинатов при рН 6,2 [214]. При определении магния в ферромарганцевых шлаках марганец осаждают в виде MnO_2 добавлением KClO_3 к кипящему азотнокислому раствору шлака. В фильтрате маскируют Fe , Al , Ti и следы Mn триэтанолaminом и в различных аликвотных частях титруют сумму Mg и Ca с тимолфталексоном и Ca с флуорексоном [974]. Описан комплексонометрический метод определения магния в вагранковых шлаках после отделения мешающих элементов экстрагированием купферонатов и диэтилдитиокарбаминатов [624]. Об определении магния в доменных и мартеновских шлаках см. также в [134], а об определении в шлаках производства металлического урана— в [952a].

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии и пламенной фотометрии. Для определения магния в шлаках можно применить атомно-абсорбционный метод [519, 894].

0,1 г шлака растворяют в 10 мл HCl (уд. вес 1,19), раствор упаривают досуха, остаток разбавляют водой, фильтруют и фильтрат разбавляют в мерной колбе до 100 мл. К 10 мл этого раствора добавляют 10 мл раствора SrCl₂, содержащего 15,0 мг Sr/мл (для устранения влияния Al и Si). Разбавляют в мерной колбе до 100 мл, распыляют в пламя смеси ацетилена и воздуха (давление 0,48 и 1,1 кг/см² соответственно) и измеряют поглощение линии магния 285,2 нм, ширина щели 0,02 мм, источник света — лампа с полым катодом из магния, сила тока лампы 30 ма. Содержание магния находят по калибровочному графику.

При концентрации магния 5 мкг/мл стандартное отклонение метода составляет 0,76% [519].

Об определении магния в шлаках методом пламенной фотометрии см. в [875].

Определение в огнеупорах

Значительные количества магния содержатся в магнезитовых (89—95% MgO) и хромо-магнезитовых (33—78% MgO) огнеупорных материалах. В шамотовом огнеупоре содержится до 0,8% MgO.

Для разложения огнеупоров можно рекомендовать сплавление с K₂S₂O₇ или Na₂S₂O₇ при 700—800° С в течение 15—20 мин. с выщелачиванием плава в HCl (1 : 1) при нагревании или спекание с Na₂CO₃ при 850—950° С с растворением спека в смеси концентрированных HCl и HClO₄. Ниже приводится методика определения магния в хромомагнезитовых огнеупорах [143].

0,5 г образца спекают с Na₂CO₃ при 850—950° С, спек растворяют в смеси концентрированных HCl и HClO₄ и нагревают на песчаной бане для удаления CrO₂Cl₂. Остаток обрабатывают несколькими каплями HCl (уд. вес 1,19) и 50 мл горячей воды. Отфильтровывают кремнекислоту, фильтрат разбавляют водой в мерной колбе до 250 мл. Для определения кальция к 50 мл полученного раствора прибавляют 20 мл 10%-ного раствора сегнетовой соли, 20 мл 20%-ного раствора КОН (до pH ~ 12) и титруют 0,05 M раствором комплексона III с флуоресконом. Для определения суммы Mg и Ca к 50 мл раствора прибавляют 20 мл раствора сегнетовой соли, аммиак до обезцвечивания раствора, вводят 5 мл аммиачного буферного раствора с pH 9 и титруют 0,05 M раствором комплексона III с индикатором тимолфталеконом.

О гравиметрическом фосфатном методе определения магния в хромомагнезитовых огнеупорах см. в [260].

О комплексонометрическом определении магния в основных огнеупорах после отделения полуторных окислов в виде гидроксидов см. в [324].

Определение в ферритах

Для определения магния в марганцево-цинково-магневых ферритах можно рекомендовать следующий комплексонометрический метод [1084].

1 г феррита растворяют в 40 мл HCl (уд. вес 1,19) и раствор разбавляют в мерной колбе до 500 мл. Из аликвотной части 50 мл удаляют железо экстрагированием его купфероната смесью (1 : 1) бензола и изоамилового спирта. Экстракт промывают водой, промывную воду присоединяют к водной фазе

титруют в ней сумму Mg, Mn и Zn 0,01 M раствором комплексона III с эрдохром черным Т при pH 10. Для определения магния к оттитрованному раствору прибавляют NH_4F и освободившийся при этом комплексон III титруют 0,01 M раствором MnCl_2 до исчезновения красно-фиолетовой окраски. Количество пошедшего на титрование раствора MnCl_2 эквивалентно содержанию магния.

Магний в ферритах определяют также после удаления железа экстрагированием его хлоридного комплекса и отделения Mn и Zn в виде диэтилдитиокарбаминатов [412].

Определение в материалах магниевое производства

В материалах, содержащих значительные количества железа, магний определяют титрованием комплексона III без отделения железа, после маскирования его триэтаноламином [422, 423].

В аликвотной части анализируемого раствора после добавления 15 мл триэтанолamina (1 : 1), 10 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, ~50 мг смеси метилтимолового синего с KNO_3 (1 : 100) титруют сумму Mg и Ca 0,025 M раствором комплексона III до изменения окраски из синей до сиреневой (в отсутствие железа или при малых количествах его — из синей в серую). В другой части раствора после прибавления 15 мл триэтанолamina (1 : 1), 4 капель 0,25%-ного раствора индигокармина, нейтрализации 20%-ным раствором NaOH (до чисто-желтой окраски раствора) в присутствии индикатора гидрона II титруют кальций до изменения окраски раствора из розовой в зеленую.

При содержании 2—17% магния относительная ошибка метода 0,5—5% [422].

Для определения MgCl_2 в карналлитах можно применить метод, описанный в [159]. При содержании 40—50% MgCl_2 относительная ошибка метода составляет ~0,5%.

Определение в прочих материалах

В материалах производства титана магний определяют комплексометрическим методом после осаждения мешающих элементов (Ti, Fe, Al, Mn, V и др.) уротропином и диэтилдитиокарбаминатом [420]. Кальций титруют с индикатором тимолфталексонном при pH ~ 12,5, а сумму Mg и Ca с эрдохром черным Т. При содержании магния 1,5—12% относительная ошибка метода составляет 1—4%.

В четыреххлористом титане магний определяют фотометрическим методом с титановым желтым после отделения титана экстрагированием его купфероната [136]. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-3}\%$, относительная ошибка ~10% при содержании $2 \cdot 10^{-3}\%$ магния.

Для определения магния в окиси бериллия высокой чистоты рекомендован фотометрический метод с магоном [508]. В фосфатных породах магний определяют титрованием раствором диаминоциклогексантетрауксусной кислоты [825]; в присутствии избытка ДЦТА фосфаты не мешают титрованию даже при 2500-кратном избытке.

В солях кальция определяют магний фотометрическим оксихинолиновым методом после отделения кальция в виде оксихинолината [991]. О комплексонометрическом определении магния в удобрениях см. в [930], а в NaCl — в [742]. Описаны методы определения магния в SiO₂, трихлорсилане и SbCl₃ флуориметрическим методом с помощью бис-салицилиденэтилендиамина [346, 349]. Об определении магния в угле см. в [1049].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ В ПОЧВАХ, МАТЕРИАЛАХ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И В ВОДЕ

Определение в почвах

Общее содержание магния в почвах колеблется в пределах от 0,1 до 1%, содержание обменного магния составляет сотые и десятые доли процента.

Методы выделения магния из почвы. Для извлечения обменного магния из почвы предложены различные экстрагенты: 1 M нейтральный раствор CH₃COONH₄ [520, 537, 614, 914, 1111, 1212, 1287], 2 M раствор CH₃COONH₄ [946], ацетатный буферный раствор с pH ~ 5 [673], 1 M раствор NH₄NO₃ [1273], 1 M раствор NH₄Cl [320], 0,5 M раствор NaCl [1162], 0,025 M раствор CaCl₂ [772, 1109], раствор NaNO₃ [16], 1 M раствор NH₄Cl в 60%-ном этаноле, доведенный аммиаком до pH 8,5 [1228], 0,025 N H₂SO₄ [533]. Лучшим экстрагентом является 1 M раствор CH₃COONH₄.

Методы определения. Обменный магний в почвах можно определять комплексонометрическим методом [387, 537, 613, 1212, 1299]. Однако из-за незначительного содержания магния в почвах для его определения лучше применять фотометрические методы: с титановым желтым [772, 1109], 8-оксихинолином [1122] и бриллиантовым желтым [533, 675].

15 мл экстракта почвы, полученного обработкой 1 M раствором CH₃COONH₄, помещают в мерную колбу емкостью 25 мл. Если объем аликвотной части меньше 15 мл, то его доводят до 15 мл 1 M раствором CH₃COONH₄. Добавляют последовательно, перемешивая раствор после прибавления каждого реагента: 5 мл смеси, содержащей равные части 1%-ного раствора поливинилового спирта, 0,5%-ного раствора NaHSO₃ и компенсационного раствора *, 1 мл 0,04%-ного раствора титанового желтого, 4 мл 10 N раствора NaOH и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре при 540 нм [1287].

Для определения магния оксихинолиновым методом к 25 мл нейтрального почвенного экстракта, содержащего не более 20 мкг Mg, прибавляют 10 мл раствора, содержащего 0,524 г сегнетовой соли и 4,25 г NaNO₃, 10 мл боратного буферного раствора с pH 7,6. Вводят 5 мл 2%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и экстрагируют с помощью 25 мл CHCl₃. После отделения экстракта водный слой повторно встряхивают с 10 мл CHCl₃. Слой CHCl₃ отбрасывают, к водному слою прибавляют 10 мл маскирующего реагента (8,4 г КОН и 125 мл триэтанолamina в 500 мл), 1 мл бутиламина, 10 мл свежеприготовленного 0,2%-ного раствора 8-оксихиноли-

* Раствор готовят так: растворяют 3,7 г CaCl₂, 0,74 г Al₂(SO₄)₃, 0,36 г MnCl₂, 0,60 г Na₂PO₃ в 500 мл воды, содержащей 10 мл HCl (уд. вес 1,19).

на в HCl_3 и экстрагируют. К экстракту прибавляют небольшие количества безводного Na_2SO_4 (для осушения) и после отстаивания фотометрируют при 380 нм в кювете с $l = 1 \text{ см}$ по отношению к раствору холостой пробы [1122].

В приведенной методике рекомендуется измерять оптические плотности при 380 нм , однако лучше проводить измерение при больших длинах волны (390—400 нм), так как в этих условиях меньше наложение избытка 8-оксихинолина.

Обменный магний в почвах можно определять атомно-абсорбционным методом [520, 894, 1111].

10 г почвы встряхивают 30 мин. с 50 мл 1 M раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 5,9. Смесь фильтруют, промывают тем же раствором (3 раза по 10 мл). Фильтрат с промывными водами разбавляют 1 M раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в мерной колбе до 100 мл , распыляют в пламя и фотометрируют. Стандартные растворы для получения данных для составления калибровочного графика должны содержать 0—100 мкг $\text{Mg}/\text{мл}$. Их готовят разбавлением смеси, содержащей 500 мкг $\text{Mg}/\text{мл}$, 2 мг $\text{Ca}/\text{мл}$, 50 мкг $\text{Na}/\text{мл}$ и 125 мкг $\text{K}/\text{мл}$ в 1 M растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [520].

Определение в биологических материалах

Методы разложения. Биологические материалы (растения, ткани и др.) озоляют в муфельной печи при 500—600° C , золу растворяют в разбавленной HCl и отфильтровывают нерастворимый остаток. Применяют также мокрое озоление, для чего навеску высушенной и растертой пробы нагревают в колбе Кьелдаля или в закрытом часовом стеклом стакане со смесями HNO_3 и HClO_4 или H_2SO_4 и H_2O_2 до исчезновения твердых частиц. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 1 N HCl и фильтруют. При разложении сыворотки крови образец смешивают с 10- или 20%-ным раствором трихлоруксусной кислоты и центрифугируют при 2500—3000 $\text{об}/\text{мин}$ в течение 10 мин. В центрифугате определяют магний.

Методы определения. Магний в биологических материалах (растения, ткани, сыворотка, плазма и др.) можно определять комплексонометрическими методами с использованием эриохром черного Т [830, 855, 869], метомега хром синего ВВЛ [492] и других индикаторов. Ниже приводится метод определения магния в растениях [830].

Из вытяжки золы растений отбирают аликвотную часть. Для удаления фосфатов добавляют 1—5 мл 10%-ного раствора FeCl_3 , избыток железа осаждают 20%-ным раствором уротропина. Осади фосфата и гидроксида железа отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 1 мл 1%-ного раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 1—2 мл 5%-ного раствора Na_2S и нейтрализуют аммиаком. Если при этом образуется осадок, его отфильтровывают. Доводят pH до 12 10%-ным раствором KOH и титруют кальций раствором комплексона III по мурексиду. Затем обесцвечивают раствор, добавляя HCl (1 : 1) по кашлям, устанавливают аммиаком pH 10,5, вводят эриохром черный Т и титруют магний раствором комплексона III.

В растительных материалах магний можно определять также комплексонометрическим методом после удаления тяжелых ме-

таллов в виде диэтилдитиокарбаматов [827, 922] и осаждения фосфатов солью циркония [922].

Для фотометрического определения магния в вытяжке из золы растительных материалов можно рекомендовать метод с титановым желтым [1287], описанный выше (см. «Определение в почвах»). Об определении магния в биологических материалах с титановым желтым см. также [567, 568, 591, 667, 669, 739, 807, 1287], об определении с пикраминазо см. в [104].

Магний в растительных материалах можно определять методом пламенной фотометрии [524, 846, 860].

1—2 г обожженной в муфельной печи пробы растворяют в HCl или HNO₃ и объем доводят водой до 100 мл. Анализируемый раствор распыляют в пламя смеси ацетилена и воздуха, измеряют интенсивность излучения при 285,2 нм, ширине щели 0,06—0,08 мм, используя монохроматор с фотоумножителем и зеркальным гальванометром*. Содержание магния находят по калибровочному графику. Для составления его в эталонные растворы вводят магний и синтетический раствор золы, не содержащей магний [846].

При определении магния в растительных материалах атомно-абсорбционным методом [894] золу растений увлажняют 6 N HCl, на песчаной бане выпаривают почти досуха, растворяют остаток в 10 мл 6 N HCl и разбавляют водой до 100 мл. Отфильтровывают небольшой объем и определяют в нем магний атомно-абсорбционным методом. Условия определения приведены выше (см. «Определение в карбонатных породах»).

О комплексометрическом определении магния в резине см. в [76].

Определение в воде, кислотах и электролитах

Для определения магния в воде можно использовать фотометрический метод с пикраминазо [104].

5—10 мл воды переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 2 мл 0,005%-ного раствора пикраминазо, 5 мл 0,5%-ного раствора желатина, 15 мл 20%-ного раствора NaOH и доводят объем водой до метки. Через 10—15 мин. измеряют оптическую плотность.

При анализе минеральных вод относительная ошибка метода 2—5%.

Малые количества магния в летучих кислотах предложено определять комплексометрическим методом после удаления кислоты выпариванием досуха [664]. Описаны комплексометрические методы определения магния в электролитах для никелирования [485] и в эмульсионных травящих растворах [82].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Магний в качестве легирующего компонента содержится почти во всех алюминиевых сплавах. Его используют в производстве высокопрочного «магниевого» чугуна с включенным графитом.

* Удобнее применять милливольтмикромперметры.

В металлургии магний применяют для раскисления некоторых металлов и сплавов, а также для удаления из них серы. Магний используется в магниетермических методах получения многих трудновосстанавливаемых металлов: Ti, Zr, V, U и др. Вследствие этого магний в тысячных и сотых долях процента содержится во многих металлах и сплавах.

В зависимости от природы сплавов для разложения их и для отделения магния от мешающих сопутствующих металлов применяются самые разнообразные способы, которые описаны одновременно с методиками анализа отдельных металлов и сплавов (см. ниже).

Определение в чугунах и сталях

Гравиметрические методы. Для определения магния в чугунах предложен гравиметрический фосфатный метод [259, 477]. Этот метод, неудобный из-за большой продолжительности и трудоемкости для повседневной работы, может быть использован для контрольных и арбитражных анализов.

Комплексонометрические методы. Магний в чугунах можно определять комплексонометрическим методом. Основную массу мешающих элементов отделяют электролизом на ртутном катоде [238, 1142, 1143] или экстрагированием хлоридных комплексов [110, 1252]. Описан способ удаления мешающих элементов сероводородом [1073], но это менее удобно. Лучше всего применять экстрагирование хлоридных комплексов с дополнительным отделением остающихся примесей осаждением в виде гидроксидов.

1 г чугуна растворяют в 20 мл HCl (1 : 1). Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, прибавляют 10 мл HCl (1 : 1), отфильтровывают SiO₂ и графит, промывают фильтр с остатком небольшим количеством HCl (1 : 1). Фильтрат переносят в делительную воронку и экстрагируют железо дважды с 50 мл этилового эфира. Экстракт отбрасывают, к водной фазе прибавляют NH₄OH (1 : 1) до появления мути и избыток 1 мл. Прибавляют 5 мл бромной воды, кипятят 5 мин. и фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл. Осадок промывают 2—3 раза горячей водой, содержащей 5% аммиака. Фильтрат после охлаждения разбавляют до метки и делят на две части (по 50 мл). К обеим частям прибавляют по 20—30 мл воды и по 5 мл триэтанол-амина.

В первый раствор для определения суммы Mg и Ca вводят 0,1—0,2 г аскорбиновой кислоты, небольшое количество сегнетовой соли, 10 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, затем 1 мл 10%-ного раствора KCN, 2—3 капли 0,2%-ного раствора эриохром черного Т и титруют 0,005 M раствором комплексона III. Другой раствор для определения кальция готовят так же, но вводят 10 мл 30%-ного раствора NH₄F. Содержание магния находят по разности [110].

По другому методу [1252], хлоридный комплекс железа экстрагируют амилацетатом, в водном слое титруют магний раствором комплексона III, маскируя марганец триэтанол-амином.

Относительная ошибка этих методов составляет 1—5% в зависимости от содержания магния.

Фотометрические методы. Удобным и быстрым методом определения магния в чугунах служит метод с пикраминазо [104].

1 г чугуна растворяют при нагревании в HCl (уд. вес 1,19), раствор разбавляют в мерной колбе до 100 мл. Для определения магния отбирают 10 мл, нейтрализуют при помощи раствора NaOH по бумажке конго красный (до сине-фиолетового цвета), вводят 20 мл 10%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем водой до метки и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через сухой беззольный фильтр с синей лентой в сухую колбу. Переносят 10 мл фильтрата в мерную колбу емкостью 50 мл, вводят 5 мл 0,5%-ного раствора желатина, 2 мл 0,005%-ного этанольного раствора пикраминазо, 15 мл 20%-ного раствора NaOH и разбавляют водой до метки. Оптическую плотность измеряют на фотокolorиметре с оранжевым светофильтром.

Относительная ошибка метода 10%.

Весьма перспективным является высокочувствительный метод определения магния с магоном [145].

0,1 г чугуна растворяют в 50 мл H_2SO_4 (1 : 9) и 10 мл 15%-ной перекиси водорода. Отфильтровывают графит и SiO_2 , отделяют железо и некоторые примеси электролизом на ртутном катоде. Электролит выпаривают досуха на песчаной бане для удаления H_2SO_4 , остаток растворяют в горячей воде и разбавляют в мерной колбе до 100 мл. К 5 мл полученного раствора прибавляют 5 мл 0,15%-ного этанольного раствора магона и 0,5 мл 0,08 M боратного буферного раствора, разбавляют водой в мерной колбе до 25 мл и через 20 мин. измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 470 нм по отношению к раствору холостой пробы.

Метод определения магния с магоном использован также при анализе оксидных включений в стали [261].

Относительная ошибка этих методов 5—10%.

Магний в чугуне можно определять также фотометрическим методом с титановым желтым [259]. Железо и некоторые примеси отделяют бензоатом натрия. При содержании 0,02—0,05% магния относительная ошибка метода в пределах 10—20%. Об определении магния с титановым желтым в углеродистых и низколегированных сталях, а также в сплавах на хромовой основе см. в [13].

Для определения магния в чугуне описаны фотометрические методы с эриохром черным Т [64, 1081]. По одному из них [64], магний определяют после отделения основной массы железа экстрагированием метилизобутилкетонем из 6 N HCl и осаждения Al, Ti, Cr, Ca и остатков железа в виде оксалатов и маскирования тяжелых металлов цианидами. Метод не очень удобен, так как включает в себя несколько операций отделения и связан с применением токсичных цианидов. По другому методу [1081], тяжелые металлы отделяют осаждением в виде оксихинолинов, затем следы металлов удаляют экстракцией их диэтилдитиокарбаминатов; метод очень продолжительный и мало приемлем для массовых анализов.

Для определения магния в чугуне предложены также фотометрические методы с метилтимоловым синим [239] и алюминоном [259].

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии и пламенной фотометрии. Очень малые количества магния в чугуне можно определять с высокой точностью атомно-абсорбционным методом [538].

1 г чугуна растворяют в 30 мл HCl (1 : 1) при нагревании и окисляют при помощи 5 мл HNO₃ (уд. вес 1,4). Раствор выпаривают досуха и спекают в течение 5 мин. при 200° С. Остаток растворяют в 10 мл HCl (1 : 1) при нагревании в течение 5 мин. Разбавляют водой до 50 мл и добиваются, чтобы все растворимые соли перешли в раствор. Фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 200 мл. Споласкивают стакан и промывают фильтр несколько раз 5%-ной HCl и холодной водой до удаления солей с фильтра. Фильтрат охлаждают, добавляют 5 мл раствора соли стронция (растворяют 183 г SrCl₂·6H₂O в воде и доводят объем до 1 л) и разбавляют водой до метки. Раствор распыляют в пламя смеси ацетилена и воздуха (давление 0,22 и 1,33 кг/см² соответственно); используют лампу из полого магниевого катода, сила тока лампы 4 ма. Измеряют оптическую плотность и находят содержание магния по калибровочному графику. При получении данных для составления графика готовят серию растворов. Для этого добавляют стандартный раствор магния к 1 г спектрально чистого железа, после этого последнее растворяют и проводят через весь ход анализа.

Метод позволяет определять 0,001—0,1% магния с относительной ошибкой 1—5%.

Магний в чугуне и сталях можно определять с высокой чувствительностью также методом пламенной фотометрии [882, 1056].

10 г образца растворяют в 100 мл HCl (3 : 1), окисляют железо, нагревая раствор с 25 мл 30%-ной H₂O₂. Фильтруют и промывают фильтр водой. Раствор упаривают до 25 мл, добавляют 125 мл HCl (уд. вес 1,19) и экстрагируют железо 200 мл изопронилового эфира. После отделения эфирного слоя водный слой выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в HCl и воде; фильтруют, промывают фильтр водой и разбавляют до 25—250 мл в зависимости от содержания магния. Концентрация HCl в конечном растворе должна быть 5%.

Приготовленный таким образом раствор распыляют в пламя смеси водорода и кислорода и фотометрируют магний при 285,2 нм; фон фотометрируют при 284,2 нм. Перед фотометрированием чувствительность прибора устанавливают регулированием ширины щели (~ 0,02 мм) так, чтобы стандартный раствор, содержащий 0,1 мг Mg/мл в 5%-ной HCl, давал такой же отсчет, как и при построении калибровочного графика. Вводят поправку на фон и находят содержание магния с помощью калибровочного графика.

Метод позволяет определять 0,0004—1,0% магния с относительной ошибкой 3—8% при < 0,1% магния и 2—6% при > 0,1% магния [1056].

Описано [882] определение магния в чугуне фотометрией в пламени смеси ацетилена и воздуха после удаления железа экстрагированием этиловым эфиром.

Определение в алюминии и алюминиевых сплавах

Гравиметрические методы. Предложенный для определения магния в алюминиевых сплавах гравиметрический фосфатный метод [57] очень длителен и может быть использован только для арбитражных анализов.

Комплексонометрические методы. Большие содержания магния в алюминиевых сплавах удобно определять комплексонометри-

ческим методом. Определению магния мешают почти все компоненты сплавов, поэтому очень важно выбрать удобный метод удаления их. Алюминиевые сплавы обычно разлагают обработкой раствором NaOH. При этом основная масса алюминия и некоторые компоненты сплавов (Zn, Sn, Mo, Be) отделяются от магния, а Fe, Mn, Ni и некоторые другие металлы в виде гидроокисей оказываются в осадке вместе с Mg(OH)₂. Если же сплав растворять в смеси NaOH и маскирующих веществ (триэтанолламин, KCN), то многие компоненты сплавов (Fe, Mn, Ni и др.) остаются в растворе в виде растворимых комплексов, и магний в виде Mg(OH)₂ отделяется от них; обработка перекисью водорода переводит Cr и Ti в растворимые соединения [62, 173а, 586].

Предлагалось после обычного растворения сплава в растворе NaOH титровать магний после маскирования мешающих элементов с помощью смеси KCN, триэтанолламина и сегетовой соли [552] или же смеси NaOH, H₂O₂ и триэтанолламина [701].

Однако все эти методы связаны с использованием токсичного реагента — цианида, — поэтому более приемлемы методы определения и отделения без его применения. Лучшим и наиболее удобным методом комплексонометрического определения магния можно считать титрование его после осаждения мешающих элементов в виде диэтилдитиокарбаминатов [57]. Метод включен в ГОСТ 11746—66.

1 г сплава растворяют в 40—50 мл 20%-ного раствора NaOH сначала на холоду, а затем при нагревании. По окончании растворения приливают 200 мл кипящей воды, дают отстояться нерастворившемуся остатку, теплый раствор фильтруют через двойной беззольный фильтр с белой лентой. Стаканы и остаток на фильтре промывают 5—6 раз горячим 2%-ным раствором NaOH. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в стакан, где проводилось растворение, и заливают 30 мл горячей смеси кислот [300 мл HCl (1 : 2) смешивают с 10 мл HNO₃ (1 : 1)]. Фильтр разрывают стеклянной палочкой и раствор нагревают до полного растворения остатка. К полученному раствору приливают 30—40 мл горячей воды и фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл через воронку с небольшим количеством ваты для отделения от бумаги фильтра, затем промывают стакан и воронку 5—6 раз горячей водой.

К раствору в мерной колбе прибавляют 15 мл 10%-ного раствора NH₄Cl, нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH до слабокислой реакции по бумажке конго (pH 4,0—4,5). Медленно при перемешивании приливают 80 мл 5%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, объем раствора с осадком доводят водой до метки, перемешивают и часть раствора фильтруют через складчатый сухой фильтр с белой лентой. Первые порции фильтрата отбрасывают, из следующих порций отбирают 25 мл (при 0,7—3,5% Mg) или 100 мл (при содержании < 0,7% Mg) для определения магния. При объеме аликвотной части 25 мл добавляют 30—40 мл горячей воды, при объеме отобранного раствора 100 мл — нагревают до 40—50° С. Вводят 6—8 капель 0,5%-ного раствора кислотного хром темно-синего, 6—7 капель аммиака и титруют 0,025 М раствором комплексона III до изменения окраски из розовой в синюю.

Относительная ошибка метода колеблется от 1 до 8% при содержании магния от 0,2 до 3,5%.

Довольно простой ход анализа получается, если отделять мешающие элементы от магния в виде гидроокисей [582, 1100, 1134, 1186].

Описаны методы комплексометрического титрования магния после отделения мешающих элементов тиацетамидом [1269], после растворения $Mg(OH)_2$ из осадка гидроокисей, образовавшегося при растворении алюминиевого сплава в $NaOH$, обработкой раствором NH_4Cl [2]. Однако эти методы хуже, чем описанный выше метод с отделением мешающих элементов диэтилдитиокарбаминатом натрия. Иногда в литературе описываются неоправданно сложные методы определения магния, например в [1251].

Фотометрические методы. Магний в алюминии высокой чистоты определяют фотометрическим методом с титановым желтым [135].

Для определения 0,01—0,25% магния в алюминиевых сплавах можно использовать сравнительно быстрый фотометрический метод с феназо [57, 207].

1 г сплава растворяют и подготавливают к определению так же, как и в комплексометрическом методе с отделением мешающих элементов с диэтилдитиокарбаминатом, описанным выше. Для определения магния отбирают 50 мл фильтрата от осадка диэтилдитиокарбаминатов в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют последовательно: 5 мл 0,5%-ного свеженприготовленного раствора желатина, 10 мл 0,005%-ного раствора феназо (0,01 г реагента растворяют в нескольких каплях 20%-ного раствора $NaOH$ и разбавляют водой до 200 мл) и 20 мл 20%-ного раствора $NaOH$, перемешивая раствор после прибавления каждого реагента. Объем раствора доводят водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с желтым светофильтром (с максимумом пропускания при 572 мμ) в кювете с $l = 5$ см по отношению к раствору холостой пробы. Содержание магния находят по калибровочному графику.

При получении данных для составления графика берут серию навесок алюминия по 1 г, добавляют стандартные растворы Cu , Fe и Mn соответственно содержанию их в анализируемых сплавах. Затем вводят стандартный раствор магния и приготовленный таким образом пробы растворяют в 20 мл 20%-ного раствора $NaOH$. Отделяют мешающие элементы и готовят окрашенные растворы, как описано выше в ходе анализа.

При содержании 0,01—0,25% магния относительная ошибка метода от 1 до 10%.

Описанный метод включен в ГОСТ 11746—66.

Магний в алюминиевых сплавах можно определять фотометрическим методом с эриохром черным Т после отделения мешающих элементов тиацетамидом [1131]; относительная ошибка метода 4% при содержании 1—10% магния. Метод определения магния с эриохром черным Т описан также в [1038], но он очень продолжительный и сложный. Также очень сложен метод определения магния с калмагитом [761], поэтому эти методы рекомендовать для массовых анализов нельзя.

Для определения магния в алюминиевых сплавах описаны фотометрический метод с пикраминазо [104], фотометрический [223] и дифференциальный фотометрический [119] методы с использованием кислотного хром темно-синего.

Об атомно-абсорбционном методе определения магния см в [895].

Определение в никеле и его сплавах

Магний в никеле определяют фотометрическими методами с эриохром черным Т [876, 877, 1041], магоном [413], 8-оксихинолином [911, 912], калмагитом [779] и фенозо.

Наиболее прост метод определения с калмагитом.

0,2 г никеля растворяют в смеси 2 мл HCl (1 : 1) и 4—5 мл 15%-ной H₂O₂ при слабом нагревании. Избыток H₂O₂ удаляют каталитическим действием свежеосажденной гидроокиси никели. Для этого к полученному раствору никеля добавляют 2 мл NH₄OH (1 : 3), 5 мл воды и слабо кипятят 1 мин. Затем добавляют 1 мл HCl (1 : 1) и разбавляют водой в мерной колбе до 250 мл. Переносят 20 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (10 г NH₄Cl и 60 мл NH₄OH, уд. вес. 0,88, в 1 л), 10 мл 2,5%-ного раствора KCN, 5 мл 0,02 %-ного раствора калмагита в 20%-ном этаноле и разбавляют водой до метки. После прибавления каждого реагента раствор перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при 520 нм в кювете с $l = 3$ или 5 см по отношению к раствору холостой пробы. Содержание магния находят по калибровочному графику. При получении данных для его составления берут навески никеля, не содержащего магний, вводят различные количества магния от 0,1 до 0,8 мг (с интервалом 0,1 мг) и проводят через весь ход анализа. Продолжительность анализа 1,5 часа.

При содержании 0—0,15% магния расхождения между параллельными определениями не превышают 0,002% [779].

Описанный метод можно применять также и к никелевым сплавам, содержащим до 4% вольфрама. К образцам, содержащим марганец, его применять нельзя из-за окисления калмагита. Этот метод очень удобен, но связан с применением малодоступных реагентов (калмагит и цианиды). Следует отметить, что во всех опубликованных работах для маскирования тяжелых металлов при анализе никеля применяют цианиды [876, 877, 911].

По ГОСТ 13047.17—67 магний в никеле определяют фотометрическим методом с фенозо после отделения Ni, Fe, Co и других элементов электролизом на ртутном катоде и перевода оставшихся тяжелых металлов в комплексные цианиды. Этот метод целесообразно применять для контрольных и арбитражных анализов, а для массовых анализов он неудобен из-за применения электролиза с ртутным катодом.

Магний в никеле можно определять с эриохром черным Т. Мешающие элементы связывают в комплексы цианидами [877], либо отделяют никель экстрагированием его диэтилдитиокарбамината хлороформом [876].

Описан фотометрический метод определения магния в никеле с 8-оксихинолином [911]. Мешающие элементы осаждают в виде оксихинолинов, затем в присутствии бутилцеллозольва экстрагируют оксихинолинат магния хлороформом и фотометрируют окрашенный экстракт. Метод связан с использованием малодоступного бутилцеллозольва и поэтому применяется редко.

Более 0,0003% магния в никеле можно определять атомно-абсорбционным методом [504].

0,25 г никеля растворяют в 2 мл HNO_3 (1 : 1) и разбавляют полученный раствор в мерной колбе до 50 мл. Раствор распыляют в пламя и измеряют поглощение. Содержание магния находят по калибровочному графику. Присутствие никеля полностью устраняет влияние алюминия при его содержании до 0,2%. Кремний (при содержании > 0,15%) удаляют выпариванием досуха с 2 мл HCl (уд. вес 1,19), остаток растворяют в HNO_3 и разбавляют раствор в мерной колбе до 50 мл.

Определение в кобальте

Для определения магния в кобальте ГОСТ 741.15-69 предусматривает фотометрический метод с феназо. Предварительно магний отделяют от кобальта и от примесей многих металлов электролизом на ртутном катоде; оставшиеся следы металлов связывают цианидами.

Определение в уране и его сплавах

Магний в уране можно определять фотометрическим методом с 8-оксихинолином после удаления основной массы урана экстракцией трибутилфосфатом, а следов урана — в виде оксихинолина-та [518].

Стружку урана промывают ацетоном и диэтиловым эфиром и оставляют на ночь высыхать. Растворяют 2 г урана в 10 мл HNO_3 (1 : 1), выпаривают досуха на горячей плитке для удаления кислоты и остаток растворяют в 10 мл воды. Добавляют 5 мл HNO_3 (уд. вес 1,4), раствор переносят в делительную воронку. Одновременно начинают проводить холостую пробу, для чего берут 10 мл воды и 5 мл HNO_3 (уд. вес 1,4). Экстрагируют уран 3 раза порциями по 20 мл 30%-ного раствора трибутилфосфата в CCl_4 . Следы экстракта удаляют встряхиванием с CCl_4 . Спускают экстракт, нейтрализуют водный слой аммиаком (уд. вес 0,88) до pH 7—8. Добавляют 20 мл 3%-ного раствора 8-оксихинолина в CHCl_3 , встряхивают, экстракт отбрасывают. Повторяют экстракцию 2—3 раза до получения бесцветного слоя CHCl_3 . Водный слой 2 раза промывают хлороформом для удаления 8-оксихинолина. Экстракт отбрасывают, к водному слою добавляют 5 мл 50%-ного раствора бутилкарбита, 10 мл NH_4OH (уд. вес 0,88%) и встряхивают с 20 мл 3%-ного раствора 8-оксихинолина в CHCl_3 в течение 1 мин. После разделения слоев экстракт фильтруют через бумажный фильтр в кювету с $l = 1$ см. Оптическую плотность экстракта измеряют на спектрофотометре при 400 нм по отношению к CHCl_3 . Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности исследуемого раствора. Содержание магния находят по калибровочному графику.

При определении магния атомно-абсорбционным методом также удаляют уран экстракцией трибутилфосфатом [393]. Метод позволяет определять до 0,0003% магния. Предложено [804] атомно-абсорбционное определение магния в уране без предварительных разделений с использованием метода добавок.

В уране ядерной чистоты, а также в уране, содержащем до 0,01% примесей, можно определять магний методом пламенной фотометрии после отделения урана экстракцией трибутилфосфатом [1037]. Чувствительность этого метода 0,0001% магния (навеска

3 г), воспроизводимость $\pm 3\%$. Описан также метод определения магния в уране пламенной фотометрией после отделения урана экстракцией эфиром из 4 M HNO_3 [1046].

Определение в титане и его сплавах

Для определения магния в металлическом титане можно рекомендовать фотометрический метод с титановым желтым [136, 610, 1204]. Для определения магния в металлическом титане и его сплавах предложены также фотометрические методы с солюхромцианином R [610], пикраминазо [104] и магнизоном [58]. Гравиметрический фосфатный [598] и комплексонометрический [955, 1101] методы определения магния малочувствительны и к образцам с малым содержанием магния неприменимы.

Определение в других металлах и сплавах

В цинковых сплавах магний определяют комплексонометрическим методом [174]. Образец растворяют в смеси HCl и HNO_3 , выпаривают до сиропообразного состояния, остаток растворяют в горячей воде, прибавляют NaOH и KCN и осаждают $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Осадок отфильтровывают, растворяют при нагревании в горячей разбавленной HCl и титруют магний комплексоном III с эриохром черным Т.

В висмутовых сплавах магний определяют фотометрическим методом с 8-оксихинолином после удаления висмута экстракцией его иодида метилизобутилкетонем из кислых растворов и примесей (U, Zr, Fe, Ni, Mn, остатков Bi и др.) экстракцией оксихинолинов при pH 6,5 [850].

Магний в цирконии и его сплавах определяют фотометрическим методом с титановым желтым после отделения циркония экстракцией его купфероната и алюминия (при анализе сплавов циркония) экстракцией его оксихинолината [118].

До 0,0005% магния в палладии определяют фотометрическим оксихинолиновым методом [270]. Палладий маскируют цианидами, оксихинолинат магния экстрагируют хлороформом при pH 10—10,2 в присутствии бутилцеллозольва и экстракт фотометрируют при 405 нм. Магний в свинце можно определять фотометрическим методом с титановым желтым [102]. Об определении магния в металлическом натрии см. в [1146].

Глава VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МАГНИИ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Методов определения примесей в магнии высокой чистоты опубликовано мало. Однако описано большое число методов применительно к обычному металлическому магнию. Многие из них обладают высокой чувствительностью и могут быть использованы и при анализе магния высокой чистоты. Поэтому ниже будут приведены методы, описанные как для магния высокой чистоты, так и для обычного металлического магния.

Примеси в металлическом магнии определяют главным образом фотометрическими и спектральными методами. В табл. 24 приведены фотометрические методы определения примесей в магнии.

Дегтярева и др. [106] разработали спектральный метод определения 30 элементов в металлическом магнии без химического обогащения с чувствительностью 10^{-2} — $3 \cdot 10^{-5}\%$ и относительной ошибкой 10—20%. О спектральном определении кальция из растворов см. в [156].

Описано определение 10^{-3} — $10^{-5}\%$ Cu, Pb, Cd и Zn в металлическом магнии методом осциллографической полярографии [5396].

Кислород в магнии определяют косвенным методом [333a]. Металлический магний удаляют возгонкой в вакууме, а в оставшейся при этом MgO определяют содержание магния и пересчитывают на кислород. Чувствительность метода $6 \cdot 10^{-3}\%$, относительная ошибка 10%.

Водород определяют методом сжигания [628]. Магний сжигают в атмосфере кислорода, при этом водород переходит в воду, которую улавливают в поглотительной трубке с ангидроном. Чувствительность метода $10^{-3}\%$.

Описан атомно-абсорбционный метод определения индия в металлическом магнии [162].

Радиоактивационный метод использован для определения Na и O [924, 1230], As, P, Cu, K, Sr, Ca, Cr и S [517] в металлическом магнии.

Фотометрические методы определения примесей в металлическом магнии

Элемент	Метод определения	Чувствительность, %	Относительная ошибка, %	Литература
Cu	С 2,2'-бидинхониновой кислотой	$5 \cdot 10^{-4}$	10	[421]
Be	С бериллоном II ПРФА *	$2 \cdot 10^{-4}$	3—5	[109]
B	По окраске комплекса иона BF_4^- с катионом монометилтионинном, с экстракцией комплекса дихлорэтаном	$2 \cdot 10^{-6}$	20	[690]
	С куркумином	$5 \cdot 10^{-6}$	10	[1057]
	С хинализарином	10^{-3}	20	[470]
Al	С алюминоном	10^{-3}	20	[445]
Si	По окраске восстановленного кремнемолибденового комплекса	10^{-3}	20	[445]
Ti	С диантипирилметаном	10^{-4}	10	[134]
	С хромотроповой кислотой	10^{-4}	10	[419]
N	С реактивом Несслера	$3 \cdot 10^{-4}$	—	[425]
Mn	По окраске марганцевой кислоты, с окислением марганца периодатом калия	10^{-3}	10	[445]
Ce	Нефелометрический метод, основанный на образовании AgCl	10^{-3}	20	[57]
Fe	С <i>o</i> -фенантролином	$5 \cdot 10^{-4}$	20	[57]
	Метод, основанный на образовании комплекса с KSCN и антипирином, с экстракцией этилацетатом	$2 \cdot 10^{-4}$	5	[386]
Co	С нитрозо-R-солью	10^{-4}	20	[796]
Ni	С диметилглюксимом, экстракционный вариант	$5 \cdot 10^{-4}$	20	[445]

* В магниевых сплавах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аба М., Харада М., Ямада Х.* Кэйкиндзоку, 15, 318 (1965); РЖХим, 1966, 9Г153.
2. *Агринская Н. А., Петрашень В. И.* Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». Изд-во Ростовского ун-та, 1964, стр. 355.
3. *Адамович В. И.* Зав. лаб., 13, 935 (1947).
4. *Адамович В. М., Шибалич С.* Гласник хиг. ин-та, 7, 53 (1958); РЖХим, № 15, 53189 (1959).
5. *Адамович Л. Я., Парфенова К. Г., Розина М. С.* Зав. лаб., 18, 416 (1952).
6. *Александров Г. П., Шевченко Е. А.* Зав. лаб., 15, 1474 (1949).
7. *Александров С. Н., Шмуляковский Я. Э., Малахова Г. П.* Химия и технология топлива, № 6, 55 (1956).
8. *Александрович-Мельникова А. С.* Изв. вузов, Пищ. технол., № 2, 167 (1963).
9. *Алферова В. Н., Давиденко Т. Ф., Серикова Л. И.* Хим. пром. Украины. Научно-производственный сборник, № 1, 49 [1967].
10. *Алямовский Н. И., Воробьева В. А.* Труды ВНИИ удобр. и агропочвовед., вып. 38, 246 (1961).
11. *Андреев А. С., Маршикова А., Телятников Г. В.* Труды Ленинградского политехн. ин-та, № 201, 51 (1959); Зав. лаб., 22, 1045 (1956).
12. *Андреев А. С., Новиков А. Н., Черны Ф.* Труды Ленинградского политехн. ин-та, № 201, 46 (1959).
13. *Андреев А. С., Поспелова Н. А.* Труды Ленинградского политехн. ин-та, № 201, 56 (1959).
14. *Андреев Е. И., Неудачин Г. И., Петухова Р. И.* Сб. «Спектральные и химические методы анализа материалов». М., Металлургиздат, 1964, стр. 57.
15. *Арав Р. И., Болдырев А. И., Марагина Л. Г.* Ж. аналит. химии, 25, 1012 (1970).
16. *Астафурова Т. Ф., Темкина А. А.* Труды Алтайского с.х. ин-та, вып. 5, 124 (1957).
17. *Ахманова М. В.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 352.
18. *Бабачев Г. И.* Химия и индустрия (Болг.), 38, 160 (1966); 1967, РЖХим, 3Г71.
19. *Бабенко А. С.* Ж. аналит. химии, 12, 220 (1957).
20. *Бабенко А. С.* Ж. аналит. химии, 13, 496 (1958).
21. *Бабенко А. С.* Укр. хим. ж., 24, 661 (1958).
22. *Бабенко А. С.* Уч. зап. Черновицк. ун-та, 21, 92 (1956).
23. *Бабенко О. С.* Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 11, 113 (1955).
24. *Бабенко О. С.* Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 33, 94 (1959).
25. *Бабенюшев В. М., Блеснова А. И.* Ж. аналит. химии, 14, 682 (1959).
26. *Бабко А. К.* Зав. лаб., 4, 518 (1935).

27. *Бабко А. К., Лутохина Н. В.* Ж. аналит. химии, **17**, 416 (1962).
28. *Бабко А. К., Лутохина Н. В.* Ж. аналит. химии, **17**, 922 (1962).
29. *Бабко А. К., Лутохина Н. В.* Укр. хим. ж., **25**, 226 (1959).
30. *Бабко А. К., Лутохина Н. В.* Укр. хим. ж., **28**, 389 (1962).
31. *Бабко А. К., Михальчишин Г. Т.* Укр. хим. ж., **22**, 676 (1956).
32. *Бабко А. К., Романова Н. В.* Ж. аналит. химии, **24**, 786 (1969).
33. *Бабко А. К., Романова Н. В.* Зав. лаб., **34**, 1435 (1968).
34. *Базилевская И. Н.* Зав. лаб., **20**, 548 (1954).
35. *Базилевская И. Н.* Зав. лаб., **22**, 166 (1956).
36. *Баранова Л. Л., Солодовник С. М.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 336.
37. *Барбаш Т. Л., Голдырева В. А., Хаткевич Э. Я., Кирьянова Л. А., Силаева Е. В.* Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных аталонов, **4**, 80 (1968).
38. *Баскакова И. И., Василенко В. Т.* Сб. «Материалы II межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритных материалов и сырья для них», ч. 2. М., изд. ИРЕА, 1969, стр. 80.
39. *Бейзеров Е. М., Шевцова Т. И.* Бюлл. научно-техн. информ. М-ва геол. СССР. Серия «Изучение вещественного состава минерального сырья и технологии обогащения руд», № 3, 23 (1967).
40. *Берг Р.* Применение о-оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937.
41. *Беркович М. Т., Сирина А. М.* Авт. свид. СССР № 157555 (1962); Бюлл. изобр., № 18, 77 (1963).
42. *Беркович М. Т., Сирина А. М.* Труды Уральского н.-н. хим. ин-та, вып. 11, 38 (1964).
43. *Берман Е. Л.* Сб. «Спектральные анализы в геологии и геохимии». М., «Наука», 1967, стр. 242.
44. *Богатырев П. М., Навяжская Э. А., Спорыгина В. С.* Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 68 (1962).
45. *Богатырев П. М., Навяжская Э. А., Спорыгина В. С.* Химические реактивы и препараты, вып. 25. М., ИРЕА, 1963, стр. 240.
46. *Богданова И. В.* Зав. лаб., **26**, 551 (1960).
47. *Божевольнов Е. А.* Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1966.
48. *Божевольнов Е. А., Серебрякова Г. В.* Методы люминесцентного анализа. Материалы VIII совещания по люминесценции. Минск, Изд-во АН БССР, 1960, стр. 55.
49. *Божевольнов Е. А., Серебрякова Г. В.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 244.
50. *Божевольнов Е. А., Серебрякова Г. В., Монахова А. Г.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16. М., «Химия», 1969, стр. 110.
51. *Бондаренко Л. С., Пейзулаев Ш. И., Карабаш А. Г.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 315.
52. *Бондаренко Л. И., Сотникова Н. П., Пейзулаев Ш. И., Каратыгина Г. Ф., Веренцова Р. М.* Там же, стр. 483.
53. *Бондаренко С. К., Мамот Ж. А.* Сб. «Материалы II межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритных материалов и сырья для них», ч. 2. М., изд. ИРЕА, 1969, стр. 74.
- 53а. *Борж В. А., Швыркова Л. А., Ким Л. Б.* Ж. аналит. химии, **25**, 1079 (1970).
54. *Боровик С. А., Бабалева А. В., Ушакова Н. И., Рудый Р. И.* Ж. аналит. химии, **13**, 580 (1958).
55. *Браун Т., Максим П., Галацеану И.* Ж. аналит. химии, **14**, 542 (1959).
56. *Брашнарлова А., Тутанарова Й.* Строит. материалы и силикатна пром., **8**, 7—8,5 (1967).
57. *Буданова Л. М., Володарская Р. С., Канаев Н. А.* Анализ алюминиевых и магниевых сплавов. М., «Металлургия», 1966.
58. *Буданова Л. М., Матросова Т. В.* Зав. лаб., **22**, 1419 (1956).

59. Буянов Н. В., Комаровский А. Г., Сухенко К. А. Изв. АН СССР, серия физ., 26, 902 (1962).
60. Буянов Н. В., Полякова Р. С. Сб. трудов ЦНИИЧЕРМЕТ, вып. 19, 82 (1960).
61. Вайштейн Э. Е., Михайлова Г. В., Ахманова М. В., Куценко Ю. И. Труды Комиссии по анализу химии АН СССР, 12, 142 (1960).
62. Вакамацу С. Бунсэки кагаку, 6, 295 (1957); РЖХим, № 2, 4283 (1958).
63. Вакамацу С. Нихон киндзоку гаккайси, 24, 571 (1960); РЖХим, 1961, 15Д52.
64. Вакамацу С. Тэцу то хаганэ, 44, 306 (1958); РЖХим, № 5, 19150 (1959).
65. Вакамацу С. Тэцу то хаганэ, 47, 298 (1961); РЖХим, 1962, 6Д155.
66. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Макарова Г. А., Панарина Н. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 71.
67. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Муравенко В. П. Там же, стр. 511.
68. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Муравенко В. П., Садофьева С. А. Там же, стр. 74.
69. Василевская Л. С., Садофьева С. А., Омеляновская О. Д., Кондрашина А. И. Там же, стр. 165.
70. Васильев А. М., Васильева Л. А. Труды Казанского химико-технол. ин-та, 3, 67 (1934).
71. Васильев А. М., Гречушина Т. Н. Уч. зап. Казанского ун-та, 112, № 4, 169 (1952).
72. Васильев В. В., Ситько И. Л. Вестн. ЛГУ, № 4, 165 (1964).
73. Васильева Л. С., Громошинская Т. Ф. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 303.
74. Васютин В. П., Конищева А. С., Муромцева Г. В., Кочеткова Л. К. Сб. «Ионообменные материалы в науке и технике». М., МДНТП, 1969, стр. 155.
- 74а. Васютин В. П., Морозова Н. М., Ольшанова К. М. Изв. вузов, Химия и хим. технол., 13, 763 (1970).
75. Виноградов А. П. Геохимия, № 1, 6 (1956).
76. Витальская Н. М., Пантаева Н. Ф. Каучук и резина, № 6, 53 (1962).
77. Владимиров Л. В., Шульгина М. Н. Сообщение о научно-исследовательских работах и новой технике. Научн. ин-т по удобрениям и инсектофунгицидам, вып. 10, 3 (1958).
78. Воларович М. П., Лиштван И. И., Мамчис А. М., Чураев Н. В. Химия и химическая технол., вып. 3 (15). М., «Недра», 1967, стр. 233.
79. Волкогон Г. М., Смирнова Г. Д., Рогов В. И. Зав. лаб., 23, 1337 (1957).
80. Вольф Л. А. Авт. свид. СССР № 128119 (1959); Бюлл. изобр., № 9, 48 (1960).
81. Вольф Л. А. Зав. лаб., 25, 1438 (1959).
82. Вольф Л. А., Груздева Р. А., Рухман Д. И., Щепкина Т. И. Полиграфическое производство, № 6, 19 (1963).
83. Вэн Юань-кай, Ли Хуэй-чжень. Яосюэ сюэбао, 7, 99 (1959); РЖХим, № 3, 8828 (1960).
84. Геечкори Н. М. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 565.
85. Геечкори Н. М. Зав. лаб., 21, 1075 (1955).
86. Геравстова М. Г., Гайбакян Д. С. Изв. Министерства с.х. АрмССР, с. х. науки, № 6, 47 (1960); РЖХим, 1961, 11Д182.
87. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
88. Гинзбург В. Л., Лернер Л. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 459.
89. Глушкина Р. Б. Зав. лаб., 14, 624 (1948).
90. Головатий Р. Н. Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-ту, вып. 6, ч. 2, 131 (1955).

91. Головатый Р. Н. Укр. хим. ж., 24, 653 (1958).
92. Головатый Р. Н., Новосельская М. И., Ощановский В. В. Укр. хим. ж., 28, 112 (1962).
93. Головатый Р. Н., Шиндель Р. Е. Научн. зап. Львовского торгово-экономич. ин-та, № 1, 261 (1954).
94. Горбунова Л. Б., Солодовник С. М. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 491.
95. Горювая Б. С., Айдаров Т. К. Труды ВНИИ галургии, вып. 31, 191 (1956).
96. Горюшина В. Г., Ноткина М. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 193.
97. Горюшина В. Г., Ноткина М. А. Там же, стр. 216.
98. Горюшина В. Г., Ноткина М. А. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 231.
99. Го Сяо-вэй. Хуасюэ-сюэбао, 24, 194 (1958); РЖХим, № 2, 4297 (1960).
100. Громова М. И., Ларина О. Д., Рязанова Т. А. Сб. трудов ЦНИИЧЕР-МЕТ, вып. 73, 110 (1969).
101. Громошинская Т. Ф. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 299.
102. Гурьев С. Д., Сараева Н. Ф. Зав. лаб., 25, 795 (1959).
103. Гусев С. И., Кузов В. И., Строганова А. М. Ж. аналит. химии, 10, 349 (1955).
104. Гусев С. И., Соколова Е. В., Битоев З. А. Ж. аналит. химии, 16, 674 (1961).
105. Даценко О. В. Зав. лаб., 23, 1296 (1957).
106. Дегтярева О. Ф., Симицына Л. Г., Проскуракова А. Е. Ж. аналит. химии, 17, 926 (1962).
107. Дегтярева О. Ф., Федяева Н. В., Островская М. Ф. Зав. лаб., 27, 842 (1961).
108. Демьянчук А. С., Кузаренко Е. Д. Ж. аналит. химии, 14, 45 (1959).
109. Деревяшко Г. Н., Буданова Л. М. Сб. «Физико-химические методы анализа металлов и сплавов». М., 1969, стр. 69.
110. Дин Хань-чжан, Сяо Дуань-янь. Хуасюэ шицзе, 19, 47 (1965); РЖХим, 1966, 8Г121.
111. Добкина Б. М., Петрова Е. И. Зав. лаб., 22, 525 (1956).
112. Друцкая Л. В., Громошинская Т. Ф. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 300.
113. Дрянновска-Нонинска Л., Ботев Б., Гагаузов Й. Фармация (Болг.), 16, 50 (1966); РЖХим, 1967, 12Г89.
114. Дуань Цин-ань. Хуасюэ шицзе, 13, 527 (1958); РЖХим, № 19, 67645 (1959).
115. Дундур Е. И., Бежан Б. А. Зав. лаб., 15, 1471 (1949).
116. Еско А. В. Зав. лаб., 24, 147 (1958).
117. Елинсон С. В., Лимонник М. С. Зав. лаб., 24, 1434 (1958).
118. Елинсон С. В., Победина Л. И., Мирзоян Н. А. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 337.
119. Еремин Ю. Г., Коробейникова З. И., Тропкина М. И. Изв. вузов, Химия и хим. технол., 12, 402 (1969).
120. Ерко В. Ф., Бугаева Н. И. Сб. «Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии», т. 2. Изд-во Львовского ун-та, 1958, стр. 490.
121. Ершов В. А., Качанова Е. А. Зав. лаб., 33, 28 (1967).
122. Жалыбин В. И., Лазтарь А. И., Жалыбина В. Д. Зав. лаб., 32, 1357 (1966).
123. Забияко В. И., Бульчева И. Б. Труды Уральского н.-и. хим. ин-та, вып. 11, 82 (1964).
124. Завадская Н. Ф., Полякова В. В., Федорова В. В., Гинзбург В. Л., Глузовецкая Н. П. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 609.
125. Заваров Г. Ц. Зав. лаб., 20, 274 (1954).

126. *Зайдель А. Н., Прокопьев В. И., Райский С. М., Шрейдер Е. Я.* Таблицы спектральных линий. М., Физматгиз, 1962.
127. *Захария Н. Ф.* Зав. лаб., 13, 226 (1947).
128. *Захария Н. Ф., Турулина О. П., Фуга Н. А.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 345.
129. *Захария Н. Ф., Фуга Н. А.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 166 (1960).
130. *Зверева М. Н., Леонова Л. А.* Сб. «Вопросы аналитической химии минеральных веществ». Изд-во ЛГУ, 1966, стр. 141.
131. *Зверева М. Н., Леонова Л. А., Шкуридина Т. А.* Сб. «Применение органических реагентов в аналит. химии». Изд-во ЛГУ, 1966, стр. 161.
132. *Зильберштейн Х. И., Никитина О. Н.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 78.
133. *Зиновьев А. И., Юрганов Л. Н.* Труды Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, вып. 123, 218 (1958).
134. *Зинченко В. А., Рудина С. И.* Зав. лаб., 27, 956 (1961).
135. *Зинченко В. А., Рудина С. И.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 269.
136. *Зинченко В. А., Рудина С. И.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 281.
137. *Золотов Ю. А., Багреев В. В.* Ж. аналит. химии, 22, 1423 (1967).
138. *Ивагина П. Н., Ивазин П. Н., Рудневский Н. К., Стронгин Г. М.* Зав. лаб., 15, 1440 (1949).
139. *Ивадзакэ И., Нитта М.* Когё ёсуй, № 32, 26 (1961); РЖХим, 1962, 11Л174.
140. *Иванов Н. П., Козырева Г. В.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. 31, 164 (1969).
- 140а. *Иванов Н. П., Михальсон Д. М.* Труды ВНИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. 32, 184 (1970).
141. *Иванова З. И., Коваленко П. Н.* Уч. зап. Ростовского ун-та, 40, 93 (1958).
142. *Иванова З. И., Коваленко П. Н., Эрнстова М. Г., Ипатова Л. С.* Сб. «Физико-химические методы анализа и контроля производства». Изд-во Ростовского ун-та, 1961, стр. 164.
143. *Иванова И.* Годишник н.-и. ин-та металлургия и обогат., 2, 167 (1961).
144. *Ижак И. Г.* Зав. лаб., 27, 1474 (1961).
145. *Икэгами Т., Каммори О., Дзицуумацу Т.* Бунсэки кагаку, 7, 641 (1958); РЖХим, № 16, 56838 (1959).
146. *Икэда С.* Нихон кагаку дзасси, 76, 1122 (1955); РЖХим, № 6, 19531 (1957).
147. *Ионова К. И., Геншафт С. А.* Зав. лаб., 24, 459 (1958).
148. *Ионова К. И., Геншафт С. А.* Труды Карагандинского горного ин-та, вып. 2, 299 (1958).
149. *Ионэяма Г., Накасава С., Ито М.* Госиба рэбю, 16, 1019 (1961); РЖХим, 1962, 14Д68.
150. *Ира Х., Ватанабэ К.* Нихон додзё хирёгаку дзаси, 31, 12 (1960); РЖХим, 1961, 12Д74.
151. *Исибаси М., Кохара Х., Харигути Т.* Бунсэки кагаку, 14, 62 (1965); РЖХим, 1966, 2Г73.
152. *Исибаси М., Фудзинага Т., Нагаи Т.* Нихон кагаку дзаси, 80, 482 (1959); РЖХим, № 4, 13077 (1960).
153. *Исии И.* Бунсэки кагаку, 14, 1120 (1965); РЖХим, 1966, 13Г103.
154. *Исии Х.* Бунсэки кагаку, 15, 972 (1966); РЖХим, 1967, 12Г88.
- 154а. *Ито А., Уэно К.* Бунсэки кагаку, 19, 393 (1970); РЖХим, 1970, 24Г88.
155. *Июкосука, Танака, Морикава.* Бунсэки кагаку, 4, 437 (1955); РЖХим, № 14, 43506 (1956).
156. *Июкояма Ю.* Нихон кинзоку гаккайси, 25, 251 (1961); РЖХим, 1962, 7Д63.

157. Йоцуянаги Т., Ямагути Т., Гото К. Бунсэки кагаку, 16, 1056 (1967); РЖХим, 1968, 19Г188.
158. Казанцев Е. И., Плюсин А. В. Изв. вузов, Химия и хим. технол., 12, 1508 (1969).
159. Казаринова-Окнина Б. А. Зав. лаб., 21, 644 (1955).
160. Калинова М. Л., Скорняков Г. П. Зав. лаб., 18, 1367 (1952).
161. Камэмото Ю., Ямагиси С. Нихон кагаку дзасси, 86, 74 (1965); РЖХим, 1965, 20Г73.
162. Канаев Н. А. Зав. лаб., 32, 168 (1966).
163. Каниэ Т. Бунсэки кагаку, 6, 711 (1957); РЖХим, № 16, 53414 (1958).
164. Кано М., Оно М. Нихон кайсуй гаккайси, 21, 230 (1968); РЖХим, 1969, 6Г57.
165. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Морозова Г. Г., Смиреникина И. И. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 25 (1960).
166. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М. Ж. аналит. химии, 14, 94 (1959).
167. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 331 (1960).
168. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Сотникова Н. П., Сазонова С. К. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 108 (1960).
169. Карабаш А. Г., Самсонова З. Н., Смирнова-Аверина Н. И., Пейзулаев Ш. И. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 265 (1960).
170. Каранович Г. Г. Химические реактивы и препараты, вып. 24. М., изд. ИРЕА, 1961, стр. 54.
171. Карбанова В. П. Зав. лаб., 27, 852 (1961).
172. Карпель Н. Г., Копелович Э. С. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», стр. 161.
173. Каурокава К. Бунсэки кагаку, 14, 359 (1965); РЖХим, 1966, 13Г43.
- 173а. Китагава Х., Алимото И. Нихон киндзоку гаккайси, 22, 3 (1958); РЖХим, № 24, 81358 (1958).
174. Киш П. П., Котелянская Л. И., Киш Е. В. Ж. аналит. химии, 26, 487 (1971).
- 174а. Клячко Ю. А., Шапиро С. А. Курс химического качественного анализа. М., Госхимиздат, 1960.
- 174б. Козинцева В. И., Новиков В. М., Знаменская А. С. Ежегодник ин-та геохимии СО АН СССР. Иркутск, 1969/1970, стр. 340.
175. Колесникова Т. Х., Фесенко Н. Т. Зав. лаб., 20, 893 (1954).
176. Кольтгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ, т. 3. М., Госхимиздат, 1961.
177. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
178. Кольтгоф И. М., Стенгер В. А. Объемный анализ, т. 2. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
179. Комаровский А. Г. Зав. лаб., 16, 1132 (1950).
180. Комарь Н. П. Ж. аналит. химии, 14, 152 (1959).
181. Комиссаренко В. С. Зав. лаб., 22, 1323 (1956).
182. Конкин В. Д. Бюлл. научно-технич. информ. Укр. н.-и. ин-та металлов, № 6, 104 (1958).
183. Конкин В. Д. Зав. лаб., 19, 1163 (1953).
184. Конкин В. Д., Жигарева В. И. Зав. лаб., 27, 143 (1961).
185. Конкин В. Д., Турубинер Л. М., Коробейник С. В. Зав. лаб., 35, 1440 (1969).
186. Коптева З. Ф. Изв. Тимирязевской с.х. академии, № 2, 233 (1956).
187. Коренман И. М., Левина Э. И. Уч. зап. Горьковского ун-та, вып. 32, 149 (1958).
188. Коренман И. М., Лейфер Э. И., Соловьева З. Ф. Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 2, 380 (1959).
189. Коренман Я. И. Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». Изд-во Ростовского ун-та, 1964, стр. 336.

190. *Коренман Я. И.* Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 2, 307 (1960).
191. *Коренман Я. И.* Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 2, 384 (1960).
192. *Коренман Я. И.* Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 1, 140 (1963).
193. *Коренман Я. И.* Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 1, 146 (1963).
194. *Коренман Я. И.* Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 1, 152 (1963).
195. *Коренман Я. И.* Труды по химии и хим. технол. (Горький), вып. 1 (9), 124 (1964).
196. *Корж П. Д.* Зав. лаб., 11, 187 (1945).
197. *Корж П. Д.* Зав. лаб., 16, 1215 (1950).
198. *Коровин Ю. И.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 348.
199. *Костромин А. И.* Уч. зап. Казанского ун-та, 115, № 3, 65 (1955).
200. *Красюкова Н. Г., Хализова В. А.* Минерало-петрографические очерки Забайкалья. Улан-Удэ, 1968, стр. 159.
201. Краткая химическая энциклопедия, т. 2. М., «Советская энциклопедия», 1963.
- 201a. *Крауз Л. С., Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Липатова В. М., Молева В. С.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 175 (1960).
202. *Краус К. А., Нельсон Ф.* Химия ядерного горючего. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. М., Госхимиздат, 1956, стр. 353.
203. *Крот Н. Н., Смирнов-Аверин А. П., Козлов А. Г.* Ж. аналит. химии, 14, 352 (1959).
- 203a. *Кручкова Е. С.* Кандидатская диссертация. Саратовский ун-т, 1964.
204. *Крячкова Т. Н., Колобова К. К.* Труды Всес. ин-та научно-исслед. и проектн. работ огнеупорн. пром., вып. 29, 185 (1960).
205. *Кузнецов В. И.* Докл. АН СССР, 59, 501 (1948).
206. *Кузнецов В. И.* Ж. аналит. химии, 11, 81 (1956).
207. *Кузнецов В. И., Буданова Л. М., Ненашева Л. А.* Зав. лаб., 24, 1053 (1958).
208. *Кузьменко Н. И., Якимец Е. М., Вайнер М. Г.* Труды Уральского политехн. ин-та, № 163, 94 (1967).
209. *Кузьмин Н. М., Попова Г. Д., Кузовлев И. А., Соломатин В. С.* Ж. аналит. химии, 24, 899 (1969).
210. *Кузьмина З. И.* Зав. лаб., 30, 1215 (1964).
211. *Кульберг Л. Ж.* общ. химии, 17, 39 (1947).
- 211a. *Курихара Я., Фукуда К., Соизвара Й.* Сода то энсо, 21, 321 (1970); РЖХим, 1971, 10Г174.
212. *Курокава К.* Нихон кагаку дзасси, 88, 188 (1967); РЖХим, 1968, 11Г41.
213. *Курокава К., Кадзуо И.* Нихон кагаку дзасси, 89, 1076 (1968); РЖХим, 1969, 19Г65.
214. *Лапин И. Н., Слюсарев А. Т., Прилуцкая Н. С.* Сборник научных трудов Ждановского металлург. ин-та, вып. 5, 393 (1960).
215. *Лев И. Е.* Зав. лаб., 30, 47 (1964).
216. *Левитан С. М., Фурер С. В.* Зав. лаб., 18, 324 (1952).
217. *Либерман М. В.* Зав. лаб., 24, 147 (1958).
218. *Лившиц Е. В., Мосова Л. Н.* Зав. лаб., 28, 1329 (1962).
219. *Ли Лань-синь, Чжун Го-цзюнь.* Хуасюэ шицзе, 19, 554 (1965); РЖХим, 1966, 17Г85.
220. *Ли Сянь-цзэн, Сунь Цзи-гэнь.* Хуасюэ шицзе, 14, 14 (1959); РЖХим, № 2, 4716 (1960).
221. *Литвин К. И.* Сборник научных работ Моск. горного ин-та, вып. 1, 97 (1957).
222. *Ломакина Г. Г., Толмачев В. Н.* Зав. лаб., 24, 694 (1958).

223. *Ломакина Г. Г., Толмачев В. Н.* Изв. вузов, Химия и хим. технол., 3, 819 (1960).
224. *Лукин А. М., Заварижина Г. Б.* Химические реактивы и препараты, вып. 24. М., изд. ИРЕА, 1961, стр. 43.
225. *Лукин А. М., Каранович Г. Г., Заварижина Г. Б.* Авт. свид. СССР № 96374 (1952); Бюлл. изобр., № 11, 25 (1953).
226. *Лукьянов В. Ф., Князева Е. М., Орехова К. И.* Ж. аналит. химии, 17, 931 (1962).
227. *Лурье Ю. Ю.* Расчетные и справочные таблицы для химиков. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
228. *Лысенко В. И.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 242.
- 228а. *Львов В. В.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.
229. *Ляликов Ю. С., Систер Ю. Д.* Зав. лаб., 30, 1073 (1964).
230. *Мазаева М. М., Неугодова О. В.* Почвоведение, № 7, 100 (1962).
231. *Малеванний В. А.* Зав. лаб., 30, 1448 (1964).
232. *Мамедов И. А., Гусейнова З. А.* Азерб. хим. ж., № 4, 96 (1969).
233. *Марунина А. Т., Громакова Л. М.* Труды Казанского инженерно-строит. ин-та, вып. 6, 138 (1967).
234. *Маслова Г. Б., Суслова Э. А., Чмутов К. В.* Ж. аналит. химии, 12, 359 (1957).
235. *Мацуэй И.* Бунсэки кагаку, 10, 183 (1961); РЖХим, 1961, 22Д110.
236. *Мацуо У., Камимура С., Кавазути К.* Нихон додзэ хирё дзасси, 30, 90 (1959); РЖХим, № 11, 42374 (1960).
237. *Мазкава С., Йонояма И., Мацумура Э.* Бунсэки кагаку, 14, 650 (1965); РЖХим, 1966, 13Г178.
238. *Мазкава С., Йонояма И., Моринага Х.* Бунсэки кагаку, 16, 455 (1967); РЖХим, 1968, 17Г128.
239. *Мазкава С., Като К.* Бунсэки кагаку, 16, 422 (1967); РЖХим, 1967, 17Г129.
240. *Меламед Ш. Г., Салтыкова А. М.* Зав. лаб., 23, 573 (1957).
241. *Меламед Ш. Г., Салтыкова А. М.* Сб. «Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии», т. 2. Изд-во Львовского ун-та, 1958, стр. 181.
242. *Мелентьев Б. Н., Пономарев А. И.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 265.
243. *Миркин И. Л., Рикман Э. П.* Зав. лаб., 22, 930 (1956).
244. *Миура Т.* Бунсэки кагаку, 14, 310 (1965); РЖХим, 1966, 7Г141.
245. *Михалевский В. Д.* Зав. лаб., 15, 117 (1949).
- 245а. *Михельсон Д. М., Иванов Н. П.* Труды Н.-и. и проектного ин-та азотной пром. и продуктов орг. синтеза, вып. 5, ч. 2, 68 (1970).
246. *Миямото М.* Бунсэки кагаку, 10, 217 (1961); РЖХим, 1961, 22Д115.
247. *Молева В. С., Пейзулаев Ш. И.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 331.
248. *Морачевский Ю. В., Вольф Л. А.* Авт. свид. СССР № 129060 (1959); Бюлл. изобр., № 11, 51 (1960).
249. *Морачевский Ю. В., Вольф Л. А.* Ж. аналит. химии, 15, 656 (1960).
250. *Морачевский Ю. В., Вольф Л. А.* Уч. зап. ЛГУ, № 297, 144 (1960).
251. *Морачевский Ю. В., Вольф Л. А.* Уч. зап. ЛГУ, № 297, 146 (1960).
252. *Муримото И., Судзюки С., Адзали Д.* Бунсэки кагаку, 10, 886 (1961); РЖХим, 1962, 8Д74.
253. *Мустафин И. С., Кашковская Е. А.* Научн. докл. высшей школы, Химия и хим. технол., № 2, 297 (1958).
254. *Мустафин И. С., Кашковская Е. А., Иванова А. И.* Зав. лаб., 24, 1060 (1958).
255. *Мустафин И. С., Кручкова Е. С.* Ж. аналит. химии, 15, 20 (1960).
256. *Мүто Г., Вада И.* Нихон сию гаккайси, 18, 59 (1964); РЖХим, 1965, 22Г79.
257. *Музина З. С.* Зав. лаб., 11, 365 (1945).

258. *Мухина З. С.* Зав. лаб., 14, 1194 (1948).
259. *Мухина З. С., Никитина Е. И., Будагова Л. М., Володарская Р. С., Поляк Л. Я., Тихонова А. А.* Методы анализа металлов и сплавов. М., Оборонгиз, 1959.
260. *Мышкин С. Н.* Зав. лаб., 18, 935 (1952).
261. *Нагаяма Х., Ватанабэ А.* Тэцу то хаганэ, 53, 551 (1967); РЖХим, 1968, 5Г150.
- 261а. *Назаренко В. А., Бирюк Е. А.* Зав. лаб., 21, 20 (1955).
262. *Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Шустова М. Б., Лебедева Н. В., Винковецкая С. Я., Суричан Т. А., Флянтикова Г. В.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 442.
263. *Нака К., Мацумазэ Т., Танака Я.* Бунсэки кагаку, 12, 928 (1963); РЖХим, 1964, 13Г103.
264. *Нака К., Мацумазэ Т., Танака Я.* Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, 13, 300 (1964); РЖХим, 1965, 7Г114.
265. *Накагава Р., Нанви И., Озияги И.* Нихон кагаку кайси, № 1, 60 (1972); РЖХим, 1972, 12Г171.
266. *Недлер В. В., Бродская Б. Д., Ноткина М. А.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 207.
267. *Никитин Е. К., Гурская Т. П.* Изв. вузов, Химия и хим. технол., 3, 591 (1960).
268. *Никитина Е. И.* Зав. лаб., 18, 553 (1952).
269. *Никитина О. Н.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 67.
270. *Нисимура К., Имаи Т.* Бунсэки кагаку, 14, 1066 (1965); РЖХим, 1966, 16Г125.
271. *Нисимура К., Имаи Т.* Бунсэки кагаку, 16, 602 (1967); РЖХим, 1968, 19Г153.
272. *Нисимура К., Имаи Т.* Бунсэки кагаку, 16, 661 (1967); РЖХим, 1968, 19Г56.
273. *Нисимура М., Накая С.* Бунсэки кагаку, 16, 463 (1967); РЖХим, 1968, 24Г93.
274. *Новоковский М. С., Красносельская Е. А.* Уч. зап. Харьковского ун-та, 110; Труды хим. фак. и Н.-и. ин-та химии Харьковского ун-та, № 17, 127 (1961).
275. *Новиков А. И., Егорова Л. А.* Радиохимия, 11, 350 (1969).
276. *Новиков А. И., Рузанкина В. И., Хамидов Б. О.* Докл. АН ТаджССР, 12, № 11, 22 (1969).
277. *Номикос А. И., Дегопик И. Я., Крюков П. А.* Гидрохим. материалы, 24, 52 (1955).
278. *Ноткина М. А.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 203.
279. *Ноткина М. А., Горюшина В. Г.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 225.
280. *Ноткина М. А., Солодовник С. М., Василевская Л. С., Назарова Н. Г.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 513.
281. *Нумерова З. И., Нумеров С. И.* Изв. АН КазССР, серия хим. наук, вып. 4, 29 (1964).
- 281а. *Оболенская Л. И., Каменская Л. С., Бузюкина В. В.* Агрохимия, № 1, 136 (1971).
282. *Огата Х., Хирои К.* Бунсэки кагаку, 7, 483 (1958); РЖХим, № 16, 56837 (1959).
283. *Огата Х., Хирои К.* Бунсэки кагаку, 8, 21 (1959); РЖХим, № 11, 42376 (1960).
284. *Огняник С. С., Осадчий В. В.* Сб. «Методы химического анализа». М., МДНТП, 1969, стр. 168.
285. *Ода Н., Идогара М.* Бунсэки кагаку, 10, 246 (1961); РЖХим, 1962, 1Д128.

286. *Омори С., Накамура С., Хакуси Т., Адзуми Т.* Химэдзи когё дайгаку кэнкю хококу, А, № 21, 102 (1968); РЖХим, 1969, 16Г116.
287. *Орлова Ю. Я., Гусенко Т. В., Сверхина Р. Е.* Зав. лаб., 33, 565 (1967).
- 287а. *Осадзима Ю., Накасима М., Фурутани С.* Бунсэки кагаку, 16, 1297 (1967); РЖХим, 1968, 21Г144.
288. *Останина М. Н., Колечкова А. Ф., Задворнова Е. А.* Труды Всес. ин-та научно-исслед. и проектных работ огнеупорной пром., вып. 38, 178 (1967).
289. *Остроумов Э. А.* Новые методы химического анализа с применением органических оснований. М., Госгеолиздат, 1952.
290. *Остроумов Э. А.* Новые методы химического анализа с применением пиридина и гексаметилентетрамина. Мосгеолиздат, 1940.
291. *Остроумов Э. А.* Применение органических оснований в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
292. *Остроумов Э. А., Волков И. И.* Ж. аналит. химии, 21, 1050 (1966).
293. *Ото И., Мацумото Х.* Когё дагаку дзасси, 60, 689 (1957); РЖХим, № 20, 67321 (1958).
- 293а. *Оцуки М., Накагава М., Маэда Т.* Бунсэки кагаку, 19, 1191 (1970); РЖХим, 1971, 6Г148.
294. *Парташишникова М. З., Шафран И. Г.* Труды Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов и особоистых хим. веществ, вып. 26, 243 (1967).
295. *Пасовская Г. Б.* Ж. аналит. химии, 14, 108 (1959).
296. *Пасовская Г. Б.* Изв. вузов, Химия и хим. технол., 10, 624 (1967).
297. *Пасовская Г. Б.* Труды Ин-та зоол. и паразитол. АН ТуркмССР, 5, 243 (1960).
298. *Паулюганка М. М., Акулович В. М.* Весці АН БССР, серия физ.-техн. н., № 2, 109 (1957).
299. *Певцов Г. А., Красильщик В. З., Скузоватова Т. П.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 81.
300. *Певцов Г. А., Манова Т. Г.* Там же, стр. 88.
301. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Красильщик В. З.* Там же, стр. 515.
302. *Педан Г. П., Караванская Ю. Г., Кухтенкова Г. В.* Зав. лаб., 30, 1448 (1964).
303. *Педан Г. П., Караванская Ю. Г., Кухтенкова Г. В.* Укр. хим. ж., 31, 722 (1965).
304. *Пейве Я., Пакали Г.* Изв. АН СССР, № 3, 59 (1962).
305. *Петров К. Н., Захаров Е. И.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 353.
306. *Петров-Спиридонов А. Е.* Изв. Тимирязевск. с.х. академии, № 1, 229 (1959).
307. *Пилипенко А. Т., Дубовенко Л. И.* Наук. зап. Київськ. ун-ту, 14, № 4, 143 (1955).
308. *Пилюгин Г. Т., Бабенко А. С., Опанасенко Е. П.* Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 33, 97 (1959).
309. *Писарев В. Д., Иванова Т. А.* Зав. лаб., 18, 1112 (1952).
310. *Пластинин В. В.* Зав. лаб., 25, 577 (1959).
311. *Плигин С. Г.* Ж. аналит. химии, 21, 373 (1966).
312. *Плотникова Р. Н., Щербов Д. П.* Труды Казахского н.-и. ин-та минерального сырья, вып. 7, 111 (1962).
313. *Полевая Н. И., Чернова Н. Н., Миркина С. В.* Информ. сборник Всес. н.-и. геол. ин-та, № 1, 119 (1955).
314. *Полякова В. В., Федорова В. В.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М. «Наука», 1965, стр. 460.
315. *Полякова Р. С., Соловьева З. С.* Сб. трудов ЦНИИЧЕРМЕТ, вып. 37, 118 (1964).
- 315а. *Пономарев А. И.* Методы химического анализа железных, титаномангнетитовых и хромовых руд. М., «Наука», 1966.
- 315б. *Пономарев А. И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.

316. Попков К. Н., Кудрявцева А. С. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 486.
317. Попова О. И., Годованная И. Н. Ж. аналит. химии, 20, 355 (1965).
318. Попов М. А. Зав. лаб., 26, 551 (1960).
319. Попов М. В. Сб. «Химия и химическая технология», вып. 3. М., «Недра», 1967, стр. 271.
320. Поповеца А. А. Труды Коми филиала АН СССР, № 14, 139 (1965).
321. Порфирьев Н. А., Евдокимов В. В., Маланничева В. М. Уч. зап. Казанского ун-та, 112, № 4, 111 (1953).
322. Починок Х. Н., Починок В. Я. Ж. аналит. химии, 4, 249 (1949).
323. Починок Х. Н., Починок В. Я. Ж. аналит. химии, 6, 288 (1951).
324. Проценко П. И. Огнеупоры, № 3, 138 (1958).
325. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
326. Пчелинцев Д. А. Сб. «Методы химического анализа и химический состав минералов». М., «Наука», 1967, стр. 5.
327. Рабинович В. А., Куровская О. В. Почвоведение, № 10, 97 (1961).
328. Рабовская С. М., Моисеев А. С., Соболева Н. А. Сборник работ по химическим источникам тока. М.—Л., «Энергия», 1966, стр. 266.
329. Радько В. А., Якимец Е. М. Труды Уральского политехнич. ин-та, № 96, 176 (1960).
330. Резник Б. Э., Чернова А. К. Зав. лаб., 18, 421 (1952).
331. Резникова Н. И. Сб. «Машиностроитель Белоруссии», вып. 4. Минск, 1957, стр. 148.
332. Ринькис Г. Я. Изв. АН ЛатвССР, № 9, 91 (1961).
333. Ринькис Г. Я. Труды Ин-та биол. АН ЛатвССР, 21, 191 (1961).
- 333а. Родякин В. В., Андреев А. Е., Бразин А. М., Бойко А. И., Риганелович А. В. Зав. лаб., 30, 1203 (1964).
334. Романенко Е. Г. Зав. лаб., 33, 809 (1967).
335. Рябчиков Д. Н., Осипова В. Ф. Ж. аналит. химии, 11, 278 (1956).
336. Саввин С. Б., Петрова Т. Б. Ж. аналит. химии, 24, 177 (1969).
337. Савранская А. П., Ханина А. И. Зав. лаб., 35, 559 (1969).
338. Саксин В. Ф., Бузров В. П., Орлов Н. А. Уч. зап. Ярославского технологич. ин-та, 2, 73 (1957).
339. Сапир А. Д. Зав. лаб., 20, 921 (1954).
340. Сато К., Такаутти К. Осака когё гидзюцу сикэнсё нихо, 10, 293 (1959); РЖХим, 1961, 6Д83.
341. Сахарова Я. Г., Шишкина Н. И. Бюлл. научно-техн. информ. Уральского н.-и. ин-та черных металлов, № 8, 103 (1960).
342. Седых Э. М., Иванов Н. П. Зав. лаб., 34, 691 (1968).
343. Седнев М. П., Старобинец Г. Л., Акулович А. М. Ж. аналит. химии, 21, 23 (1966).
344. Сердюк Л. Т., Федорова Г. П. Труды научно-технич. общества черной металлургии. Укр. респ. правл., 4, 154 (1956).
345. Серебрякова Г. В., Божевольнов Е. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., 1965, стр. 495.
346. Серебрякова Г. В., Божевольнов Е. А. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 11. М., изд. ИРЕА, 1965, стр. 55.
347. Серебрякова Г. В., Божевольнов Е. А. Там же, стр. 58.
348. Серебрякова Г. В., Божевольнов Е. А. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16. М., «Химия», 1969, стр. 110.
349. Серебрякова Г. В., Лукин А. М., Божевольнов Е. А. Авт. свид. СССР № 129273 (1959); Бюлл. изобр., № 12, 29 (1960).
350. Сиборг Г., Пераман Н., Холлендер Д. Таблицы изотопов. М., ИЛ, 1956.
351. Силаева Е. В., Петрова Н. П., Курбатова В. И., Степин В. В., Студенская Л. С., Барбаш Т. Л. Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, 5, 136 (1969).
352. Симова Л., Пешкова Л. Годишник н.-и. проект. ин-та рудодоб. и обогащ., Обогат., 5, 119 (1966).
353. Сипцова Э. Г. Уч. зап. Пермского ун-та, 19, № 1, 115 (1961).
354. Скобец Е. М., Иващенко Л. М. Укр. хим. ж., 29, 751 (1963).

355. *Скобец Е. М., Иващенко Л. М.* Укр. хим. ж., 30, 279 (1964).
356. *Скобец Е. М., Иващенко Л. М.* Химия в сельском хозяйстве, № 7, 20 (1965).
357. *Скобец Е. М., Иващенко Л. М.* Доповіді АН УРСР, № 3, 370 (1966).
358. *Славинский М. П.* Физико-химические свойства элементов. М., Металлургиздат, 1952.
359. *Смирнова К. А., Лукин А. М., Высокова Н. Н.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. 31, 14 (1969).
360. *Смышляев С. И., Сидоренкова В. А.* Труды Уральского политехнич. ин-та, 130, 74 (1963).
361. *Солодовник С. М., Бродская Б. Д., Лушина З. К.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 157.
362. *Солодовник С. М., Горюшина В. Г.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 235.
363. *Солодовник С. М., Горюшина В. Г., Арчакова Т. А., Бродская Б. Д., Мальцева В. П.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 230.
364. *Солодовник С. М., Горюшина В. Г., Лушина В. К.* Там же, стр. 147.
365. *Соломин Г. А., Фесенко Н. Г.* Гидрохимические материалы, 33, 128 (1961).
366. *Соломин Г. А., Фесенко Н. Г.* Бюлл. научно-техн. информ. Министерство геол. и охраны недр СССР, № 4, 71 (1961).
367. *Соломин Г. А., Фесенко Н. Г.* Сб. «Современные методы анализа природных вод». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 12.
368. *Сотникова Н. П., Романович Л. С., Пейзулаев Ш. И., Карабаш А. Г.* Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 151 (1960).
369. *Сочеванова М. М.* Зав. лаб., 21, 530 (1955).
370. *Сочеванова М. М., Зарубицкая А. Н.* Бюлл. научно-техн. информ. Гос. геологич. ком-та СССР, ВНИИ экономико-минеральн. сырья и геологоразвед. работ, № 1 (56), 9 (1963).
371. *Сочеванова М. М., Сочеванов В. Г.* Зав. лаб., 26, 543 (1960).
372. *Спиваковский В. Б., Левина Р. Л.* Укр. хим. ж., 29, 978 (1963).
373. *Справочник химика, т. I. Л.— М., Госхимиздат, 1962.*
374. *Справочник химика, т. IV. М.— Л., «Химия», 1965.*
375. *Старобинец Г. Л., Мартинчик Г. С.* Ж. аналит. химии, 16, 538 (1961).
376. *Стефанович Б., Яныч Т.* Гласник хем., друштва, 20, 569 (1955); РЖХим, № 18, 58418 (1956).
377. *Стефанович Б., Яныч Т.* Гласник хем., друштва, 21, 125 (1956); РЖХим, № 12, 41445 (1957).
378. *Строганова А. М.* Труды Пермского мед. ин-та, вып. 31, 159 (1960).
379. *Строганова А. М.* Там же, стр. 163.
380. *Студенская Л. С., Степин В. В., Рахматуллина Л. М., Потравнова А. Н.* Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, 4, 153 (1968).
381. *Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М.* Зав. лаб., 24, 23 (1958).
382. *Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М., Савиновский Д. А.* Ж. аналит. химии, 8, 163 (1953).
383. *Суворовская Н. А., Шихова В. В., Шмаринова И. А.* Сб. «Ионообменные и экстракционные методы в химических обогащительных процессах». М., «Наука», 1965, стр. 36.
384. *Суворовская Н. А., Шихова В. В., Шмаринова И. А.* Сб. «Редкие щелочные металлы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 296.
385. *Судзуки М.* Бунко кэнкю, 8, 134 (1960); РЖХим, 1961, 6Д84.
- 385а. *Судзуки М., Кондо Х., Хирано Ш.* Бунсэки кагаку, 7, 47 (1958); РЖХим, № 21, 70520 (1958).
386. *Судо Э.* Нихон кагаку дзасси, 77, 1449 (1956); РЖХим, № 13, 44820 (1957).
387. *Султымбаева У. М., Зубрилина М. Д.* Изв. КазССР, серия ботан. и почвовед., вып. 2, 70 (1962).
388. *Сухенко К. А.* Зав. лаб., 7, 104 (1938).

389. *Сухенко К. А., Моисеева К. А., Тишин И. Г., Метелина Л. Д.* Зав. лаб., 14, 711 (1958).
390. *Такаги Т., Имото Х.* Бунсэки кагаку, 7, 565 (1958); РЖХим, № 7, 60459 (1959).
391. *Такаги Т., Имото Х.* Бунсэки кагаку, 8, 782 (1959); РЖХим, № 17, 69249 (1960).
392. *Такада Т., Накано К.* Нихон кагаку дзасси, 90, 383 (1969); РЖХим, 1969, 24Г66.
393. *Такагаси М., Уруно Я.* Бунко кэнкю, 10, 110 (1962); РЖХим, 1962, 24Д83.
394. *Такагаси Т.* Бунсэки кагаку, 18, 1399 (1969); РЖХим, 1970, 13Г110.
395. *Такеуци Т., Ито Х., Судзуки М.* Когё кагаку дзасси, 63, 922 (1960); РЖХим, 1961, 3Д53.
396. *Такидзима Я.* Нихон додзё хирёгаку дзасси, 35, 17 (1964); РЖХим, 1965, 14Г105.
397. *Талипов Ш. Т., Ташходжаев А. Т.* Труды Среднеазиатского ун-та, № 55, хим. науки, кн. 7, 141 (1954).
398. *Талипов Ш. Т., Ташходжаев А. Т.* Там же, стр. 145.
399. *Тамаки Я., Уримото Х.* Хогё кагаку дзасси, 68, 1618 (1965); РЖХим, 1966, 14Г58.
400. *Таматэ Р., Отака Ф.* Ибараки дайгаку ногакубу гакудзюцу хококу, № 10, 45 (1962); РЖХим, 1964, 11Г176.
401. *Танака М.* Бунсэки кагаку, 6, 16 (1957); РЖХим, № 10, 66353 (1957).
402. *Танака М.* Нихон кагаку дзасси, 84, 582 (1963); РЖХим, 1964, 4Г65.
403. *Танака М.* Нихон кагаку дзасси, 85, 117 (1964); РЖХим, 1964, 22Г48.
404. *Танака М.* Нихон кагаку дзасси, 85, 119 (1964); РЖХим, 1964, 22Г49.
405. *Тананаев Н. А., Савченко П. С.* Ж. прикл. химии, 6, 974 (1933).
406. *Тананаев Н. А., Савченко П. С.* Укр. хим. ж., 7, 203 (1932).
407. *Тань Цин-минь, Чжоу Цзи-синь, Чэнь Мин-чже, Цао Цзянь-цюнь, Лю Жу-чэнь.* Ухань дасюэ цзыжань кэсюэ сюэбао, № 2, 54 (1960); РЖХим, 1961, 2Д45.
408. *Ташходжаев А. Т., Талипов Ш. Т.* Уч. зап. Бухарского пед. ин-та. Ташкент, стр. 143.
409. *Телешова Р. Л.* Сб. «Методы химического анализа и химический состав минералов». М., «Наука», 1967, стр. 49.
410. *Теодорович И. Л., Мальков Г. М.* Зав. лаб., 18, 532 (1952).
411. *Терещенко А., Некрич М.* Укр. хим. ж., 2, 163 (1926).
412. *Тиаки Э., Томиата Й., Эдзава М.* Бунсэки кагаку, 15, 1047 (1966); РЖХим, 1967, 12Г151.
413. *Тиаки Э., Томиата Й., Эдзава М.* Бунсэки кагаку, 17, 8 (1968); РЖХим, 1968, 19Г150.
414. *Тиховская Е. С.* Ж. аналит. химии, 5, 345 (1950).
415. *Тихонов В. Н.* Аналитическая химия алюминия. М., «Наука», 1971, стр. 42.
416. *Тихонов В. Н.* Ж. аналит. химии, 20, 214 (1965).
417. *Тихонов В. Н.* Ж. аналит. химии, 22, 658 (1967).
- 417а. *Тихонов В. Н.* Ж. аналит. химии, 26, 1616 (1971).
418. *Тихонов В. Н.* Научные труды Тульского пед. ин-та (Химия и хим. технол.), вып. 1, 9, (1968).
419. *Тихонов В. Н.* Труды Всес. н.-и. алюминиево-магниевого ин-та, № 51, 83 (1963).
420. *Тихонов В. Н., Гранкина М. Я., Королева В. И.* Ж. аналит. химии, 19, 59 (1964).
421. *Тихонов В. Н., Мустафин И. С.* Ж. аналит. химии, 20, 390 (1965).
422. *Тихонов В. Н., Мустафин И. С.* Зав. лаб., 30, 1448 (1964).
423. *Тихонов В. Н., Тимофеева А. Г.* Труды Всес. н.-и. алюминиево-магниевого ин-та, № 53, 89 (1964).
424. *Тихонов В. Н., Чепрасова З. В., Никитина А. П., Гранкина М. Я.* Труды Всес. н.-и. алюминиево-магниевого ин-та, № 50, 116 (1963).

425. *Тихонова А. П., Морозова А. А., Родякин В. В.* Сб. трудов Всес. н.-и. и проектн. ин-та титана, 1, 293 (1967).
426. *Торопова В. Ф., Батыршина Ф. М.* Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, «Штиница», 1962, стр. 352.
427. *Торопова А. П., Пасовская Г. Б.* Ж. аналит. химии, 6, 115 (1951).
428. *Турчинский М. Л., Найман Л. З.* Зав. лаб., 30, 673 (1964).
429. *Усатенко Ю. И., Даценко О. В.* Зав. лаб., 14, 1323 (1948).
430. *Усатенко Ю. И., Даценко О. В.* Зав. лаб., 16, 94 (1950).
431. *Файнберг С. Ю., Бляхман А. А., Станкова С. М.* Зав. лаб., 23, 647 (1957).
- 431а. *Федорова Г. П., Сердюк Л. С.* Изв. вузов, Химия и хим. технолог., 4, 686 (1961).
432. *Федорова М. В., Вахрина Г. И., Варова Л. Н., Щуплецова А. И.* Сб. «Пути технического прогресса в магниевой промышленности». Пермское книжное изд-во, 1959, стр. 98.
433. *Фен Цян-шан, Чжан Цзя-цзи.* Хуасюэ шицзе, № 4, 162 (1956); РЖХим, № 1, 863 (1958).
434. *Филимонова Л. Н., Макулов Н. А., Захарова З. А.* Сб. «Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии», т. 2. Изд-во Львовского ун-та, 1958, стр. 40.
435. *Филимонов Л. Н., Макулов Н. А., Захарова З. А.* Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 227 (1960).
436. *Фраткин З. Г., Волохова М. И., Поливанова Н. Г.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 479.
437. *Фраткин З. Г., Поливанова Н. Г.* Там же, стр. 433.
438. *Фраткин З. Г., Поливанова Н. Г.* Там же, стр. 462.
- 438а. *Фудзита Т., Сигэмацу Ц.* Бунсэки кагаку, 19, 893 (1970); РЖХим, 1970, 24Г199.
- 438б. *Фукамати К., Козара Х., Исибаси Н.* Бунсэки кагаку, 19, 1529 (1970); РЖХим, 1971, 13Г103.
439. *Хадеев В. А., Ахмеджанова С. А.* Научн. труды Ташкентского ун-та, вып. 284,3 (1967).
440. *Ханова Т. В., Курьянова Л. А.* Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, 2, 56 (1965).
441. *Харасова Ш., Сакамото Т.* Нихон кагаку дзасси, 74, 862 (1953); РЖХим, № 17, 54746 (1956).
442. *Хасимото, Като.* Нихон киндзоку гаккайси, 20, 216 (1956); РЖХим, № 5, 15750 (1957).
443. *Хаттори Т., Цуказара И., Ямамото Т.* Бунсэки кагаку, 15, 35 (1966); РЖХим, 1967, 1Г133.
- 443а. *Храпов А. Я., Бедарев В. И., Батурич В. Г.* Зав. лаб., 30, 706 (1964).
444. *Цап М. Л., Петровская В. А., Ремизович Т. В.* Бюлл. науч. информ. по землеробству, № 5, 32 (1959).
445. Цветные металлы и сплавы. Методы испытаний. М., Стандартгиз, 1959.
446. *Цудзи Н., Абэ К., Андо М.* Бунсэки кагаку, 11, 648 (1962); РЖХим, 1963, 12Г55.
447. *Чебуркова Е. Е.* Зав. лаб., 16, 663 (1950).
448. *Челан М. Б.* Гласник хем., друштва, 21, 225 (1956); РЖХим, № 23, 74660 (1957).
449. *Черкесов А. И.* Материалы XXII научной конференции Саратовского пед. ин-та, 1961, стр. 95.
- 449а. *Черкесов А. И., Посторонко А. И., Тонкошкуров В. С.* Авт. свид. СССР № 237448 (1968); Бюлл. изобр., № 8, 86 (1969).
- 449б. *Черкесов А. И., Посторонко А. И., Тонкошкуров В. С.* Авт. свид. СССР № 258705 (1968); Бюлл. изобр., № 1 122 (1970).
450. *Черкесов А. И., Пушинов Ю. В.* Ж. аналит. химии, 18, 1392 (1963).
451. *Черкесов А. И., Пушинов Ю. В.* Ж. аналит. химии, 20, 119 (1965).
452. *Черкесов А. И., Пушинов Ю. В.* Зав. лаб., 30, 1053 (1964).
453. *Черкесов А. И., Пушинов Ю. В., Круглова Н. В.* Сб. «Новые исследо-

- вания по аналитическому применению органических реагентов». Изд-во Саратовского ун-та, 1967, стр. 78.
454. *Чжен Бай-линь*. Хуасюэ шицзе, 13, 564 (1958); РЖХим, № 2, 4601 (1960).
455. *Шаевич А. Б., Шубина С. Б.* Промышленные методы спектрального анализа. М., Металлургия, 1965.
456. *Шаферштейн И. Я., Царевская Е. А.* Труды Таджикского с.х. ин-та, 1, 13 (1958).
457. *Шафран И. Г., Соловьев Е. А.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо-чистых хим. веществ, вып. 28, 24 (1966).
458. *Шахтахтинский Г. Б., Асланов Г. А.* Азерб. хим. ж., № 4, 101 (1959).
459. *Шахтахтинский Г. Б., Асланов Г. А.* Азерб. хим. ж., № 3, 133 (1960).
460. *Шахтахтинский Г. Б., Асланов Г. А.* Азерб. хим. ж., № 2, 63 (1961).
461. *Шахтахтинский Г. Б., Асланов Г. А.* Арсенатный метод подометрического определения магнезия и кальция. Баку, «Наука», 1966, стр. 125.
462. *Шахтахтинский Г. Б., Асланов Г. А.* Труды Азербайджанского гос. заочн.-пед. ин-та, № 6, 83 (1959).
463. *Шашкин М. А.* Зав. лаб., 16, 748 (1950).
464. *Швангирадзе Р. Р., Мозговая Т. А.* Ж. аналит. химии, 12, 708 (1957).
465. *Шварц Д. М., Нилова Н. С.* Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 366 (1960).
466. *Шварценбах Г.* Сб. «Комплексометрия». М., Госхимиздат, 1958.
467. *Шведов В. П.* Ж. аналит. химии, 3, 147 (1948).
468. *Шведов В. П.* Ж. аналит. химии, 3, 290 (1948).
- 468а. *Шевченко Ф. Д., Кузина Л. А.* Сб. «Аналитическая химия и экстракционные процессы». Киев, «Наукова думка», 1970, стр. 51.
469. *Шевчук И. А., Никольская Н. Н., Симонова Т. Н.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 14. М., изд. ИРЕА, 1967, стр. 71.
470. *Шемякин Ф. М., Барская С. И.* Зав. лаб., 17, 515 (1951).
471. *Шкробот Э. П., Шебарина Н. И., Бляхман А. А.* Зав. лаб., 35, 539 (1969).
472. *Шмелев Б. А., Данилова Е. И.* Сб. научных работ Московского ин-та народного хоз-ва, вып. 10, 335 (1957).
473. *Шмуляковский Я. Э.* Сб. «Методы исследований продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза». Л., Гостоптехиздат, 1962, стр. 11.
474. *Шрайбман С. С.* Зав. лаб., 13, 930 (1947).
475. *Штейнберг А. Н.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 69.
476. *Шушич М. В., Маркович М.* Гласник хем., друштва, 23—24, 305 (1959); РЖХим, 1961, 10Д68.
477. *Эми, Тозй, Хаями.* Когё кагаку дзасси, 57, 114 (1954); РЖХим, № 5, 13195 (1956).
478. *Эндо Й.* Бунсэки кагаку, 7, 611 (1958); РЖХим, № 16, 56830 (1959).
479. *Эндо Й., Такаги Х.* Бунсэки кагаку, 9, 998 (1960); РЖХим, 1961, 15Д18.
480. *Эндо Й., Хата Т., Наказара Ю.* Бунсэки кагаку, 17, 679 (1968); РЖХим, 1968, 23Г86.
481. *Эндо Й., Хаттори К.* Бунсэки кагаку, 6, 243 (1957); РЖХим, № 17, 57154 (1958).
482. *Юаса Г.* Бунсэки кагаку, 12, 511 (1963); РЖХим, 1964, 6Г158.
483. *Юделевич И. Г., Буянова Л. М., Протопопова Н. П., Джашашева Б. К.* Зав. лаб., 35, 426 (1969).
484. *Юрасова Г. М., Гладышева К. Ф., Зиновьева Л. Д.* Металлург. и хим. пром. Казахстана. Научно-технич. сборник, № 6 (22), 73 (1962).
485. *Юрист И. М., Шахова П. Г.* Зав. лаб., 25, 1298 (1959).
486. *Юркин П., Сильверстов Н.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 457.
487. *Яковлев П. Я., Федоров А. А., Буянов Н. В.* Анализ материалов металлургического производства. М., Металлургиздат, 1961.

488. *Яковлева А. А.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 319.
- 488a. *Яцимирский К. Б., Васильев В. П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
489. *Abbey S., Maxwell J. A.* *Analyt. chim. acta*, **27**, 233 (1962).
490. *Abdel Raheem A. A., Abdel Aziz Amin, Fobouk A. O.* *Z. anal. Chem.*, **171**, 420 (1960).
491. *Abdel Raheem A. A., Abdel Aziz Amin, Moustafa A. S.* *Z. anal. Chem.*, **172**, 344 (1960).
492. *Abdel Raheem A. A., Dokhana M. M.* *Z. anal. Chem.*, **168**, 165 (1959).
493. *Abdel Raheem A. A., Moustafa A. S.* *Analyt. chim. acta*, **21**, 379 (1959).
494. *Abdullah M. I., Rilley J. P.* *Analyt. chim. acta*, **33**, 391 (1965).
495. *Abrahamczik E.* *Angew. Chem.*, **61**, 96 (1949).
496. *Abresch K., Dobner W.* *Arch. Eisenhüttenwesen*, **29**, 25 (1958).
497. *Airoidi R.* *Ann. chimica*, **44**, 127 (1954).
498. *Akaza I.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 980 (1966).
499. *Alessandre A.* *Bull. chem. farmac.*, **94**, 181 (1955); *РЖХим*, N 2, 4134 (1956).
500. *Alten F., Weiland H., Kurmies B.* *Angew. Chem.*, **46**, 697 (1933).
501. *Anderreg C., Flaschka H., Sallmann R., Schwarzenbach G.* *Helv. chim. acta*, **37**, 113 (1954).
502. *Anderson L. L., Aschenbrenner B. C.* *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, **38**, 1803 (1954).
503. *Andersson K. K. G.* *Analyt. Chem.*, **24**, 1028 (1952).
504. *Andrew T. R., Nichols P. N.* *Analyst*, **87**, 25 (1962).
505. *Andrew T. R., Nichols P. N.* *Analyst*, **92**, 156 (1967).
506. *Anger A.* *Mikrochimica acta*, № 3, 512 (1961).
507. *Apostolache S.* *Rev. chim.*, **5**, 278 (1954); *РЖХим*, № 5, 7620 (1955).
508. *Apple R. F., White J. C.* *Talanta*, **8**, 419 (1961).
509. *Arribas J. S., Alvarez B. M. L.* *An. Real. Soc. esp. fis. y quim.*, **B60**, 541 (1964); *РЖХим*, 1965, 15Г69.
510. *Ashizawa T.* *Repts Balneol. Lab. Okayama Univ.*, № 5, 43 (1951); *C. A.*, **46**, 8175c (1952).
511. *Ashizawa T.* *Repts Balneol. Lab. Okayama Univ.*, № 5, 47 (1951); *C. A.*, **46**, 87901 (1952).
512. *Ashthon A. A.* *Analyt. chim. acta*, **30**, 590 (1964).
513. *Asmus E., Klank W.* *Z. anal. Chem.*, **206**, 88 (164).
514. *Asmus E., Kuchenbecker H. Z.* *anal. Chem.*, **248**, 291 (1969).
515. *Asmus E., Schnabel H. Z.* *anal. Chem.*, **200**, 197 (1964).
516. *Atanasiu J. A., Velculescu A. J.* *Z. anal. Chem.*, **97**, 102 (1934).
517. *Atchison C. J., Blamer W. H.* *Analyt. Chem.*, **24**, 1812 (1952).
518. *Athavale V. T., Bhasin R. L., Jandiga B. L.* *Analyst*, **87**, 217 (1962).
519. *Atsua I., Ikeda S., Goto H.* *Sci. Repts Res. Ists. Tihoku Univ.*, **A18**, 76 (1966).
520. *Attoe O. I.* *Soil Sci. Soc. America Proc.*, **23**, 460 (1959).
521. *Bacon A.* *Metallurgia*, **44**, 207 (1951).
522. *Badrinas A.* *Talanta*, **10**, 704 (1963).
523. *Baker J. R., Pearson K. H.* *Analyt. chim. acta*, **50**, 255 (1970).
524. *Balks R., Reekers I.* *Landwirtsch. Forsch.*, № 13, 98 (1959).
525. *Bandhey L. W. J.* *Ind. Eng. Chem.*, **3**, 594 (1911).
526. *Banks J.* *Analyst*, **77**, 484 (1952).
527. *Bannevicz J. J., Kenner C. T.* *Analyt. Chem.*, **24**, 1186 (1952).
528. *Baroza L., Paal T.* *Ann. Univ. scient. Budapest. Sec. chim.*, **7**, 45 (1965); *РЖХим*, 1966, 20Г70.
529. *Barna L., Udvardi M.* *Epitoanyag*, **20**, 64 (1964); *РЖХим*, 1968, 22Г117.
530. *Barney J., Argersinger W., Reynolds C. J.* *Am. Chem. Soc.*, **73**, 3785 (1951).
531. *Baroccio A., Nigro C.* *An. sperim. agrar.*, **10**, 119 (1958); *РЖХим*, № 21, 68667 (1956).
532. *Bauer R., Eisen J.* *Aluminium*, **23**, 290 (1941).

533. *Beater B. E., Maud R. R.* Chemist-Analyst, 48, 10 (1959).
534. *Bečka J.* Biochem. Z., 233, 118 (1931).
535. *Beck G., Berli W.* Mikrochim. acta, № 1, 24 (1957).
536. *Bednar H., Ochiu I., Şuteu E., Lupu I., Cirsteanu A., Bodea N.* Bull. Inst. politehn. Braşov, B8, 9 (1966); РЖХИМ, 1968, 13Г179.
537. *Behal S. P. J.* Instn. Chemists (India), 40, 212 (1968).
538. *Belcher C. B., Bray H. M.* Analyt. chim. acta, 26, 322 (1962).
539. *Belcher R., Close R. A., West T. S.* Chemist-Analyst, 47, 2 (1958).
- 539a. *Bennet W. E., Skovlin D. O.* Analyt. Chem., 38, 518 (1966).
- 539b. *Beran P., Doležal J., Pacap P.* Chem. zvesti, 18, 333 (1964).
540. *Berg R. Z.* anal. Chem., 71, 23 (1927).
541. *Berlin A., Robinson R. J.* Analyt. chim. acta, 24, 224 (1961).
542. *Berman H. A.* ASTM Bull., № 237, 51 (1959).
543. *Berra O., Mendes O.* Ind. y quim (Argent.), 25, 39 (1967); РЖХИМ, 1968, 4Г104.
544. *Bessuand J.* Oleagineux, 13, 743 (1958); РЖХИМ, № 15, 53114 (1959).
545. *Betteridge D., Yoe J. H.* Talanta, 9, 355 (1962).
546. *Bett V.* Hutn. listy, 20, 134 (1965).
547. *Betz I. D., Noll C. A. J.* Am. Water Works. Assoc., 42, 33 (1950).
548. *Bezděková A., Buděšinky B.* Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 199 (1966).
549. *Bhelmasankara Rao C., Venkateswarlu V. Z.* anal. Chem., 198, 183 (1963).
550. *Bieber B., Večeřa Z.* Chem. analit. (Polska), 6, 17 (1961).
- 550a. *Bieber B., Večeřa Z.* Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 59 (1961).
551. *Biedermann W., Schwarzenbach G.* Chimia, 2, 1 (1948).
552. *Birtel H.* Aluminium (BRD), 34, 207 (1958).
553. *Bisque R. E. S.* Sediment. Petrol., 31, 113 (1962).
554. *Blaxman T. W.* Analyst, 87, 907 (1962).
555. *Blessington C. A.* Atomic Absorpt. Newsletter, 8, 72 (1969).
556. *Blümel G.* Chem.-Techn., 12, 409 (1960).
557. *Bobtelsky M., Welwart S.* Analyt. chim. acta, 10, 156 (1954).
- 557a. *Bode H. Z.* anal. Chem., 144, 165 (1955).
558. *Bodenheimer W.* Bull. Res. Council Israel, C6, 73 (1957).
559. *Bodenheimer W., Gaon M.* Bull. Res. Council Israel, A7, 117 (1958).
560. *Bogert M. T., Snell F. D.* Color Trade Index, 14, 109 (1924).
561. *Böhler K.* Röntgen- und Laboratoriumspraxis, 10, 5 (1957).
562. *Borsten H., Knipphorst L. C. E.* De Tex, 12, 419 (1953).
563. *Bosch H.* Tonind-Ztg., 81, 7 (1957).
564. *Bosholm J. J.* prakt. Chem., 29, 65 (1965).
565. *Bovay E.* Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 46, 540 (1955).
566. *Bowden S. R.* Analysis Calcareous Mater., London, Soc. Chem. Ind., 1964, 268.
567. *Bradfield E. G.* Analyst, 85, 666 (1960).
568. *Bradfield E. G.* Analyst, 86, 269 (1961).
569. *Bradfield E. G.* Analyt. chim. acta, 27, 262 (1962).
570. *Breault E. A. J.* Assoc. Offic. Agric. Chemists, 48, 719 (1965).
571. *Breault E. A. J.* Assoc. Offic. Agric. Chemists, 50, 783 (1967).
572. *Bressen F., Besassa G.* Aluminium, 16, 293 (1941); C. A., 42, 3696f (1948).
573. *Briant L.* Chem. News, 53, 99 (1886).
574. *Bricker C. E., Parker G. H.* Analyt. Chem., 29, 1410 (1957).
575. *Brookes H. E., Johnson C. A. J.* Pharmacy and Pharmacol., 7, 836 (1955).
576. *Brown E. G., Hayes T. J.* Analyst, 79, 220 (1954).
577. *Brown E. G., Hayes T. J.* Analyt. chim. acta, 9, 6 (1953).
578. *Brugger G.* Landwirtsch. Forsch., 13, 93 (1960).
579. *Brunisholz G., Genton M., Plattner E.* Helv. chim. acta, 36, 782 (1953).
580. *Bucherer H. T., Mejer F. W. Z.* anal. Chem., 82, 1 (1930).
581. *Buchs A.* Schweiz mineral. und petrogr. Mitt., 44, 83 (1964); РЖХИМ, 1965, 15Г95.
582. *Buciewicz J., Siekierska J.* Przegl. odlewn., 11, Bull. inform. Inst. odlewn., 11, 6 (1962); РЖХИМ, 1962, 4Д80.

583. *Buciewics J., Siekierska J., Wozmacki J.* Prace Inst. Odlewn., 10, 20 (1961).
584. *Büechl H., Flaschka H.* Heu und Co., Chemisch-pharmazeutische Fabrik. Пат. ФРГ, № 115476 (1962); РЖХИМ, 1963, 11Г75.
585. *Burg R. A., Conaghan H. F.* Chemist-Analyst, 49, 100 (1960).
586. *Burke K. E.* Analyt. chim. acta, 34, 485 (1966).
587. *Burriel M. F., Alvares H. C.* An. edafol. y agrobiol., 25, 325 (1966); РЖХИМ, 1967, 9Г63.
588. *Burriel M. F., Alvares H. C.* An edafol. y fisiol. Veget., 18, 11 (1959); РЖХИМ, № 10, 38450 (1960).
589. *Burriel M. F., Alvares H. C.* Chim. analit., 48, 602 (1966).
590. *Burriel M. F., Alvares H. C.* Inform. quim. analit., 19, 105 (1965); РЖХИМ, 1966, 5Г165.
591. *Bussman A. Z.* anal. Chem., 148, 413 (1956).
592. *Butler L. R. P., Brink D. S.* Afric. Industr. Chemist, 17, 152 (1963).
593. *Buzincu J., Nicolaid M.*, Studii si cercetări metalurgie, 1, 217 (1956); РЖХИМ, № 15, 51583 (1957).
594. *Bykowski W.* Przegł. electron, 3, 458 (1962).
595. *Bykowski W., Trawinski J.* Chem. analit. (Polska), 5, 361 (1960).
596. *Campbell D. N., Kenner C. T.* Analyt. Chem., 26, 560 (1954).
597. *Campbell M.* Analyt. Chem., 37, 252 (1965).
598. *Campbell R. T., Reilley C. N.* Talanta, 9, 153 (1962).
599. *Campen W. A. C., Nijst J. H.* Chem. Weekblad., 51, 186 (1955); РЖХИМ, № 8, 22698 (1956).
600. *Campen W. A. C., Sledens A. M.* Chem. Weekblad, 57, 606 (1961); РЖХИМ, 1962, 14Д66.
601. *Cardwell T. J., Magu R. J.* Mikrochem. J., 13, 467 (1968).
602. *Carles J.* Bull. Soc. chim. biol., 39, 445 (1957).
603. *Carrara G., Verprignani G. B.* Gazz. chim. ital., 30, 48 (1900).
604. *Carruthers G.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 412 (1943).
605. *Ceașescu D.* Rev. chim. (RSR), 17, 106 (1966); РЖХИМ, 1967, 1Г108.
606. *Ceașescu D.* Studii și cercetări științ. Acad. RPR, Baza Timișoara. Ser. științe chim., 4, 97 (1957); РЖХИМ, № 7, 23027 (1959).
607. *Ceașescu D. Z.* anal. Chem. 250, 383 (1970).
- 607a. *Ceașescu D., Sirbu A. Z.* Chem., 10, 272 (1970).
608. *Cerrai E., Chersini G. J.* Chromatogr., 13, 211 (1964).
609. *Červenka R., Korbova M.* Chem. listy, 50, 306 (1956).
610. *Challis H. J. G., Wood R. D. F.* Analyst, 79, 762 (1954).
611. *Chalmers R. A.* Analyst, 79, 519 (1954).
612. *Chenery E. M.* Analyst, 89, 365 (1964).
613. *Cheng K. L., Bray R. N.* Soil Sci., 72, 449 (1951).
614. *Cheng K. L., Kurz L. T.* Agric. Food Chem., 8, 24 (1960).
615. *Cheng K. L., Melsted S. W., Bray R. H.* Soil. Sci., 75, 37 (1953).
616. *Chetkowska M., Sosin Z., Streszewska I.* Chim. analit. (Polska), 6, 317 (1961).
617. *Chirnside R., Pritchard C., Rooksby H.* Analyst, 66, 399 (1941).
618. *Chosn A. K., Roy K. L.* Analyt. chim. acta, 14, 504 (1956).
619. *Christensen A. Z.* anal. Chem., 36, 91 (1897).
620. *Christova R., Kruschevska A.* Analyt. chim. acta, 36, 392 (1966).
621. *Chwastowska J.* Chem. analit. (Polska), 7, 731 (1962).
622. *Chwastowska J., Szymczak S.* Chem. analit. (Polska), 14, 1161 (1969).
623. *Cimermann C., Alon A., Maschall J.* Analyt. chim. acta, 19, 461 (1958).
624. *Clarke W. E. J.* Res. and Developm. B. C. I. R. A., 7, 249 (1958).
625. *Close P., Smith W. E., Watson M. T.* Analyt. Chem., 25, 1022 (1953).
626. *Cluley H. I.* Analyst, 79, 567 (1954).
627. *Codell M., Chenery A.* Afric. Mining and Engng. J., 65, 129 (1954).
628. *Codell M., Norwitz G.* Analyt. chim. acta, 18, 265 (1958).
629. *Collier R. E.* Chemist-Analyst, 43, 41 (1954).
630. *Collier R. E.* Chem. and Ind., № 21, 587 (1955).
631. *Condon L. A., Vanderhook G.* Chem. News, 130, 260 (1925).

632. *Corbett J. A.* Analyst, 78, 20 (1953).
633. *Corkins J. T., Pietrzak R. F., Gordon L.* Talanta, 9, 49 (1962).
634. *Carmoş A., Ivonciu O.* Rev. chim. (RSR), 17, 503 (1966); РЖХим, 1967, 10Г131.
635. *Cornfield A. H., Pollard A. G. J.* Sci. Food. Agr., 2, 37 (1951).
636. *Corwin J. F., Dresel A. P., Osuch G. E.* Analyt. Chem., 22, 653 (1950).
637. *Cotterill J. C.* Rept. Atomic Energy Res. Establ., № C/R, 2456 (1958).
638. *Cousa A.* Rev. Fac. cienc. Univ. Lisboa, B4, 88 (1955); РЖХим, № 18, 58420 (1956).
639. *Crışan I. A., Lakatos A.* Rev. chim. (RSR), 17, 557 (1966); РЖХим, 1967, 14Г103.
640. *Cubero V. C. A., Solano H. J. A.* Rev. cienc. farm., 1, 161 (1969); РЖХим, 1970, 22Г5.
641. *Cuttita F., White E. E.* Analyt. Chem., 31, 2087 (1959).
642. *Czajkowna Z.* Przegl. odlewn., 5, 46 (1955).
643. *Dabkowska M.* Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, A21, 1966 (1967).
644. *Danielsson L., Ekström T.* Acta Chem. Scand., 21, 1173 (1967).
645. *Daubner W.* Angew. Chem., 48, 551 (1935).
646. *Daubner W.* Tonind.-Ztg., 68, 183 (1944).
647. *David D. J.* Analyst, 83, 655 (1958).
648. *David D. J.* Analyst, 85, 493 (1960).
649. *Davidson J.* Analyst, 47, 263 (1952).
650. *Dawson J. B., Ellis D. J.* Spectrochim. acta, A23, 565 (1967).
651. *Dean J. A., Bryan H. A.* Analyt. chim. acta, 16, 189 (1957).
652. *De Bruyne P., Hoste I.* Bull. Soc. Chim. belg., 72, 761 (1963); РЖХим, 1964, 14Г140.
653. *Delwiche R., Vosters M.* Chem. Soc. biol. berg., 73, 255 (1964); РЖХим, 1965, 6Г73.
654. *Deterding H. C., Taylor R. G.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 127 (1946).
655. *Dick J. Z.* anal. Chem., 77, 352 (1929).
656. *Diehl H., Ellingboe J. L.* Analyt. Chem., 28, 882 (1956).
657. *Diehl H., Ellingboe J. L.* Analyt. Chem., 32, 1120 (1960).
658. *Diehl H., Lindstrom F.* Analyt. Chem., 31, 414 (1959).
659. *Diehl H., Olsen R., Spielholtz G. I., Jensen R.* Analyt. Chem., 35, 1144 (1963).
660. *Dinnin J. I.* Geol. Surv. Proffes. Paper., № 424-D, 391 (1961).
661. *Dippel T., Kessler W.* Glastechnische Berichte, 34, 249 (1961).
662. *Dirscherl M., Brener H.* Mikrochemie ver. Mikrochim. acta, 40, 322 (1953).
663. *Diskant E. M.* Analyt. Chem., 24, 1856 (1952).
664. *Ditz J., Marecek J., Dvořak J., Rezač.* Z. Chem. Listy, 59, 1357 (1965).
665. *Ditz J., Neumann J., Suk V.* Z. anal. Chem., 251, 298 (1970).
666. *Doering H.* Das Papier, 9, 58 (1955).
667. *Drosdoff M., Nearpass D. C.* Analyt. Chem., 20, 673 (1948).
668. *Dučić V., Krastavčević M.* Hem. ind., 16, № 6, 85 (1962); РЖХим, 1962, 24Г84.
669. *Dümecke G., Wiegmann J.* Silikattechnik, 8, 324 (1957).
670. *Dunning J., Pratt P., Lowmann O. E. J.* Chem. Education, 11, 625 (1934).
671. *Dunstone J. R., Pane E.* Analyst, 84, 110 (1959).
672. *Duval T., Duval C.* Analyt. chim. acta, 2, 45 (1948).
673. *Ebinara M., Mackawa S.* Tetsu-to-Hagane, 38, 40 (1952); C. A., 47, 5299g (1953).
674. *Edcombe L. J., Gregory G. R. E. C.* Analyst, 80, 236 (1955).
675. *Edson S. N., Millis R. H.* Chemist-Analyst, 46, 4 (1957).
- 675a. *Eek L., Casassas E.* Inform. quim. anal., 24, 1 (1970); РЖХим, 1970, 18Г72.
676. *Eichholtz F., Berg R.* Biochem. Z., 225, 352 (1930).
677. *Elbeih I. I. M., Abou-Elnaga M. A.* Chemist-Analyst, 47, 59 (1958).
678. *Elbeih I. I. M., Abou-Elnaga M. A.* Chemist-Analyst, 56, 18 (1967).
679. *Ellis D. W., Demers D. K.* Analyt. Chem., 38, 1943 (1966).

680. *Elwell W. T., Gidley J. A. F.* Analyst, 88, 259 (1963).
681. *Engan S. Z.* phys. Chem. (BRD), 14, 135 (1958).
682. *Erdey L., Gegus E., Cocis E.* Acta chim. Hungar., 11, 277 (1957).
683. *Escarilla A. M.* Talanta, 13, 363 (1966).
684. *Eskelund G. R., Brown T. E.* Proc. Louisiana Acad. Sci., 18, 105 (1956); ПЖХИМ, № 3, 8436 (1957).
685. *Evans R. L.* Analyt. Chem., 20, 87 (1948).
686. *Exertier M.* Circ. inform. techn. centre docum. sider., 19, 783 (1962); ПЖХИМ, 1962, 24Д86.
687. *Fabregas R., Badrinas A., Prieto A.* Talanta, 8, 804 (1961).
688. *Farhan F.* Mikrochemie ver. Mikrochem. acta, 35, 560 (1950).
689. *Faucherre J., Fromage F., Noizet D.* Compt. rend., C262, 1520 (1966).
690. *Federgrün L., Abrao A.* Publ. IFA, № 165, 1(1968); ПЖХИМ, 1969, 19Г148.
- 690a. *Feigl F.* Z. anal. Chem., 72, 113 (1927).
691. *Ferency Z., Almasy A., Szadecky-Vordoss G.* Acta chim. Hungar., 9, 179 (1956).
692. *Ferguson J. W., Richard I. I., O'Laughein I. W., Banks C. V.* Analyt. Chem., 36, 790 (1964).
693. *Fischer J.* Microchemie, 12, 65 (1932).
694. *Flaschka H., Abdine H.* Mikrochimica acta, № 4—6, 770 (1956).
695. *Flaschka H., Amin A., Zaki R.* Chemist-Analyst, 43, 67 (1954).
696. *Flaschka H., Ganchoff J.* Talanta, 8, 720 (1961).
697. *Flaschka H., Huditz F.* Radex-Rundschau, 2, 181 (1952).
698. *Flaschka H., Puschel R.* Z. anal. Chem., 143, 330 (1954).
699. *Flaschka H., Sawyer P.* Talanta, 9, 249 (1962).
700. *Fleet B., Win Soe, West T. S.* Analyst, 94, 269 (1969).
701. *Fog H. A.* Acta chem. Scand., 22, 791 (1968).
702. *Foner H. A.* Analyst, 94, 392 (1969).
703. *Forster W. A.* Analyst, 78, 179 (1953).
704. *Fourne L., Deschams N., Albert P.* Compt. rend., 254, 1640 (1962).
705. *Freeman D. C., White C. E. J.* Am. Chem. Soc., 78, 2678 (1956).
706. *Freitag C.* Chem. Technik, 9, 165 (1956).
707. *Fresenius W., Jander G.* Handbuch der analytischen Chemie, B. IIa. Berlin, 1940.
- 707a. *Fresenius W., Jander G.* Handbuch der analytischen Chemie, Teil 2, B. IIa. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955.
708. *Fresenius W., Schneider W.* Z. anal. Chem., 223, 181 (1966).
709. *Fricke R., Lüke J. Z.* Electrochem., 41, 175 (1935).
710. *Friedrich N., Faborsky M.* Sklar a Keramik, 6, № 5, 114 (1956).
711. *Friese G. Z.* angew. Geol., 6, 279 (1960).
712. *Friese G. Z.* angew. Geol., 6, 615 (1960).
713. *Fritz J. S., Abbink J. E., Pane M. A.* Analyt. Chem., 33, 1381 (1961).
714. *Fritz J. S., Peters M. A.* Talanta, 16, 575 (1969).
715. *Fritz J. S., Waki H.* Analyt. Chem., 35, 1079 (1963).
716. *Gad G., Fürstenau E.* Gesundheit-Ingr., 74, 199 (1953).
717. *Gagliardi E., Khadem-Awal M.* Mikrochim. acta, № 2, 397 (1969).
718. *Gagliardi E., Likussar W.* Mikrochim. acta, № 5—6, 1053 (1965).
719. *Gagliardi E., Theis M.* Z. anal. Chem., 144, 113 (1955).
720. *Gagliardi E., Theis M.* Z. anal. Chem., 144, 264 (1955).
721. *Gamble L. W.* Analyt. Chem., 23, 1817 (1951).
722. *Gamsjager H., Reichert R.* Z. anal. Chem., 158, 356 (1957).
723. *Gärtel W.* Landwirtsch. Forsch., № 13, 89 (1959).
724. *Gasser J. K. R.* Analyst, 80, 482 (1955).
725. *Gebhardt F., Achilles M.* Glastechn. Ber., 38, 487 (1965).
726. *Gegus E.* Acta chim. Hungar., 28, 65 (1961).
727. *Gehrke C. W. J.* Offic. Agric. Chemists, 44, 255 (1961).
728. *Gehrke G. W., Aufsprung M. E., Lee Y. C.* Analyt. Chem., 26, 1944 (1954).
729. *Geilmann W., Tölg G.* Glastechn. Ber., 34, 253 (1961).

730. *Gerber L., Classen R. I., Boruff C. S.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 658 (1942).
731. *German A., Glanta G.* Rev. Chim. (RPR), **14**, 424 (1953); РЖХИМ, 1964, 8Г114.
732. *Gibbs W.* Chem. News, **28**, 51 (1873).
733. *Gillam W. S.* Ind. Eng. Chem., Anal. Chem., **13**, 499 (1941).
- 733a. *Gimenez E. L., Bernal A. A.* Inform. quim. analit., **12**, 13 (1958); РЖХИМ, № 19, 64186 (1958).
734. *Gimesi O., Pady G., Erdey L.* Period. polytechn. chem. Engng., **6**, 15 (1962).
735. *Gjaldback J. K. Z.* anorg. Chem., **144**, 272 (1925).
736. *Glasner A., Skurnik S.* Israel J. Chem., **3**, 143 (1965).
737. *Glemser O., Dauutzenberg W. Z.* anal. Chem., **136**, 254 (1952).
738. *Gmelin L.* Handbuch der anorganischen Chemie, System № 27, Magnesium. Teil B. Berlin, 1939.
739. *Goffinet A.* Bull. Inst. agron. Stat. Rech. Gemblouch, **23**, 166 (1955); РЖХИМ, № 18, 58423 (1956).
740. *Goldstein D.* Analyt. chim. acta, **21**, 339 (1959).
741. *Goldstein D., Libergott E.* Mikrochim. acta, № 1—2, 352 (1962).
742. *Gomez V. H., Rafols-Rovira J. M.* Inform. quim. analit., **13**, 68 (1959); РЖХИМ, № 5, 17516 (1960).
743. *Gooch T. A., Austin M.* Am. J. Sci., **7**, 187 (1899).
744. *Gordon L., Caley E. R.* Analyt. Chem., **20**, 560 (1948).
745. *Goto H., Atsua I., Shoji T.* Z. anal. Chem., **234**, 333 (1968).
746. *Goto H., Kakita Y.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **80**, 1448 (1959); РЖХИМ, № 17, 69107 (1960).
747. *Goto H., Sudo E.* Sci. Reps E. Res. Instr. Tohoku Univ., **A11**, 355 (1959).
748. *Goval S. S., Tandon J. P.* Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 994 (1967).
749. *Govindaraju K.* Appl. Spectrosc., **24**, 81 (1970).
750. *Grad W.* Roczn. nauk. roln., **A86**, 645 (1962); РЖХИМ, 1963, 21Г166.
751. *Graue G. R.* Chem. Labor. Betrieb., **7**, 385 (1955).
752. *Graue G. R., Marotz R., Zohler A.* Angew. Chem., **67**, 123 (1955).
753. *Graue G. R., Zöhber A.* Angew. Chem., **65**, 532 (1953).
754. *Green D. E., Heslop J. A. B., Whitley J. E.* Analyst, **88**, 522 (1963).
755. *Griecius A. J. J. S.* Afric. Chem. Inst., **18**, 100 (1865); РЖХИМ, 1966, 8Г161.
756. *Griswald R. L., Pace N.* Analyst. Chem., **28**, 1035 (1956).
757. *Gundlach H. Z.* Erzbergbau und Metallhüttenwesen, **10**, 177 (1957).
758. *Gundlach H., Koch W., Stövesand G. Z.* Erzbergbau und Metallhüttenwesen, **13**, 179 (1960).
759. *Gvozdanovic D. D.* Bull. Inst. Nucl. Sci., **8**, 151 (1958).
760. *Györbiro K., Poos L., Proszk I.* Magyar Rem. folyoirat, **62**, 102 (1956); РЖХИМ, № 19, 61824 (1956).
- 760a. *Häböck H.* Tonind.-Ztg., **78**, 171 (1954).
761. *Habson F., Stephenson W. H.* Analyst, **84**, 520 (1959).
762. *Hadjiioannou T. P., Papastathoponeos D. S.* Talanta, **17**, 399 (1970).
763. *Hagiwara K.* Bull. Govt. Industr. Res. Inst., Osaka, **17**, 184 (1966).
764. *Hahn F. L. Z.* anal. Chem., **86**, 151 (1931).
765. *Hahn F. L. Z.* anal. Chem., **86**, 153 (1931).
766. *Hahn F. L. Z.* anal. Chem., **174**, 121 (1960).
767. *Hahn F. L., Hartleb E. Z.* anal. Chem., **71**, 227 (1927).
768. *Hahn F. L., Scheiderer G.* Ber., **57**, 1855 (1924).
769. *Hahn F. L., Vielweg K., Mayer H.* Ber., **60**, 972 (1924).
- 769a. *Hahn F. L., Wolf H., Jäger G.* Ber., **57**, 1894 (1924).
770. *Haigh N.* Metallurgia, **52**, № 311, 154 (1955).
771. *Halasz A., Janosi A., Vielanyi K.* Vespreni Vegyipari egyet. Közl., **5**, 151 (1961); РЖХИМ, 1962, 24Д179.
772. *Hall R. I., Gray G. A., Flynn L. R.* Analyst, **91**, 102 (1966).
773. *Halls D. I., Townshend A.* Analyt. chim. acta, **36**, 278 (1966).
774. *Hamesse R.* Ingr. chimiste, **37**, 111 (1953); РЖХИМ, № 10, 29310 (1956).

775. *Hamlau M.* Afinidad, 22, № 237, 176 (1965); PЖХИМ, 4Г91 (1966).
776. *Hamm R.* Mikrochim. acta, № 1—3, 268 (1956).
777. *Haranczyk C.* Cement, Wapno, Gips, 12, 30 (1956); PЖХИМ, № 21, 68665 (1956).
778. *Hardin L. J., Mc Intire W. H.* Assoc. Offic. Agr. Chemists, 32, 139 (1949).
779. *Harrison F. H.* Metallurgia, 70, 251 (1964).
780. *Harrison G. E.* Photoelectr. Spectrum. Group. Bull., № 12, 327 (1959).
781. *Harvey A. E., Komarmy I. M., Wyatt G. M.* Analyt. Chem., 25, 498 (1953).
782. *Haslam J., Squirrel D. C. M., Blackwell I. M.* Analyst, 85, 27 (1960).
- 782a. *Hayashi T., Kawai S., Ohno T.* Chem. and Pharm. Bull., 18, 2407 (1970).
783. *Hazel W. M., Eglof W. K.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 759 (1946).
784. *Heagy F. C.* Canad. J. Research, Sect. E, 26, 295 (1948).
785. *Hedebrandt A. Z.* anal. Chem., 37, 218 (1898).
786. *Hegedüs A. J., Bali M.* Mikrochim. acta, № 5, 721 (1961).
787. *Hegemann F., Thomann H.* Ber. Dtsch. keram. Ges., 38, 345 (1941).
788. *Heller H. A., Lewis R. W.* Analyt. Chim., 25, 1038 (1953).
789. *Herbst K. H.* Spectrochim. acta, 1323, 489 (1968).
790. *Hering R.* Wiss. Z. Pädagog. Inst. Güstrow, F. Biol.-Chem. Polytechn., 4, 57 (1965—1966).
- 790a. *Hering R., Fritsch L., Bistri W.* Wiss. Z. Pädagog. Inst. Güstrow. Biol.-Chem. Polytechn., 5, 43 (1966).
791. *Herman Z.* Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 1925 (1961).
792. *Hessler W.* Bergakademie, 16, 685 (1964).
793. *Hessler W.* Bergakademie, 17, 223 (1965).
794. *Heyn A. H. A., Finston H. L.* Analyt. Chem., 32, 328 (1960).
795. *Hibbard P. L.* Ind. Eng. Chem., 11, 754 (1919).
796. *Hirano S., Mizuike A.* Бунсэки кагакү, 9, 623 (1960); PЖХИМ, 1961, 7Д111.
797. *Hofer A., Heidinger R.* Z. anal. Chem., 230, 95 (1967).
798. *Hofmann W. S. J.* Biol. Chem., 118, 37 (1937).
799. *Hollingshead R. G. W.* Oxine and its Derivatives, vol. 2. London, 1954.
800. *Holth T.* Analyt. Chem., 21, 1221 (1949).
801. *Honjo T.* Nippon Kinzoku Gakkaishi, B15, 444 (1951); C. A., 1953, 12112d.
802. *Hough W. A., Ficklen J. B. J.* Am. Chem. Soc., 52, 4752 (1930).
803. *Howick L. C., Ford N. L., Jones J. L.* Talanta, 10, 193 (1965).
804. *Humphrey J. R.* Analyt. Chem., 37, 1604 (1965).
805. *Hunter G.* Analyst, 83, 93 (1958).
806. *Hunter G.* Analyst, 85, 12 (1960).
807. *Hunter J. G.* Analyst, 75, 91 (1950).
808. *Huygen C.* Water, 51, № 25, 461 (1967); PЖХИМ, 1968, 10Г145.
809. *Iczalik A.* Hutnik, 22, 445 (1955).
810. *Ingman F., Ringbom A.* Mikrochim. J., 10, 545 (1966).
811. *Ingram B. L., Bean L.* Analyt. Chem., 25, 1217 (1953).
812. *Ishii H., Einaga H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1531 (1967).
813. *Jackson R. C., Stross W., Wadsworth L. H.* Metallurgia, 58, 305 (1958).
814. *Jahrman L., Matic M.* Talanta, 9, 219 (1962).
815. *Jankovský I.* Z. anal. Chem., 220, 26 (1966).
816. *Jankowski S. J., Freiser H.* Analyt. Chem., 33, 776 (1961).
817. *Jasinski T., Smagowski H.* Chem. analit. (Polska), 14, 829 (1969).
818. *Jaza-Bykowski W.* Acta chim. Hungar., 30, 329 (1962).
819. *Jenks I. L.* Trans. Illinois State Acad. Sci., 36, 126 (1943); C. A., 38, 931 (1944).
820. *Jeness R.* Analyt. Chem., 25, 966 (1953).
821. *Jensen H. L., Henriksen A.* Acta agric. Scand., 5, 98 (1954).
822. *Johannes W., Althaus E.* Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., № 10, 377 (1968).
823. *Jones D. I. H., Thomas T. A., Hilger J.,* 9, 39 (1965); PЖХИМ, 1966, 17Г204.

824. *Jordan D. E., Callis C. F.* *Analyt. Chem.*, **30**, 1991 (1958).
825. *Jordan D. E., Monn D. E.* *Analyt. chim. acta*, **37**, 42 (1967).
826. *Jordan D. E., Monn D. E.* *Analyt. chim. acta*, **39**, 401 (1967).
827. *Jouis E., Lecacheux M. R.* *Ann. Inst. not. recn. agron.*, № 1, 113 (1960); *РЖХИМ*, 1961, 4Г44.
828. *Jurczyk I.* *Z. anal. Chem.*, **240**, 236 (1968).
829. *Jurczyk I., Szarowics I.* *Hutnik (Polska)*, **36**, 295 (1969); *РЖХИМ*, 1970, 3Г155.
830. *Kac-Kacas M., Chojnacki A.* *Roczn. nauk. roln.*, **A88**, 73 (1963); *РЖХИМ*, 1964, 6Г77.
831. *Kakita Y., Goto H.* *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A12**, 33 (1960); *РЖХИМ*, 1961, 14Д12.
832. *Kallaunern O., Preller I.* *Chem. Ztg.*, **36**, 449, 462 (1912).
833. *Kalman L., Vago A.* *Magyar Kem. Folyoirat*, **61**, 416 (1955); *РЖХИМ*, № 15, 47273 (1956).
- 833a. *Kamakaris V., Levenskas A.* *Mokslo darbai, Vilniaus univ. Matem. fis. ir chem. mokslu Ser.*, **6**, 53 (1956); *РЖХИМ*, № 4, 10977 (1958).
834. *Kamemoto S., Samagishi S.* *Nature (Eng.)*, **209**, № 4914, 65 (1964).
835. *Kanamori N., Kitano Y. J.* *Earth Sci. Nagoy. Univ.*, **14**, 1 (1966).
836. *Kapitanczyk K., Kicciar S.* *Zesz. nauk. Politechn. noznansk.*, № 30, 99 (1965); *РЖХИМ*, 1966, 17Г207.
837. *Kar B. C., Gupta M. K. J.* *Scient. and Industr. Res. (B—C)* **14**, A570 (1955).
838. *Kar K. R., Singh G.* *Analyt. chim. acta*, **35**, 259 (1966).
839. *Kar K. R., Singh G.* *Mikrochim. acta*, № 2, 388 (1969).
840. *Karsten P., Kies H. L., Van Engelen H. T. J., De Hoag P.* *Analyt. chim. acta*, **12**, 64 (1955).
841. *Kemula W., Brachaczek W., Hulanicki A.* *Chem. analit. (Polska)*, **9**, 43 (1964).
842. *Kenyon O. A., Oplinger G.* *Analyt. Chem.*, **27**, 1125 (1955).
843. *Khalifa H.* *Z. anal. Chem.*, **159**, 410 (1958).
844. *Khalifa H., Bishara S. W.* *Z. anal. Chem.*, **184**, 11 (1961).
845. *Khalifa H., Khater M. M.* *Z. anal. Chem.*, **183**, 24 (1961).
846. *Kick H., Bucher R.* *Landwirtsch. Forsch.*, **10**, 96 (1957).
847. *Kietczewski W., Matusiewicz K.* *Chem. analit. (Polska)*, **13**, 787 (1968).
848. *King H. G. G., Pruden G., Janes N. F.* *Analyst*, **92**, 695 (1967).
849. *Kinnunen J., Wennerstrand B.* *Chemist-Analyst*, **44**, 41 (1955).
850. *Kirby K. W., Crawley R. H. A.* *Analyt. chim. acta*, **19**, 363 (1958).
851. *Kiss T. A., Suranyi T. M.* *Mikrochim. acta*, **41**, 378 (1967).
852. *Kiss T. A., Suranyi T. M.* *Mikrochim. acta*, № 5, 1102 (1968).
853. *Kizyk A., Merceş A.* *Studii tehn. și econ.*, **13**, № 44, 15 (1966); *РЖХИМ*, 1967, 7Г111.
854. *Kleine W. D. J.* *Am. Chem. Soc.*, **51**, 2096 (1929).
855. *Klewska A., Dominik S.* *Acta polon. pharmac.*, **18**, 111 (1961).
856. *Klingenfuss M.* *Z. anorgan. Chem.*, **138**, 195 (1924).
857. *Knauer G. A.* *Analyst*, **95**, 476 (1970).
858. *Knight A. G.* *Chem. and Ind.*, **51**, 1141 (1951).
859. *Knöffler O.* *Ann.*, **230**, 345 (1885).
860. *Knutson K. E.* *Analyst*, **82**, 241 (1957).
861. *Kobrova M.* *Chem. Listy*, **48**, 1167 (1954).
862. *Kobrova M.* *Col. Czech. Chem. Comm.*, **20**, 17 (1955).
863. *Kodama M., Murato M.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2405 (1968).
864. *Koittyohann S. P., Pickett E. E.* *Spectrochim. acta*, **B23**, 673 (1968).
865. *Kolthoff I. M.* *Biochem. Z.*, **185**, 344 (1927).
866. *Kolthoff I. M.* *Mikrochemie*, **8**, 180 (1930).
867. *Kolthoff I. M.* *Rec. trav. chim.*, **41**, 787 (1922).
868. *Koniakovsky L.* *Aluminium*, **25**, 208 (1943).
869. *Kopřiva B., Tvrznik K.* *Sb. Vysoke Skoly chem.-technol. Praze. Potrav. technol.*, **6**, 315 (1962); *РЖХИМ*, 1964, 6Г78.
870. *Körbl I., Přebil R.* *Chem. listy*, **51**, 1804 (1957).

871. *Körbl I., Příbil R.* Col. Czech. Chem. Comm., **23**, 873 (1958).
872. *Körbl I., Vydra F.* Chem. listy, **51**, 1457 (1957).
873. *Körös E.* Ann. Univ. Scient. budapest. Sec. chim., **2**, 263 (1960).
874. *Körös E.* Magyar kemiar folyoirat, **59**, 137 (1953); РЖХИМ, № 12, 3110Z (1954).
875. *Koulombau I., Marie M. M.* Chim. analyt., **41**, 3 (1959).
- 875a. *Kovacs G. S., Tarnoky K. E.* Analyt. chim. acta, **21**, 297 (1959).
876. *Kozlicka M., Kubica M.* Chem. analit. (Polska), **12**, 841 (1967).
877. *Kozlicka M., Kubica M.* Chem. analit. (Polska), **12**, 1315 (1967).
878. *Kozlicka M., Szelag M.* Prace inst. hutn., **14**, 63 (1962).
879. *Kralova M., Hreisova I.* Sb. Vysoke Skoly chem.-technol. Prdzl. Odd. mineral., **5**, 31 (1961); РЖХИМ, 1963, 21Г112.
880. *Křišova J.* Stavivo, **34**, 239 (1956).
881. *Krleža F.* Croat. chem. acta, **41**, 9 (1969); РЖХИМ, 1969, 22Г87.
882. *Kuemmel D. F., Karl H. L.* Analyt. Chem., **26**, 386 (1954).
883. *Kullgren C. Z.* phys. Chem., **85**, 473 (1913).
884. *Kunkel H. O., Pearson P. B., Schweigert B. S.* J. Lab. Clin. Med., **32**, 1027 (1948).
885. *Kysela A.* Rev. chim. (RSR), **17**, 109 (1966); РЖХИМ, 1967, 1Г107.
886. *Lacy J.* Talanta, **10**, 1031 (1963).
887. *Ladu Z., Pruszyńska I.* Chem. analit. (Polska), **3**, 963 (1958).
888. *Langford K. E.* Electroplating, **5**, 41 (1952); C. A., **46**, 5483g (1952).
889. *Langmyhr F. J., Paus P. E.* Analyt. chim. acta, **43**, 397 (1968).
890. *La Rochel A. E., Fourmier J. A.* Am. Foundryman, **17**, 65 (1950).
891. *Lauristen H. B.* Dansk. tudsskr. farmaci, **27**, 241 (1953); РЖХИМ, № 1, 611 (1955).
892. *Lazebnikow V.* Hutnik (Praha), **5**, 377 (1955).
893. *Lejevre P.* Ann. Inst. nat. rech. agron., **A9**, 491 (1958).
894. *Leithe W., Hofer A.* Mikrochim. acta, № 2, 268 (1961).
895. *Leithe W., Hofer A.* Mikrochim. acta, № 2, 277 (1961).
896. *Leminger O., Farský M.* Пат. СССР 121486 (1965); РЖХИМ, 1968, 16Г75П.
897. *Leo R.* Wiss. Z. Hochschule Schwermaschinenbau Magdeburg, **1**, 121 (1957).
898. *Leo R.* Wiss. Z. Hochschule Schwermaschinenbau Magdeburg, **1**, 237 (1957).
899. *Lerner M. W., Pinto L. J.* Analyt. Chem., **31**, 549 (1959).
900. *Lever J. M.* Ind. chim. belge, **34**, 287 (1969); РЖХИМ, 1969, 21Г146.
901. *Lewis L. L., Melnick L. M.* Analyt. Chem., **32**, 38 (1960).
902. *Lewis L. L., Nardozzi M. I., Melnick L. M.* Analyt. Chem., **33**, 1351 (1961).
903. *Lindstorm F., Diehl H.* Analyt. Chem., **32**, 1123 (1960).
904. *Lindt V.* Mat. Erz., **10**, 420 (1913).
905. *Liteanu C., Pirvu I.* Studia Univ. Babeş-Bolyai. Chem., № 2, 83 (1959); РЖХИМ, 1961, 12Д51.
906. *Lott P. F., Cheng K. L.* Chemist-Analyst, **46**, 30 (1957).
907. *Lott P. F., Cheng K. L.* Chemist-Analyst, **48**, 13 (1959).
908. *Lounama N.* Spectrochim. acta, **7**, 358 (1956).
909. *Lucu J.* Analyst, **90**, 65 (1965).
910. *Ludwig E. E., Jonsson C. R.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 895 (1942).
911. *Luke C. L.* Analyt. Chem., **28**, 1443 (1956).
912. *Luke C. L., Cambell M. E.* Analyt. Chem., **26**, 1778 (1954).
913. *Lukens H. S.* J. Am. Chem. Soc., **54**, 2373 (1932).
914. *Macphee W. S. G., Ball D. F.* J. Sci. Food. and Agric., **18**, 376 (1967).
915. *Madhava Menon V. P., Sankar Das M.* Analyst, **83**, 434 (1958).
916. *Majumdar A. K., Poll B. K.* Z. anal. Chem., **174**, 429 (1960).
917. *Malat M., Suk V., Jeničkova A.* Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 1156 (1954).
918. *Malinek M., Soudny M.* Hutn. listy, **16**, 358 (1961).
919. *Malinowski J., Szymczak S.* Chem. analit. (Polska), **7**, 943 (1962).
920. *Maljaroff K. L., Matskiewitsch W. B.* Z. anal. Chem., **98**, 33 (1934).

921. *Malmstadt H. V., Hadjiioannou T. P.* *Analyt. chim. acta*, **19**, 563 (1958).
922. *Malmstadt K. V., Hadjiioannou T. P.* *J. Agric. and Food Chem.*, **7**, 418 (1959).
923. *Malmstadt H. V., Roberts C. D.* *Analyt. Chem.*, **28**, 1408 (1956).
924. *Malvano K.* *Analyt. chim. acta*, **38**, 341 (1967).
925. *Manna L., Strunk D. H., Adams S. L.* *Analyt. Chem.*, **29**, 1885 (1957).
926. *Mannchen W.* *Metall*, **5**, 378 (1951).
927. *Mannchen W.* *Neue Hütte*, **1**, 163 (1956).
928. *Mann C. K., Yoe Y. H.* *Analyt. chim. acta*, **16**, 155 (1957).
929. *Mann C. K., Yoe Y. H.* *Analyt. Chem.*, **28**, 202 (1956).
930. *Manning P. B., Smith I. B. J.* *Assoc. Offic. Agric. Chemists*, **45**, 690 (1962).
931. *Mara M., Polouš R., Pavelka V.* *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 2240 (1960).
932. *Marcinka K.* *Acta geol. et geogr. Univ. Commeniane Geol., et geogr. Univ. Commeniane Geol.*, № 6, 520 (1961); РЖХИМ, 1964, 13Г39.
933. *Marcinkowska J.* *Przegl. odlewn.*, **10**, 53 (1960); РЖХИМ, 1961, 11Д62.
934. *Marcinkowska J.* *Zesz. nauk. Politechn. Czestochow*, № 9, 71 (1960); РЖХИМ, 1962, 18Д62.
935. *Marczenko Z., Kasiura K.* *Chem. analit. (Polska)*, **7**, 775 (1962).
936. *Marczenko Z., Moiski M.* *Chem. analit. (Polska)*, **12**, 1155 (1967).
- 936a. *Mareška V.* *Talanta*, **16**, 1486 (1969).
937. *Marhol M., Cheng K. L.* *Analyt. Chem.*, **42**, 652 (1970).
938. *Mariott W. M., Howland J. J.* *Biol. Chem.*, **32**, 233 (1917).
939. *Marshall G. B., West T. S.* *Talanta*, **14**, 823 (1967).
940. *Martin J., Wagner W.* *Talanta*, **9**, 265 (1962).
941. *Matouschek F.* *Analyt. Chem.*, **24**, 1028 (1952).
942. *Matouschek F.* *Radex-Rundschau*, № 5, 240 (1958).
943. *Matouschek F.* *Zement-Kalk-Gips*, **12**, 267 (1959).
944. *Maurice M. J.* *Analyt. chim. acta*, **20**, 181 (1959).
945. *Mazoyer R.* *Ann. Inst. nat. rech. agron.*, **4**, 257 (1953).
946. *Mazoyer R.* *Ann. Inst. nat. rech. agron.*, **A5**, 1009 (1954).
947. *Mazza L., Sardo L.* *Gazz. chim. ital.*, **13**, 1155 (1963); РЖХИМ, 1965, 6Г63.
948. *Mazza L., Sardo L., Frache R.* *Gazz. chim. ital.*, **95**, 599 (1965); ЖХИМ, 1966, 2Г62.
949. *Mazznali L.* *Rev. chim. miner.*, **5**, 505 (1967); РЖХИМ, 1968, 5Г81.
950. *Mc Allister R. A.* *Analyst*, **79**, 522 (1954).
951. *Mc Callum J. K.*, *Canad. J. Chem.*, **34**, 921 (1956).
952. *Mc Cann H. G.* *Analyt. Chem.*, **31**, 2091 (1959).
- 952a. *Mc Kend. J.* *Analyt. Chem.*, **32**, 1193 (1960).
953. *Mehlich A. J.* *Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **39**, 518 (1956).
954. *Mehlig J. P. J.* *Chem. Educ.*, **12**, 288 (1935).
955. *Meilz M. J., Mesimer W. J., Atkin M.* *Anal. Chem.*, **30**, 361 (1958).
956. *Melgara E.* *Metallurgia ital.*, **50**, 378 (1958); РЖХИМ, № 9, 30983 (1959).
957. *Meloche V. W., Shapiro R.* *Analyt. Chem.*, **26**, 347 (1954).
958. *Meyrowitz R.* *Am. Mineralogist*, **49**, 769 (1964).
959. *Michaelis C., Evesla de S., Coulter P., Fortman J.* *Analyt. Chem.*, **34**, 1764 (1962).
960. *Middleton K. R.* *Analyst*, **86**, 111 (1961).
961. *Mihai F., Roch B., Moraru A.* *Bull. științ. și tehn. Inst. politehn. Timișoara*, **12**, 441 (1967); РЖХИМ, 1968, 18Г56.
962. *Mikkelsen D. S., Toth S. J. J.* *Am. Soc. Agron.*, **39**, 165 (1947).
963. *Mikkelsen D. S., Toth S. J., Prince A. L.* *Soil Sci.*, **66**, 385 (1948).
964. *Miles M. J., Mesimer W. J., Atkin M.* *Analyt. Chem.*, **30**, 361 (1958).
965. *Miller C. C., Mc Lemman I. C. J.* *Am. Chem. Soc.*, **62**, 656 (1940).
966. *Millner T., Horkay K.* *Acta techn. Acad. scient. hung.*, **33**, 201 (1961).
967. *Mitchell T. A.* *Analyst*, **79**, 280 (1954).

968. *Mituzas I.* Liet. TSR aukštųjų mokykelių mokslų darbai. Chemija iz chem. technol., № 5, 13 (1964); РЖХим, 1965, 6Г71.
969. *Modreanu F., Fisel S., Sarpov A.* Naturwiss., 44, 613 (1957).
970. *Mohr F. Z.* anal. Chem., 12, 37 (1873).
971. *Monnier D., Roueche A.* Helv. chim. acta, 47, 103 (1964).
972. *Moravec I.* Sb. českosl. akad. semed. ved. Postl. výroba, 6, 1015 (1960); РЖХим, 1961, 8Д158.
973. *Morette A., Divard-Nia D.* Ann. pharmac. franc., 20, 27 (1962); РЖХим, 1963, 2Г34.
974. *Morris A. G.* Analyt. Chem., 33, 599 (1961).
975. *Morris A. M.* Analyt. chim. acta, 42, 397 (1968).
976. *Mukerji S. K., Sharwa H. L.* Talanta, 14, 1123 (1967).
977. *Müller-Uri G.* Exptl. Techn. Phys., 7, 59 (1959).
978. *Münch U. Z.* anal. Chem., 212, 419 (1965).
979. *Munk H.* Landwirtschaft. Forsch., 11, 249 (1966).
980. *Muraca R. F., Reitz M. T.* Chemist-Analyst, 43, 73 (1954).
981. *Murakami I.* Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 52 (1962).
982. *Murmann E. Z.* anal. Chem., 49, 688 (1910).
983. *Muter R. B., Cockrell C. F.* Appl. Spectrosc., 23, 493 (1969).
984. *Narebski W.* Krawt. geol., 6, 1 (1963).
985. *Natchev I., Filipov D.* Докл. Болг. АН, 22, 480 (1969).
986. *Nelson F., Holloway J. H., Kraus K. A. J.* Chromatogr., 11, 258 (1963).
987. *Nesbitt R. M.* Analyt. chim. acta, 36, 413 (1966).
988. *Nestoridis A.* Analyst, 95, 51 (1970).
989. *Neubauer H. Z.* angew. Chem., 9, 439 (1896).
990. *Neubauer H. Z.* anogr. Chem., 22, 162 (1899).
991. *Newman E. J., Watson C. A.* Analyst, 88, 506 (1962).
992. *Nielsen J. P.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 649 (1939).
993. *Nigam R. C. Z.* Anal. Chem., 234, 352 (1968).
994. *Nigam R. C. Z.* anal. Chem., 237, 351 (1968).
995. *Nigam R. C., Prakasch D.* Chim. analyt., 51, 480 (1969).
996. *Nikolardot P., Dandurand F.* Rev. de Metallurgie, 16, 193 (1919).
997. *Njegovan V., Marjanovic V. Z.* anal. Chem., 82, 154 (1930).
998. *Njegovan V., Marjanovic V. Z.* anal. Chem., 89, 118 (1932).
999. *Nostiezius A.* Magyar kem. folyoirat, 74, 612 (1968); РЖХим, 1969, 21Г92.
1000. *Obermiller E. L.* Fuel, 44, 199 (1965).
1001. *Ocklerbloom N., Martell A. E. J.* Am. Chem. Soc., 80, 2351 (1958).
1002. *Okamoto M., Thomas J. W.* Analyt. Chem., 26, 1072 (1954).
1003. *Oliveira M. J.* Engenharia e quim., 8, 10 (1956); РЖХим, № 12, 41442 (1957).
1004. *Olsen E. D., Adamo F. S.* Analyt. Chem., 39, 81 (1967).
1005. *Orance M., Phein H. C. J.* Biol. Chem., 189, 379 (1951).
1006. *Ota K.* Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, B15, 136 (1951); C. A., 47, 12104b (1953).
1007. *Otterbein H.* Zement-Kalk-Gips, 10, 57 (1957).
1008. *Ottolini A. C.* Analyt. Chem., 31, 447 (1959).
1009. *Padxye V. P.* Analyst, 82, 634 (1957).
1010. *Palmer S. M., Reynolds G. F. Z.* anal. Chem., 216, 202 (1966).
1011. *Palyi G.* Karsztés barlangkutatás, 5, 77 (1967); РЖХим, 1969, 2Г71.
1012. *Palyi G.* Magyar kem. folyoirat, 73, 320 (1967); РЖХим, 1968, 3Г67.
1013. *Pamnani K. Z.* anal. Chem., 222, 399 (1966).
1014. *Panek Z., Zemanova D., Novak I.* Silikaty, 11, 67 (1967).
1015. *Parrisch J. R.* Proc. Inform. Soc. Sugar Can e Technol., 8, № 23 (1953); C. A., 47, 12847e (1953).
1016. *Pate J. B., Robinson R. J. J.* Marine Res., 19, 12 (1961).
1017. *Patnaik R. K., Pani S. J.* Indian Chem. Soc., 42, 527 (1965).
1018. *Patrovsky V.* Coll. Czech. Chem. Comm., 32, 2656 (1967).
1019. *Patrovsky V. Z.* anal. Chem., 230, 355 (1967).
1020. *Patrovsky V. Z.* anal. Chem., 230, 428 (1967).

1021. *Patrovsky V., Huka M.* Chem. listy, 50, 1108 (1956).
1022. *Patrovsky V., Huka M.* Col. Czech. Chem. Comm., 21, 1599 (1957).
1023. *Patton J., Reeder W.* Analyt. Chem., 28, 1026 (1956).
1024. *Pauly J., Sabbioni E., Girardi F.* Compt. rend., C263, 870 (1966).
1025. *Peaslee D. E.* Proc. Am. Soc. Soil Sci., 30, 443 (1966).
1026. *Peck L. C., Smith V. C.* Geol. Surv. Profess. Paper, № 424-D, 401 (1961).
1027. *Peech M.* Proc. Am. Soc. Soil Sci., 4, 189 (1935).
1028. *Peech M., English L.* Soil Sci., 57, 167 (1944).
1029. *Peltier S., Duval A.* Analyt. chim. acta, 1, 408 (1947).
1030. *Pflantz J.* Chem. analit. (Polska), 10, 1028 (1965).
1031. *Phillips J. P., Emery J. F., Price H. P.* Analyt. Chem., 24, 1033 (1952).
1032. *Pieters A. J., Hanssen W. J., Geurts J. J.* Analyt. chim. acta, 2, 241 (1948).
1033. *Piglowski J.* Chem. analit. (Polska), 1, 331 (1956).
1034. *Piglowski J.* Szklo i ceram., 9, № 1, Bull. IPSIC, 8, № 1 (1958).
1035. *Poddar S. N., Sengupta N. R., Adhya J. N.* Indian J. Chem., 1, 495 (1963).
1036. *Podobnik B., Dular M., Korošin J.* Mikrochim. acta, № 5—6, 1073 (1965).
1037. *Podobnik B., Korošin J., Kosta L.* Z. anal. Chem., 218, 184 (1966).
1038. *Pohl H.* Aluminium (BRD), 33, 260 (1957).
1039. *Pohl H.* Giesserei, 17, 939 (1957).
1040. *Pohl H.* Metall, 10, 709 (1956).
1041. *Pohl H.* Z. anal. Chem., 155, 263 (1957).
1042. *Pollard F. H., Martin J. V.* Analyst, 81, 348 (1956).
1043. *Pollard F. H., Mc Omic J. F. W., Martin J. V.* Analyst, 81, 353 (1956).
1044. *Pollard F. H., Nickless G., Spincer D. J.* Chromatogr., 11, 542 (1963).
1045. *Porter J. D.* Chemist-Analyst, 41, 33 (1952).
1046. *Possidoni de Albiati J. F.* An. Asoc. quim. argentina, 43, 106 (1955); PЖХИМ, № 12, 41497 (1957).
- 1046a. *Povondra P., Eliaš F.* Hutn. listy, 17, 665 (1962).
1047. *Povondra P., Přibil R.* Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 465 (1954).
1048. *Povondra P., Přibil R.* Talanta, 10, 713 (1963).
1049. *Prasad N. K.* Chem. and Ind., № 13, 432 (1970).
1050. *Precht H.* Z. anal. Chem., 18, 438 (1879).
1051. *Přibil R.* Chem. listy, 47, 1333 (1953).
1052. *Přibil R.* Chem. listy, 49, 179 (1955).
1053. *Přibil R.* Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 465 (1954).
1054. *Přibil R.* Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 162 (1955).
1055. *Přibil R., Vesely V.* Talanta, 16, 233 (1966).
1056. *Prince L. A., Coglianese F. V., Coless T. L.* Weld J., 42, 5347 (1963).
1057. *Product Group U. K.* Atomic Energy Author., № 409 (9), (10), 1963.
1058. *Punger E., Konkoly-Thege I.* Acta chim. Hungar., 11, 23 (1957).
1059. *Pussell B., Shelton J. P., Walsh A.* Spectrochim. acta, 8, 317 (1957).
1060. *Pyburn C. M.* J. Loughborough Univ. Technol. Chem. Soc., 4, 61 (1966); PЖХИМ, 1968, 7Г50.
1061. *Quentin K. E.* Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 102, 106 (1955); PЖХИМ, № 6, 16418 (1956).
1062. *Quinche J. P., Quinche-Sax S. J.* Chromatogr., 32, 162 (1968).
1063. *Qureshi M., Rawat J. P., Khan F. J.* Chromatogr., 34, 237 (1968).
1064. *Qureshi M., Varshney K. G., Khan F.* Separ. Sci., 6, 559 (1971); PЖХИМ, 1972, 7Г66.
1065. *Raaflaub J.* Helv. chim. acta, 43, 629 (1960).
1066. *Rai R. M., Pande P. C., Tripathi B. N.* Indian J. Chem., 4, 144 (1966).
1067. *Ramakrishna T. V., Robinson J. W., West P.* Analyt. chim. acta, 36, 57 (1966).
1068. *Ramakrishna T. V., West P. W., Robinson J. W.* Analyt. chim. acta, 40, 347 (1968).
1069. *Ramana-Rao D. V.* Current Sci., 26, 246 (1957).

1070. *Ramirez-Munoz J.* Rev. Univ. industr. Santander, 9, 57 (1967); РЖХим, 1968, 11Г61.
1071. *Rauch A. Z.* anal. Chem., 84, 336 (1931).
1072. *Rauterberg E., Ossenbergh-Neuhaus H., Wiegboldt A. Z.* Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 88, 14 (1960).
1073. *Reichert R. Z.* anal. Chem., 150, 250 (1956).
1074. *Reilley C. N.* Analyt. Chem., 32, 2 (1960).
1075. *Remers D. R., Ellis D. W.* Analyt. Chem., 40, 860 (1968).
1076. *Remy H.* Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. I. Leipzig, 1957.
1077. *Rentsch M., Rentsch S., Kunze D. Z.* chem., 6, 274 (1966).
1078. *Richardson M. L.* Talanta, 12, 1009 (1965).
1079. *Richards T. W., Mc Coffrey C. F., Besbel H. Z.* anorg. Chem., 28, 71 (1901).
1080. *Richter F. Z.* anal. Chem., 121, 1 (1971).
1081. *Riley J. P.* Analyt. chim. acta, 21, 817 (1959).
1082. *Ringbom A., Pensar G., Wänninen E.* Analyt. chim. acta, 19, 525 (1958).
1083. *Ringbom A., Wilkman.* Acta Chem. Scand., 3, 22 (1949).
1084. *Ripan R., Eger I., Mirel C.* Studii și cercetări chim. Acad. RPR, Fil. Cluj, 11, 67 (1960); РЖХим, 1961, 22Д54.
1085. *Ritchie J. A.* Analyst, 80, 402 (1955).
1086. *Riva B.* Ann. chimica, 48, 950 (1958); РЖХим, № 16, 56929 (1959).
1087. *Rocks L., Malissa H.* Analyt. chim. acta, 30, 105 (1964).
1088. *Rosario T. C. M.* Tecknica, 38, 12 (1961); РЖХим, 1965, 13Г153.
1089. *Rouche A., Mannier D.* Analyt. chim. acta, 31, 426 (1964).
1090. *Roy N.* Analyt. Chem., 28, 34 (1956).
1091. *Rozycki C.* Chem. analyt. (Polska), 12, 573 (1967).
1092. *Rubeška I., Mikšowsky M.* Casop. mineral a geol., 9, 43 (1964); РЖХим, 1964, 22Г95.
1093. *Rubeška I., Moldan B.* Acta chim. acad. Scient, 44, 367 (1965).
1094. *Rubeška I., Moldan B.* Analyt. chim. acta, 37, 421 (1967).
1095. *Rubeška I., Moldan B., Rudy,* 12, 191 (1964); РЖХим, 1965, 6Г72.
1096. *Rusconi J., Monnier D., Wenger R. E.* Helv. chim. acta, 31, 1549 (1948).
1097. *Sabbioni E., Pauly J., Girardi F.* Bull. Soc. chim. France, № 6, 1924 (1966).
1098. *Saccani L.* Gazz. chim. ital., 78, 219 (1948); C. A., 42, 8695 (1948).
1099. *Sadek F. S., Reilley C. N.* Microchem. J., 1, 183 (1957).
1100. *Sajo I.* Kohasz. lapok., 9, 332 (1954); РЖХим, № 16, 34687 (1955).
1101. *Sajo I.* Kohasz. lapok., 9, 515 (1954); РЖХим, № 21, 49151 (1955).
1102. *Sajo I.* Kohasz. lapok, 14, 384 (1959); РЖХим, № 8, 30444 (1960).
1103. *Salaria G. B. S.* Analyt. chim. acta, 20, 68 (1959).
1104. *Samson S.* Chem. Weekblad., 50, 213 (1954).
1105. *Samuelson O., Lunden L., Schramm K. Z.* anal. Chem., 140, 331 (1953).
1106. *Sarudi J. Z.* anal. Chem., 177, 404 (1960).
1107. *Savage H. R., Butt J. B., Tallmadge J. A.* Analyst, 91, 714 (1966).
1108. *Schachtschabel P., Isenmeyer H. Z.* Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 67, 1 (1954).
1109. *Schachtschabel P.* Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 67, 9 (1954).
1110. *Scharrer K., Mengel K.* Landwirtsch. Forsch., 9, 204 (1956).
1111. *Schaw W. M., Veal N. C.* Proc. Am. Soc. Soil Sci., 20, 328 (1956).
1112. *Schillak R., Jaskowski Z.* Roczn. gleboznawcze, 10, 648 (1961).
1113. *Schilling G. Z.* landwirtsch. Versuchs- und Untersuchungswegen, 3, 236 (1957).
1114. *Schilz W. E., Krynow C. N.* Analyt. Chem., 28, 1759 (1956).
1115. *Schmid R. M., Reilley C. N.* Analyt. Chem., 22, 264 (1957).
1116. *Schmidt W., Konopicky K., Baum M.* Tonind.-Ztg., 87, 157 (1963).
1117. *Schmitz B. Z.* anal. Chem., 45, 513 (1906).
1118. *Schmitz B. Z.* anal. Chem., 65, 49 (1924/25).
1119. *Schmitz W.* Bergbau-Rundschau, 13, 553 (1961).
1120. *Schnabel H., Peinelt K. H.* Bergakademie, 18, 104 (1966).
1121. *Schouwenburg I. C. V.* Analyt. Chem., 32, 709 (1960).

1122. *Schouwenburg I. C., Walinga I.* Netherl. J. Agric. Sci., 10, 154 (1962); РЖХИМ, 1963, 2Г49.
1123. *Schubert M.* Ann., 558, 10 (1947).
1124. *Schulek E. Z.* anal. Chem., 102, 111 (1935).
1125. *Schwarzenbach G., Ackermann H.* Helv. chim. acta, 31, 1029 (1948).
1126. *Schwarzenbach G., Anderreg G., Flaschka H., Sallmann R.* Helv. chim. acta, 37, 113 (1954).
1127. *Schwarzenbach G., Biedermann W.* Helv. chim. acta, 31, 678 (1948).
1128. *Schwarz H.* Radex-Rundschau, № 5, 606 (1963).
1129. *Scott R. O., Ure A. M.* Analyst, 83, 561 (1958).
1130. *Scribner W. G.* Analyt. Chem., 31, 273 (1959).
1131. *Selag B. J.* Chem. metallurg. min. Soc. South Africa, 35, 113 (1934, 1935).
1132. *Selzer G., Ariel M.* Analyt. chim. acta, 19, 496 (1958).
1133. *Senegačnik S., Paljk S., Korosin J. Z.* anal. Chem., 244, 365 (1969).
1134. *Sergeant J. C.* Metallurgia, 48, 261 (1953).
- 1134a. *Serrano Berges Z. L.* An. Real Soc. espahola fis. y quim., B49, 529 (1953); РЖХИМ, № 5, 18581 (1954).
1135. *Sethu R. D., Sudheendranath C. S., Krishna R. S., Bhimasena R. M., Anantkrishnan C. P.* Analyst, 89, 608 (1964).
1136. *Shapiro L.* Chemist-Analyst, 48, 73 (1959).
1137. *Shapiro L., Brannock W. W.* Analyt. Chem., 27, 725 (1955).
1138. *Shehyn H.* Analyt. Chem., 27, 1341 (1955).
1139. *Sherma J.* Talanta, 11, 1373 (1964).
1140. *Shibata S., Uchiume A., Sasaki S., Goto K.* Analyt. chim. acta, 44, 345 (1969).
1141. *Shiokawa T., Sato A.* Nippon Kinzoku Gakkai-shi, B15, 284 (1951); C. A., 47, 8578b (1953).
1142. *Siekierska J.* Hutn. listy, 17, 667 (1962).
1143. *Siekierska J.* Prace Inst. odlewn., 11, 368 (1962); РЖХИМ, 1963, 13Г63.
1144. *Sierra F., Montaner L., Leom A.* An. Real. Soc. esp. fis. y quim., B63, 41 (1967); РЖХИМ, 1967, 17Г173.
1145. *Sil J. R., Mitra N. G. J.* Instn. Chemists (India), 39, 108 (1967).
1146. *Silverman L., Trego K.* Analyst, 78, 717 (1953).
1147. *Simonsen D. G., Westover L. M., Wertman M. J.* Biol. Chem., 169, 39 (1947).
1148. *Singh S., Gupta K. P.* Z. anal. Chem., 206, 5 (1964).
- 1148a. *Singhal G. K., Tandon K. N.* Talanta, 14, 1127 (1967).
1149. *Slawik P.* Chemiker Ztg., 34, 648 (1910).
1150. *Slekierska J.* Prace-Inst. odlewn., 19, 59 (1969); РЖХИМ, 1969, 19Г127.
1151. *Smart A.* Metallurgia, 69, 245 (1964).
1152. *Smathers J. B., Duffey D.* Nucl. Applic. and Technol., 7, 84 (1969).
1153. *Smathers J. B., Duffey D., Lakshmann S.* Analyt. chim. acta, 46, 9 (1969).
1154. *Smathers J. B., Lakshmann S., Duffey D.* Trans. Am. Nucl. Soc., 10, 448 (1967).
1155. *Smith A. M., Mc-Callum E. S. R.* Analyst, 81, 160 (1956).
1156. *Smith C. F., Bliss H. H. J.* Am. Chem. Soc., 53, 2091 (1931).
1157. *Sokolowska W.* Prace Przemysl. inst. electron., 6, 209 (1965).
1158. *Soljic Z., Marjanovic-Krajovan V.* Chim. analyt., 50, 122 (1968).
1159. *Sosin Z., Strzeszewska I.* Chem. analit. (Polska), 9, 425 (1964).
1160. *Souliotis A. G., Belkas E. P., Grimanis A. P.* Analyst, 92, 300 (1967).
1161. *Spacu P., Ovanesian A., Găvănescu D.* Bul. Inst. politehn. București, 18, 193 (1956); РЖХИМ, № 11, 35880 (1958).
1162. *Spek J., Have J.* Chem. Weekblad., 53, 10 (1957).
1163. *Spencer C. E.* Drug Standards, 24, 158 (1956).
1164. *Springer J. W.* Angew. Chem., 32, 192 (1919).
- 1164a. *Stary J.* Analyt. chim. acta, 28, 132 (1963).
1165. *Stary J., Smizanska J.* Analyt. chim. acta, 21, 545 (1963).
1166. *Steagall E. F. J.* Assoc. Offic. Agric. Chemists, 48, 723 (1965).

1167. *Stegall E. F.* J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, **49**, 287 (1966).
 1168. *Stengel E., Riemer G.* Z. anal. Chem., **167**, 118 (1959).
 1169. *Stephens R. L. J.* Pharmacy and Pharmacol., **5**, 709 (1953).
 1170. *Stephens R. L.* Chem. Age, **69**, 495 (1953).
 1171. *Stephen W. I., Weston A. M.* Mikrochim. acta, № 2—4, 179 (1964).
 1172. *Sterges A. J., Mc Intire W. H.* Analyt. Chem., **22**, 51 (1950).
 1173. *Stock W. F. K.* Chem. News, **53**, 142 (1886).
 1174. *Stolba F.* Z. anal. Chem., **16**, 102 (1970).
 1175. *Stolberg C.* Z. angew. Chem., **17**, 741 (1904).
 1176. *Stone K. G., Furman N. H.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 596 (1944).
 1177. *Strafelda F., Rihova J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 1444 (1960).
 1178. *Strelow F. W. E.* Analyt. Chem., **35**, 1279 (1963).
 1179. *Strelow F. W. F. J. S.* Afric. Chem. Inst., **16**, 38 (1963).
 1180. *Strelow F. W. E., Baxter C. J. S.* Afric. Chem. Inst., **22**, 29 (1969).
 1181. *Strelow F. W. E., Coetzee J. H. J., Van Zul C. K.* Analyt. Chem., **40**, 196 (1968).
 1182. *Strelow F. W. E., Liebenberg C. J., Nolte C. R. J. S.* Afric. Chem. Inst., **21**, 93 (1968).
 1183. *Strelow F. W. E., Weinert C. H. S. W.* Talanta, **17**, 1 (1970).
 1184. *Strelow F. W. E., Zyl C. R. V.* Analyt. chim. acta, **41**, 529 (1968).
 1185. *Strelow F. W. E., Zyl C. R., Nolte C. R.* Analyt. chim. acta, **40**, 145 (1968).
 1186. *Študlar K., Janoušek I.* Huth. listy, **13**, 643 (1958).
 1187. *Stumpf K. E., Gonsior T.* Lab.-Prax., **14**, 173 (1962).
 1188. *Subbaraman P. R. J.* Sci. and Industr., **13**, 553 (1954).
 1189. *Suchy K., Honz J.* Fysiatri. vest., **36**, 147 (1958); РЖХИМ, № 7, 23028 (1959).
 1190. *Süe P., Martelly J.* Bull. Soc. chim. France, **13**, 102 (1946).
 1191. *Sutton W. J. L., Almey E. F. J.* Daily Sci., **36**, 1248 (1953); РЖХИМ, № 15, 36401 (1954).
 1192. *Suzuki M., Sanagisawa M., Takeuchi T.* Talanta, **12**, 989 (1965).
 1192a. *Svoboda V., Chromy V.* Analyt. chim. acta, **54**, 121 (1971).
 1193. *Sweater P. B., Bricker C. E.* Analyt. Chem., **26**, 195 (1954).
 1194. *Szekeres L., Kardos E., Szekeres G. L.* Chemist-Analyst, **54**, 53 (1965).
 1195. *Taimni I. K., Tandon S. N.* Analyt. chim. acta, **20**, 70 (1959).
 1196. *Takeuchi T. S. M.* Talanta, **11**, 1391 (1964).
 1197. *Taras M.* Analyt. Chem., **20**, 1156 (1948).
 1198. *Tardon S., Balcarkova M.* Chem. listy, **60**, 334 (1966).
 1199. *Tarnoky K., Kovacs G.* Kiserl. Orvostud., **11**, 440 (1959); РЖХИМ, № 9, 34491 (1960).
 1200. *Tatekawa M.* Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, **B23**, 223 (1956); РЖХИМ, № 9, 34543 (1960).
 1201. *Tate S. S., Grzybowski A. K., Datta S. P. J.* Chem. Soc., 1965, 3905.
 1202. *Taylor M. L., Belcher C. B.* Analyt. chim. acta, **45**, 219 (1969).
 1203. *Thanheiser G., Dickens P.* Arch. Eisenhüttenwesen, **2**, 578 (1928/29).
 1204. The analysis of Titanium and its alloys. Imperial chemical industries limited. London, 1956, p. 32.
 1205. *Theis M.* Radex Rundschau, № 1, 333 (1955).
 1206. *Thiel H. E., Tucker W. J. J.* Agric. and Food Chem., **5**, 442 (1957).
 1207. *Thompson E. V.* Trans. Brit. Ceram. Soc., **58** (6), 353 (1959).
 1208. *Tichomirowa V., Šimačková O.* Chem. listy, **50**, 1925 (1956).
 1209. *Tichomirowa V., Šimačková O.* Coll. Czech. Chem. Comm., **22**, 982 (1957).
 1210. *Tichomirowa V., Šimačková O.* Stavivo, **35**, 135 (1957).
 1211. *Tichomirowa V., Šimkova A., Šperlova I.* Geol. pruzkum, **2**, № 10, 313 (1960).
 1212. *Tinker P. B. H.* Analyst, **84**, 743 (1959).
 1213. *Tobia S. K., Milad N. E.* A'in Shams Sci. Bull., № 2, 225 (1957); РЖХИМ, № 13, 45520 (1959).
 1214. *Tobia S. K., Milad N. E. J.* Agric. and Food Chem., **6**, 358 (1958).
 1215. *Tobia S. K., Milad N. E. J.* Chem. Soc., 1963, 734.

1216. *Tobia S. K., Milad N. E.* J. Chem. Soc., 1964, 1915.
 1217. *Tobia S. K., Milad N. E.* J. Chem. U. A. R., 7, 93 (1964); РЖХИМ, 1966, 8Г55.
 1218. *Toei K., Kobatake T.* Talanta, 14, 1354 (1967).
 1219. *Tofant Z.* Kem. u. ind., 17, 483 (1968); РЖХИМ, 1969, 4Г124.
 1220. *Toribara T. S., Koval L., Olive J. F. P.* Talanta, 10, 1227 (1963).
 1221. *Tournaire M.* Ann. chim. anal., 27, 9 (1945).
 1222. *Trampisch W., Herrmann R.* Spectrochim. acta, B24, 215 (1969).
 1222a. Treatise on Analytical Chemistry. Part II, vol. 3. New York—London. Interscience Publishers, 1961, p. 43.
 1223. *Tripathy N., Tripathy K. K., Patnaik R. K. J.* Indian Chem. Soc., 44, 329 (1967).
 1224. *Tristan D. R., Phillips C. S. G. J.* Chem. Soc., 1955, 580.
 1225. *Tsubota H., Kitano S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 770 (1960).
 1226. *Tucker B. B., Kurtz L. T.* Proc. Soil Sci., 25, 27 (1961).
 1227. *Tucker B. M.* Analyst, 82, 284 (1957).
 1228. *Tucker B. M.* Austral. J. Agric. Res., 5, 706 (1954).
 1229. *Tucker B. M. J.* Austral. Inst. Agric. Sci., 21, 100 (1955).
 1230. *Twitly B. L., Tritz K. M.* Analyt. Chem., 39, 527 (1967).
 1231. *Uesugi K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 337 (1965).
 1232. *Uesugi K., Katsube Y., Yoe J.* Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 516 (1962).
 1233. *Umland F., Hoffmann W.* Analyt. chim. acta, 17, 234 (1957).
 1234. *Umland F., Poddar B. K., Meckenstock K. U. Z.* anal. Chem., 185, 362 (1962).
 1235. *Uncles R. F., Smith G. B. L.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 699 (1946).
 1236. *Urbach C., Baril R.* Mikrochemie, 14, 343 (1934).
 1237. *Van Loon J. C., Parissis C. M.* Analyst, 94, 1057 (1969).
 1238. *Večeřa Z., Bieber B.* Sevarnstvi, 2, № 15 (1955); РЖХИМ, № 1, 1106 (1956).
 1239. *Vender M.* Chem. listy, 49, 771 (1955).
 1240. *Venturini A.* Ann. Univ. Ferrara, Ser, 5, 2, № 3, 25 (1851); РЖХИМ, 1963, 7Г111.
 1241. *Venturini A.* Ind. alim. (Ital.), 10, № 12, 80 (1971); РЖХИМ, 1972, 10Г172.
 1242. *Verma M. K., Bruchar V. M., Therattil K. J.* Nature, 179, 1244 (1957).
 1243. *Viro P. J.* Suimen Kemistilenti, 18B, 17 (1945); C. A., 40, 7472 (1946).
 1244. *Vodret F.* Rend. Seminar facolta Sci. Univ. Cagliari, 20, 207 (1950); C. A., 47, 1536e (1953).
 1245. *Vogel H. U. Z.* anal. Chem., 130, 130 (1950).
 1246. *Vondrak J.* Listy cucrovarniko, 45, 52 (1927).
 1247. *Vorliček J., Fara M., Vydra F. Z.* anal. Chem., 241, 814 (1968).
 1248. *Vorliček J., Vydra F.* Sb. prace Vyzkumn. ustava Zelezorund. dolna hrudkoven, n. p., Ejpovice, 7, 124 (1966); РЖХИМ, 1967, 23Г45.
 1249. *Vydra F., Pribil J.* Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 2633 (1959).
 1250. *Vydra F., Vorliček S.* Talanta, 12, 647 (1965).
 1251. *Wacha E.* Metall, 14, 905 (1960).
 1252. *Wagner D., Deleanu C., Pajorin C.* Lucrari științ. Inst. politehn. Brașov. Fac. ind. lemn., 2, 269 (1965); РЖХИМ, 1968, 3Г111.
 1253. *Walaas O.* Scand. J. Clin. Lab. Invest., 1, 187 (1949).
 1254. *Wallache F. J.* Analyst, 88, 259 (1963).
 1255. *Walser M.* Analyt. Chem., 32, 711 (1960).
 1256. *Wandelin C., Mellon M. G.* Analyt. Chem., 25, 1668 (1953).
 1257. *Wassiljew A. A., Sinkowskaja A. K. Z.* anal. Chem., 89, 262 (1932).
 1258. *Watanabe S., Frantz W., Trottier D.* Anal. Biochem., 5, 345 (1963).
 1259. *Weeks M. E., Told J. R.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 297 (1947).
 1260. *Werner W.* Landwirtsch. Forsch., 13, 273 (1960).
 1261. *Wezemael J. C.* Analyt. chim. acta, 25, 238 (1961).
 1262. *West T. S. J.* Roy. Inst. Chem., 82, 39 (1958).
 1263. *West T. S., Williams X.* Analyt. chim. acta, 42, 29 (1968).
 1264. *Wharton N. W., Chapman L. R.* Analyt. Chem., 36, 1679 (1964).

1265. *White C. E., Cuttitta F.* *Analyt. Chem.*, **31**, 2083 (1959).
1266. *Whitfield M., Leyendekkers J. V.* *Analyt. chim. acta*, **45**, 383 (1969).
1267. *Whitfield M., Leyendekkers J. V.* *Analyt. chim. acta*, **46**, 63 (1969).
1268. *Whitfield M., Leyendekkers J. V., Kerr J. D.* *Analyt. chim. acta*, **45**, 399 (1969).
1269. *Wiedmann H.* *Lab.-Prax.*, **11**, № 5, 65 (1959).
- 1269a. *Wieldenhayn R.* *Изв. ФПИ*, № 1294072 (1970); *РЖХИМ*, 1970, 21Г18.
1270. *Willard H. H., Smith G. F.* *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 295 (1923).
1271. *Williams J. R.* *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 542 (1946).
1272. *Williams J. P., Adams P. B.* *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 351 (1956).
1273. *Williams T. R., Wilkinson B., Wadsworth G. A., Barter D. H., Beer W. J.* *J. Sci. Food. and Agric.*, **17**, 344 (1966).
1274. *Wilson A. E.* *Analyt. Chem.*, **23**, 754 (1951).
1275. *Wilson A. E., Wander J. W.* *Analyt. Chem.*, **22**, 195 (1950).
1276. *Wilson T. C., Krotinger N. J.* *Am. Soc. Test. Mater. Bull.*, № 189, 56 (1953).
1277. *Winkler L. W.* *Z. anal. Chem.*, **96**, 241 (1934).
1278. *Winkowski Z.* *Chem. analit. (Polska)*, **12**, 127 (1967).
1279. *Wohlmann E. Z.* *angew. Geol.*, **8**, 263 (1962).
1280. *Woitars R.* *Przem. Chem.*, **10**, 540 (1954); *РЖХИМ*, № 9, 16558 (1955).
1281. *Wydra J.* *Nafta (Polska)*, **22**, 325 (1966).
1282. *Wytenbach A., Dulakas H.* *Chimia*, **22**, 484 (1968).
1283. *Yamaguchi K., Ueno K.* *Talanta*, **10**, 1041 (1963).
1284. *Yamaguchi K., Ueno K.* *Talanta*, **10**, 1195 (1963).
1285. *Yarne J. L., Sobers W. B.* *Am. Foundryman*, **17**, 33 (1950).
1286. *Ydewalle Y., Hende A., Corlier L.* *Meded. Rijfsfac. land bouwweten. Gent.*, **33**, 73 (1968); *РЖХИМ*, 1969, 24Г151.
1287. *Yien C. H., Chesmin L.* *Soil Sci. Soc. America Proc.*, **17**, 240 (1953).
1288. *Yokoyama Y.* *Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ.*, **A12**, 525 (1960).
1289. *Yoshimatsu S.* *Tohoku J. Exp. Med.*, **14**, 29 (1929).
1290. *Young A., Sweet T. R.* *Analyt. Chem.*, **27**, 418 (1955).
1291. *Young A., Sweet T. R., Baker B. B.* *Analyt. Chem.*, **27**, 356 (1955).
1292. *Youngdahl C. A., De Boer F. E.* *Nature (Engl.)*, **184**, 54 (1959).
1293. *Young H. J., Gile R. F.* *Analyt. Chem.*, **23**, 751 (1951).
- 1293a. *Zak B., Bindmann W. M., Baginski E. S.* *Analyt. Chem.*, **28**, 1661 (1956).
1294. *Zalesky Z.* *Ind. ceram.*, № 600, 823 (1964).
1295. *Zalesky Z., Debras-Guedon J., Voinovitch I. A.* *Analyt. chim. acta*, **23**, 523 (1960).
1296. *Zalesky Z., Debras-Cuedon J., Voinovitch I. A.* *Ind. ceram.*, № 529, 125 (1961).
1297. *Zalesky Z., Voinovitch I. A.* *Keram. Z.*, **12**, 49 (1960).
1298. *Zámircá A., Olteanu R.* *Cercetări miniere Inst. cercetări miniere*, **10**, 393 (1969); *РЖХИМ*, 1970, 11Г137.
1299. *Zugravescu P.* *Rev. chim. (RPR)*, **12**, 86 (1961); *РЖХИМ*, 1961, 12Д41.
1300. *Zürn F.* *Zement-Kalk-Gips*, **10**, № 4, 141 (1957).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Амперометрическое титрование**
 комплексом III 107
 оксалатом 110
 ферроцианидом 111
 фосфатом 111
 фторидом 107
- Атомно-абсорбционное определение**
 магния 186
- Атомно-флуоресцентная спектроскопия** 192
- Гравиметрические методы определения осажждением**
 N-бензоилфенилгидроксиламинном 68
 бриллиантовым желтым 68
 5-нитробарбитуровой кислотой 69
 β-оксинафтойным альдегидом 68
 8-оксихинальдином 67
 8-оксихинолином 64
 фосфатом 61
 эмбелином 69
- Комплексонометрическое титрование**
 магния с индикаторами
 бериллоном II ИРЕА 72
 гидроном I 73
 калмагитом 71
 кислотным однохром синим З 73
 кислотным хром синим К 72
 кислотным хром темно-синим 72
 метилтимоловым синим 75
 омега хром сине-зеленым ВL 74
 омега хром черным VS 74
 пирокатехинфталейном 77
 солохром черным PV 74
 тимолфталексоном 76
 флуорексоном 76
 фталейнкомплексом 76
 эриохром сине-черным В 74
 эриохром черным Т 70
 смесей металлов
 магния и кадмия 92
 магния и кальция 88
 магния, кальция, железа и алюминия 94
 магния, кальция и стронция 91
 магния и марганца 92
 магния, марганца и цинка 93
 магния и никеля 93
 магния и цинка 92
 способы маскирования сопутствующих элементов 77
- Кондуктометрическое титрование** 111
- Магний**
 линии спектра 168
 общие сведения 7
 свойства
 физические 7
 химические 8
- Методы обнаружения магния по образованию**
 окрашенных комплексов и адсорбционных соединений 26
 осадка 25
- Методы разделения дистилляцией** 60
- осаждением**
 аммиаком 35
 аммиаком в присутствии окислителя 36
 бензоатом 38
 в виде
 вольфрамата 42
 молибдата 43
 оксалата 41
 сульфата 44
 сульфида 40

сульфита 43
диэтилдитиокарбаминатом
натрия 39
едким натром 44
едким натром в присутствии
маннита 44
8-оксихинолином 40
пиридином 38
уротропином 37
уротропином и диэтилдитио-
карбаминатом натрия 38
хроматографические
на анионитах 56
на бумаге 58
на катионитах, основанные
на комплексобразовании
53
на катионитах с регулирова-
нием кислотности 50
экстракцией
диэтилдитиокарбаминатов
45
купферонатов 48
оксихинальдинов 48
оксихинолинов 46
хлоридов 49
электролизом на ртутном катоде
60

Определение магния

спектральными методами в
алюминии и его сплавах 172
алюмосиликатах 178
бериллии 177
боре и его соединениях 180
висмуте 177
вольфраме и его соединени-
ях 174
галлии и его соединениях 176
германии 175
графите 179
железе 168
железной руде 178
индии и его соединениях 176
иоде 180
карбонатных породах 178
кобальте 171
кремнии и его соединениях
179
марганце 176
мартеновских шлаках 178
меди и сплавах меди 171
медных и свинцовых шла-
ках 179
минеральных солях 179
молибдене 174
никеле 171
палладии 177
платине 177
почве 180

природной воде 181
растительных материалах
181
свинце 175
селене 180
сере 180
силикатах 178
слюде 178
стали 168
стекле 178
сурьме 180
таллии 176
тантале 177
теллуре 180
титане 173
ферритах 180
хромистом железняке 178
цинковых сплавах 175
цирконии 174
чугуне 168

химическими методами в
алюминии и его сплавах 210
биологических материалах
206
висмутовых сплавах 215
воде 207
железной руде 195, 196
карбонатных породах 200
кобальте 214
марганцевой руде 196
материалах производства
магния 204
титана 204
медных концентратах 197
никеле и его сплавах 213
огнеупорах 203
палладии 215
почвах 205
силикатах 199
титане и его сплавах 215
уране и его сплавах 214
ферритах 203
хромовой руде 197
цинковых сплавах 215
цинковых и свинцовых кон-
центратах 198
четырёххлористом титане
204
чугуне 208
шлаках 202

Определение примесей в магнии вы-
сокой чистоты 216

Пламенная фотометрия 182

Полярграфическое определение
магния
косвенными методами с
o, o'-диоксизобензолом 165
комплексонами 165
8-оксихинолином 163

- солохром фиолетовым RS
 164
 эриохром черным T 163
 прямыми методами 163
 Потенциметрическое титрование
 комплексом III 104
 раствором едкого натра 103
 фосфатом 104
 Радиоактивные изотопы магния 8
 Радиохимические методы определе-
 ния Mg 166
 Рентгеноспектральный метод опреде-
 ления Mg 194
 Соединения магния
 неорганические
 гидроокись 10
 карбонат 10
 нитрат 10
 окись 9
 перхлорат 10
 сульфат 10
 фторид 10
 хлорид 10
 с азокрасителями 12
 с органическими кислотами 11
 с трифенилметановыми красите-
 лями 22
 Титриметрические методы определе-
 ния магния
 алкаиметрические 101
 арсенатный иодометрический 102
 ацидиметрические 100
 титрованием 1,2-диаминоцикло-
 гексантетрауксусной кислотой
 96
 титрованием комплексом III
 (см. комплексометрическое
 титрование)
 через оксихинолинат 99
 через фосфат 102
 Флуориметрическое определение маг-
 ния с
 бис-салицил и диенэтилендиами-
 ном 159
 люмомагнезоном ИРЕА 161
 8-оксихинолином 160
 8-оксихинолин-5-сульфокисло-
 той 160
 триоксифлавоном 162
 Фотометрическое определение маг-
 ния с
 азован синим 130
 алюминоном 151
 арсеназо I 148
 бис-салицилиденэтилендиами-
 ном 152
 бриллиантовым желтым 128
 виторией фиолетовой 147
 о,о'-диоксиазобензолом 147
 калмагитом 140
 кальцихромом 146
 кислотным хром темно-синим
 142
 конго красным 131
 магнезоном I 127
 магнезоном II 127
 магнезоном ХС 143
 магоном 131
 метилтимоловым синим 144
 натриевой солью 5-(3-нитрофе-
 нилазо)салициловой кисло-
 ты 145
 нафтоловым черным 130
 омега хром прочным синим 2G
 147
 омега хром темно-синим 147
 пикраминазо 127
 полиметиновыми красителями
 128
 понтахром азуровым голубым
 В 151
 понтацил фиолетовым 4BSN 147
 солохром фиолетовым RS 147
 солохром черным PV 146
 тимолфталеконом 149
 титановым желтым 113
 феназо 125
 хлорфосфоназо III 145
 хромотропом 2В 148
 хромотропом 2R 140
 эриохром сине-черным В 146
 эриохром черным Т 137
 Экстракционно-фотометрическое оп-
 ределение магния с
 7-[α -(*o*-карбометоксианилино)-
 бензил]-8-оксихинолином 157
 8-оксихинолином 154
 эриохром черным Т 152

О Г Л А В Л Е Н И Е

От редколлегии	3
Предисловие	5
Глава I	
Физико-химическая и химико-аналитическая характеристика магния и его соединений	7
Общие сведения	7
Физические и химические свойства магния	7
Соединения магния	9
Глава II	
Методы обнаружения магния	25
Методы обнаружения магния по образованию осадка	25
Методы обнаружения магния по образованию окрашенных комплексов или адсорбционных соединений	26
Спектральные методы обнаружения магния	32
Глава III	
Методы отделения магния от сопутствующих элементов	33
Методы отделения, основанные на реакциях осаждения	33
Экстракционные методы отделения	45
Хроматографические методы разделения	50
Отделение мешающих элементов электролизом на ртутном катоде	60
Отделение мешающих элементов дистилляцией	60
Глава IV	
Химические и физико-химические методы определения магния	61
Гравиметрические методы	61
Титриметрические методы	70
Электрохимические титриметрические методы	103
Фотометрические методы	112
Флуориметрические методы	159
Полярографические методы	163
Радиохимические методы	166
Спектральные методы	167
Метод пламенной фотометрии	182
Атомно-абсорбционный метод	186

Метод атомно-флуоресцентной спектроскопии	192
Рентгеноспектральный метод	194
Другие методы определения магния	194

Глава V

Определение магния в природных и промышленных объектах . . .	195
Определение магния в минералах, рудах и промышленных концентратах	195
Определение магния в почвах, материалах органического происхождения и в воде	205
Определение магния в металлах и сплавах	207

Глава VI

Определение примесей в магнии высокой чистоты	216
Литература	218
Предметный указатель	250

Аналитическая химия магния. Тихонов В. Н. М., «Наука», 1973, стр. 254.

В книге рассматриваются химические свойства магния, методы отделения и определения — химические, физико-химические и физические. Большое внимание уделено определению магния в различных природных и промышленных объектах. Приведена полная библиография по этим вопросам.

Книга предназначена для научных сотрудников, инженеров и техников, работающих в научно-исследовательских институтах и заводских лабораториях, для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов вузов.

Таблиц 24. Иллюстраций 23. Библ. 1300 назв.

Василий Николаевич Тихонов
Аналитическая химия магния
Серия «Аналитическая химия элементов»

Утверждено к печати ордена Ленина Институтом геохимии,
и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

! Редактор *Е. К. Корчемная*
Редакторы издательства *Р. А. Баранова* и *Н. Г. Явкина*
Художественный редактор *Н. Н. Власик*
Технические редакторы *Н. Ф. Егорова*, *П. С. Кашина*

Сдано в набор 23/XII 1972 г. Подписано к печати 12/IV 1973 г.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага № 2. Усл. печ. л. 16. Уч.-изд. л. 19,5.
Тираж 1850. Т-06911. Тип. зак. 1561
Цена 1 р. 41 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП, Москва К-62, Подсосенский пер., д. 21
!2-типография издательства «Наука», 121099, Москва Г-99, Шубинский пер., 10

104110

785