

Т. БОРОВИК-РОМАНОВА

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ РУБИДИЯ ПРИ ВВЕДЕНИИ В ПЛАМЯ СОЛЕЙ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ЛИТИЯ**

(Представлено академиком В. И. Вернадским 23 X 1938)

Для количественного спектрального анализа очень важным является вопрос о влиянии, которое оказывает на интенсивность спектральных линий исследуемого элемента присутствие в пробе тех или других веществ.

Еще в самой ранней стадии развития спектрального анализа имеются об этом указания<sup>(1)</sup>.

В недавнее время этот вопрос изучался Lundegårdh'ом<sup>(2)</sup> и Русановым<sup>(3)</sup>. Русанов приписывает наблюдавшийся им эффект изменению вязкости испытуемого раствора. Б. Я. Данин, И. В. Грановский и Е. С. Пузенкин<sup>(4)</sup> изучали влияние различных примесей на инвариантность гомологической пары Mn—Co, пользуясь в качестве источника света искрой.

В 1937 г. появились работы, посвященные вопросу об изменении интенсивности линий ряда элементов при введении в дугу с угольными электродами больших количеств NaCl и KCl. Это работы Webb'a<sup>(5)</sup>, С. А. Боровик<sup>(6)</sup>, С. Л. Мандельштама<sup>(7)</sup>. Последний автор дает в своей работе теорию этого чрезвычайно интересного явления. С. Л. Мандельштам объясняет этот эффект как результат изменения температуры дуги. Jan van Galke<sup>(8)</sup> наблюдал действие щелочей на линии La и Ta в отрывной дуге. R. Breespot, J. Greffier и O. Perlinghi<sup>(9)</sup> изучали изменение отношения интенсивностей гомологической пары линий Sb и Pb при присутствии в сплаве Sn.

В настоящей работе изложены результаты, полученные при изучении влияния различных солей на линии Rb в горелке с парами ацетона. Эта горелка была выбрана для решения задачи спектроскопического определения содержания Rb в морской воде без предварительной химической обработки.

Содержание Rb в морской воде очень незначительно, оно порядка сотых долей процента, поэтому для выполнения этих анализов требовалась специальная методика.

При выборе источника света было произведено много предварительных опытов. Слабые линии Rb в осадке морской воды можно было получить с дугой, но получающийся сильный фон мешал оценке, и результат получался не совсем определенный. Поэтому дальнейшие исследования были направлены к разработке методики с пламенем. Было испробовано кислородно-воздушное пламя, пламя бунзеновской горелки, пламя горелки с парами ацетона. Наиболее удовлетворительный результат был получен при употреблении в качестве источника света пламени паров ацетона.

Для получения пламени применялось приспособление, представляющее собою карбюратор, вырабатывающий горючую смесь паров ацетона с воздухом. Карбюратор был снабжен манометром для измерения давления воздуха, подававшегося компрессором; кроме того имелось приспособление для регулирования температуры карбюратора; точная регулировка температуры была необходима для поддержания постоянного режима пламени. Горючая смесь из карбюратора поступала в горелку Меккера.

Для внесения в пламя испытуемый раствор вводился постепенно при помощи пипетки в полоску из беззольного фильтра и высушивался в сушильном шкафу при температуре около 80°.

Высушенная полоска складывалась несколько раз и при помощи очень тонкой платиновой проволоки прикреплялась к держателю. Держатель представлял собою вилку из платиновой проволоки, впаиваемой в стеклянную трубку. В таком виде проба помещалась в пламя вдоль оси спектрографа.

Снимки производились на стеклянном спектрографе Хильгера. Мы пользовались наиболее чувствительными линиями рубидия, лежащими в инфракрасной области 7947.6 Å и 7800.3 Å.

Получаемый спектр был чрезвычайно прост.

В случае морской воды имелось всего лишь восемь линий: две линии К 7664.94 Å и 7699.01 Å, две линии Na 5889.965 Å и 5895.932 Å, две линии Rb 7800.30 Å и 7947.63 Å и две линии Na 8194.93 и 8183.33 Å, которые спектрографом не разделялись.

Кроме этих линий никаких других в спектре морской воды не получалось.

При работе с этой горелкой обнаружилось, что большие количества NaCl действуют ослабляюще на линии Rb.

В связи с этим по предложению проф. С. А. Боровика были поставлены опыты для выяснения этого обстоятельства. Были взяты растворы, содержащие 0.001% RbCl и различные количества NaCl, а именно: 0.1% NaCl, 1% NaCl и 4% NaCl.

В табл. 1 приведены данные для зачернений линии Rb 7800.30 Å при микрофотометрировании линий на микрофотометре Цейсса.

Таблица 1

Состав пробы	Величина отклонения гальванометра*
0.001% RbCl + 0.1% NaCl . . . . .	92.4
0.001% RbCl + 1% NaCl . . . . .	38.4
0.001% RbCl + 4% NaCl . . . . .	13.0

Опыты с влиянием NaCl на линии Rb были повторены много раз с различными концентрациями Rb и давали всегда определенное сильное ослабление линий Rb.

Далее были проведены опыты для изучения влияния KCl на интенсивность линий Rb.

Предварительно KCl был проверен на чистоту; линий Rb в его спектре не обнаружилось. Были взяты растворы, содержащие 0.001% RbCl и 0.1% KCl, 1% KCl и 5% KCl. Полученные результаты приведены в табл. 2.

\* За нуль принималось отклонение гальванометра, соответствующее среднему фону.

Таблица 2

Состав пробы	Величина отклонения гальванометра
0.001% RbCl + 0.1% KCl . . . . .	66.5
0.001% RbCl + 1% KCl . . . . .	57.5
0.001% RbCl + 5% KCl . . . . .	53

Из полученных данных видим, что прибавление KCl ослабляет очень незначительно линии Rb.

Кроме того на снимках с хлористым натрием заметно также ослабление интенсивности линий K. Это различное действие солей KCl и NaCl трудно объяснить различием в потенциалах возбуждения, так как оно ничтожно, и для линий Rb как раз потенциал возбуждения меньше, чем потенциал возбуждения указанных линий K и Na.

Это различное влияние NaCl и KCl на линии Rb нельзя объяснить влиянием теплоты испарения, так как теплоты испарения NaCl, KCl и RbCl близки, и RbCl имеет наиболее низкую теплоту испарения.

Рассмотрим величину, характеризующую прочность молекул. Ниже приведена табл. 3, дающая значения теплот образования рассматриваемых соединений.

Таблица 3

Теплота образования соединений в ккал/моль

	Na (s)	K (s)	Rb (s)
$\frac{1}{2}$ F <sub>2</sub> . . . . .	-136.6	-134.5	-132.8
$\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> . . . . .	- 97.80	-104.4	-105.50
$\frac{1}{2}$ Br <sub>2</sub> . . . . .	- 90.45	- 97.48	- 99.21
$\frac{1}{2}$ J <sub>2</sub> . . . . .	- 76.50	- 85.20	- 87.21

Из этой таблицы видно, что теплота образования для NaCl меньше, чем теплота образования RbCl и KCl. Теплоты образования RbCl и KCl очень близки. Возможно, что различное влияние солей NaCl и KCl на линии Rb объясняется различной прочностью соединений. Если это так, то казалось бы, что NaF не должен оказывать ослабляющего действия на линии Rb.

Такие опыты были проделаны. NaF прежде всего был проверен на чистоту, следов Rb в нем обнаружено не было. После этого были сняты спектры растворов, которые содержали 0.001% RbCl и 0.1% NaF и 4% NaF. Полученные данные приводятся в табл. 4.

Таблица 4

Состав пробы	Величина отклонения гальванометра
0.001% RbCl + 0.1% NaF . . . . .	90.3
0.001% RbCl + 4% NaF . . . . .	93.8

Таким образом действительно NaF не действует ослабляюще на линии Rb. Было изучено также влияние на линии Rb солей NaBr и NaJ. В табл. 5 и 6 приведены полученные результаты.

Таблица 5

Состав пробы	Величина отклонения гальванометра
0.001% RbCl + 0.1% NaBr . . . . .	197.5
0.001% RbCl + 1% NaBr . . . . .	112.5
0.001% RbCl + 4% NaBr . . . . .	46.0
0.001% RbCl + 7% NaBr . . . . .	14.5

Таблица 6

Состав пробы	Величина отклонения гальванометра
0.001% RbCl + 0.1% NaJ . . . . .	184.8
0.001% RbCl + 4% NaJ . . . . .	111.4
0.001% RbCl + 10% NaJ . . . . .	35.9

NaBr и NaJ ослабляют значительно линии Rb, как это и следовало ожидать, вследствие малых теплот образования этих соединений.

Кроме того были еще проделаны опыты с растворами, содержащими 0.001% RbCl и 0.1% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Теплота образования 330.1 ккал/моль.)

Ослабление линий Rb в этом случае не наблюдалось.

При прибавлении к раствору хлористого рубидия соли хлористого лития (теплота образования 98.70 ккал/моль) наблюдается ослабление линий несколько менее значительное, чем дает прибавление NaCl.

Из проделанных опытов можно сделать следующие выводы:

- 1) NaCl, NaBr, NaJ и LiCl действуют ослабляюще на линии Rb.
- 2) KCl, NaF и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ослабляют очень незначительно или вовсе не ослабляют интенсивность линий Rb.
- 3) Установлено существование связи между величиной энергии образования данных соединений и их ослабляющим действием на интенсивность линий Rb.

Биогеохимическая лаборатория  
Академии Наук СССР.

Поступило  
27 X 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Formánek, Die qualitative Spektralanalyse (1905). <sup>2</sup> H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Teil I и II. <sup>3</sup> А. К. Русанов и В. Н. Бадунков, ZS. f. analytische Chemie, **106**, 419 (1936). <sup>4</sup> Б. Я. Данин, И. В. Грановский и Е. С. Пузенкин, Journ. allg. Chem. (russ.), **5**, 1093 (1935). <sup>5</sup> D. A. Webb, Nature, **139**, February, 6 (1937). <sup>6</sup> С. А. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романова, ДАН, XV, 535 (1937). <sup>7</sup> С. Л. Манделъштам, ДАН, XVIII, 559 (1938). <sup>8</sup> Jan van Galke, ZS. f. anorg. u. allgem. Chemie, **234**, Heft 2, 179 (1937). <sup>9</sup> R. Breckpot, J. Greffier u. O. Perlinghi, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, sér. I, **57**, 295—305 (1937).