

Ф. М. ШЕМЯКИН и А. Н. БЕЛОКОНЬ

**НОВЫЕ КАПЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ НА ВАНАДАТЫ И МОЛИБДАТЫ
С α -НИТРОЗО- β -НАФТОЛОМ**

(Представлено почетным академиком М. А. Ильинским 11 XII 1937)

Реактив на кобальт, α -нитрозо- β -нафтол, был впервые применен М. А. Ильинским⁽¹⁾.

Позднее целый ряд авторов изучал возможности аналитического применения α -нитрозо- β -нафтола. Сводка полученных результатов дана у Х. Вебера⁽²⁾. Дальнейшую литературу по этому вопросу можно найти у Бейльштейна⁽³⁾, Рюдизюле⁽⁴⁾, Меллора⁽⁵⁾ и др.

Помимо кобальта α -нитрозо- β -нафтол был предложен для осаждения железа и меди. Кроме того известны его реакции с палладием⁽⁶⁾, трехвалентным ванадием⁽⁷⁾, цирконием, молибденом и титаном⁽⁸⁾.

В настоящем сообщении мы излагаем результаты исследования реакций α -нитрозо- β -нафтола с ванадатами и молибдатами. Это исследование показало, что реакции α -нитрозо- β -нафтола с указанными анионами весьма характерны и заслуживают повидимому серьезного внимания. Ниже приводятся полученные нами результаты.

Для производства этих реакций α -нитрозо- β -нафтол растворялся или в 50% уксусной кислоте или 96° спирте. Растворение в спирте удобнее, так как в этом случае наблюдается более полное осаждение ванадатов и молибдатов. Нами употреблялись насыщенные растворы α -нитрозо- β -нафтола.

Реакция на ванадий. Из раствора ванадата аммония ванадий осаждается спиртовым раствором α -нитрозо- β -нафтола как в щелочной, так и в кислой среде. В щелочной среде пятивалентный ванадий дает с α -нитрозо- β -нафтолом сначала зеленое окрашивание (золь). Этот золь быстро выделяет темнозеленый осадок.

Осаждение ванадия из того же раствора в слабо солянокислой среде (1 мл 1*n* соляной кислоты на 2—3 мл ванадата) протекает иначе. В этом случае наблюдается образование объемистого коричнево-красного осадка. В нейтральной среде осадок не образуется.

Уксуснокислый раствор α -нитрозо- β -нафтола осаждает коричнево-красный осадок ванадия и в отсутствие соляной кислоты.

Полученный коричнево-красный осадок ванадия с α -нитрозо- β -нафтолом растворяется в концентрированных минеральных кислотах. Растворение в азотной кислоте протекает бурно. Серная кислота растворяет осадок с образованием темного красно-коричневого раствора. Соляная кислота способствует выпадению осадка. Большой избыток соляной

кислоты вызывает неполное растворение его. Раствор едкого калия вызывает растворение осадка с образованием зеленовато-желтого прозрачного раствора.

При растворении больших количеств осадка щелочной раствор имеет темнокрасную окраску. Если к щелочному раствору прибавить избыток соляной кислоты, то вновь выпадает осадок первоначального цвета.

Осаждение ванадия α -нитрозо- β -нафтолом почти количественное. Испытание фильтрата на ванадий после осаждения его α -нитрозо- β -нафтолом производилось перекисью водорода и металлическим цинком.

Уксуснокислый раствор α -нитрозо- β -нафтола осаждает ванадий из растворов ванадатов не так полно, как спиртовой раствор.

Чувствительность реакций α -нитрозо- β -нафтола с ванадатов аммония в солянокислой среде порядка $5 \cdot 10^{-6}$ г ванадия в 1 мл.

Эту реакцию можно рекомендовать также в качестве капельной. Для этого поступают следующим образом: на фильтровальную бумагу капилляром наносят каплю раствора ванадата, затем каплю спиртового раствора α -нитрозо- β -нафтола и наконец каплю 1 *n* раствора соляной кислоты. Образование коричневого кольца указывает на наличие ванадия. Нижний предел капельной реакции порядка $1 \cdot 10^{-5}$ г ванадия в 1 мл раствора.

Реакция на молибден. Реакция на молибден в щелочной среде описана Ф. Штейдлером⁽⁸⁾. Кислый раствор молибдата аммония реагирует как со спиртовым, так и с уксуснокислым растворами α -нитрозо- β -нафтола с образованием объемистого бархатистого красного осадка. Отношение этого осадка к кислотам и щелочам аналогично отношению осадка ванадия.

Осадок α -нитрозо- β -нафтола с молибденом весьма плохо свертывается и отфильтровывается. Осаждение молибдена не количественно.

Чувствительность реакции α -нитрозо- β -нафтола с молибденом порядка $3 \cdot 10^{-4}$ г молибдена в 1 мл раствора.

Эту реакцию можно производить также и капельным методом. Для этого поступают следующим образом: на фильтровальную бумагу капилляром наносится капля раствора молибдата, затем капля спиртового раствора α -нитрозо- β -нафтола и наконец капля 1 *n* раствора соляной кислоты. После высыхания образуется 4 кольца: внешнее—сине-голубое, затем желтое, отделенное от внутреннего оранжевого кольца тонким кольцом сиреневого цвета. Внешнее голубое кольцо может не проявиться при большом избытке α -нитрозо- β -нафтола. Чувствительность капельной реакции порядка $1 \cdot 10^{-4}$ г молибдена в 1 мл раствора.

α -нитрозо- β -нафтол практически не осаждает следующие ионы: кальций (2), стронций (2), барий (2), магний (2), алюминий (3), никель (2), хром (3), марганец (2), цинк (2), кадмий (2), ртуть (2), олово (2). Вольфрамат-ион дает в нейтральной среде со спиртовым раствором α -нитрозо- β -нафтола желтый осадок, быстро растворяющийся при добавлении соляной кислоты. Арсенит-ион (AsO_3''') не дает осадка со спиртовым раствором α -нитрозо- β -нафтола в нейтральной среде. При подкислении соляной кислотой выпадает небольшой оранжево-красный осадок.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
19 XII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Илjinский, Ber., 18, 699 (1885). ² Н. Вебер, ZS. anal. Chem., 36, 699—707 (1896). ³ Beilsteins Handbuch, 7, 712—714, доб. 7, 8, 385 (1931). ⁴ R ü d i s u l e, Nachweis, Bestimmung u. Trennung, B. 1, F. 1, 354—358 (1936). ⁵ J. W. Mellor, Treatise of Inorg. Chem., v. II, p. 518. ⁶ W. Schmidt, ZS. anorg. Chem., 80, 335. ⁷ S. Bodfors, K. J. Karlsson a. H. Sjödin, ZS. anorg. Chem., 221, 382—390 (1935). ⁸ F. Steidler, Mikrochem., 2, 131 (1924).