

В. И. КУЗНЕЦОВ

О ЦВЕТНЫХ КАЧЕСТВЕННЫХ РЕАКЦИЯХ НА ЛИТИЙ, КАЛЬЦИЙ, МАГНИЙ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 22 XI 1947)

Описанные в ⁽¹⁰⁾ основы действия органических реагентов, применяемых в минеральном анализе, делают ясными пути отыскания новых органических реагентов.

При отыскании реагентов, дающих цветные реакции на основе комплексообразования, необходимо учитывать следующие соображения.

1. Тенденцию элемента к образованию связи с —O, —S, —N и др. — для выбора соле- и комплексообразующих группировок в молекуле реагента.

2. рН начала и конца гидролиза солей элемента — для ориентировочной оценки той области значений рН, в которой могут действовать отыскиваемые реагенты, при содержании в них групп —ОН.

При реагентах, имеющих группы —SH и $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$, — аналогичные данные для сульфидов и аммиаков.

3. Величину растворимости неорганического прототипа — гидроокиси, сульфида, фосфата и др., свойствам которых будут подражать образующиеся комплексы, — для создания ориентировочного представления о возможной чувствительности и особенностях реакции.

4. Наличие или отсутствие у элемента хромофорного действия — для выяснения допустимости применения неокрашенных реагентов.

Эти соображения дают возможность легко отыскивать новые органические реагенты для цветных реакций на различные элементы. Отметим кратко открывающиеся возможности в отношении некоторых элементов, для которых описано еще мало цветных реакций.

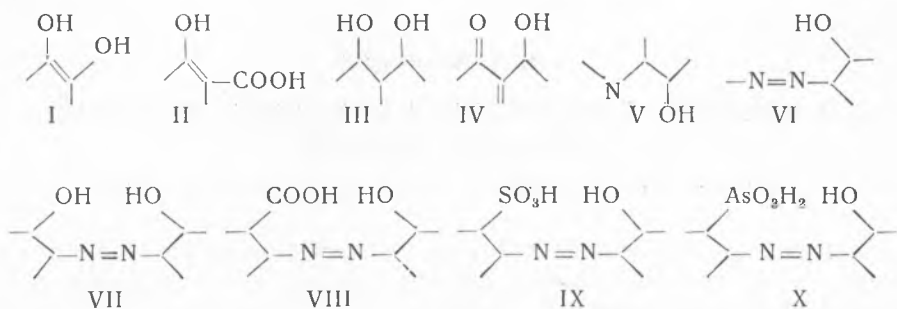
Для таких элементов, как германий, олово, свинец, висмут, сурьма, некоторых платиновых металлов и других характерно соле- и комплексообразование с группировками, содержащими серу или селен. Отдельные представители таких реагентов уже описаны (например *o*-дигиофенолы для олова ⁽¹⁾, формальдегидселеноводород для германия и индия ⁽¹¹⁾, тиобарбитуровая кислота для родия ⁽²⁾), но систематического изучения, подобного произведенному, например, для V^{IV} ⁽⁹⁾, для —S и —Se содержащих группировок произведено еще не было (кроме частичного изучения для висмута ^(4,5)).

Неполностью использованы свойства и кислородсодержащих группировок, особенно при крайних значениях рН, в сильно кислых и сильно щелочных растворах. Наши исследования показали, что в очень кислых растворах для таких элементов, как Ge, Nb, Ta, Sn, В, Sb, и некоторых других существует ряд характерных группировок и свя-

занных с ними цветных реакций. В настоящем сообщении мы остановимся на реакциях в сильно щелочной среде.

Как следует из изложенного выше и в (10), для таких элементов, как Li, Ca, Mg, можно ожидать проявления способности к комплексообразованию с кислородсодержащими группировками в сильно щелочной среде.

Действительно, систематическое исследование показало, что в этих условиях окрашенные реагенты, содержащие следующие группировки:



образуют с Li, Ca, Mg и некоторыми другими элементами характерные цветные реакции. Наличие у реагентов окраски необходимо вследствие того, что Li, Ca и Mg хромофорным действием не обладают.

Из приведенных группировок характерны*:

для лития: II, III, (IV), (V), (VI), (VII), VIII, IX и X;

для кальция: I, II, III, IV, V, VIII, IX и X;

для магния: (II), III, IV, (VII), (VIII);

для стронция: (IV), VIII, (IX);

для бария: IX; группировка IX характерна для бария также в нейтральной и в слабокислой среде.

Для кальция и магния в литературе описаны только единичные примеры реагентов, дающих цветные реакции рассматриваемого вида. Сюда относится *p*-аминофенолазо-хромотроповая кислота и некоторые другие. Для лития такие цветные реакции, видимо, совсем не были описаны, кроме очень несовершенной реакции с ализарином S (3). В настоящее время нами найдено большое число реагентов, дающих с Li, Ca и Mg цветные реакции, и стало ясным, в каком направлении следует производить дальнейшие изыскания.

Примеры окрасок, возникающих при цветных реакциях с новыми реагентами, приведены в табл. 1. Оптимальная щелочность при разных реагентах неодинакова. Для реагентов, имеющих группу $-\text{AsO}_2\text{H}_2$, требуется большая щелочность. Кальций и магний могут давать цветные реакции и в аммиачной среде, но литий только в присутствии едких щелочей.

Помимо хорошей контрастности, некоторые новые цветные реакции выделяются высокой чувствительностью. Реагент № 8 позволяет обнаруживать литий при разбавлениях до 1:2 000 000 (в 2% KOH), реагент № 9 при разбавлениях до 1:1 000 000. Чувствительность цветных реакций для Ca и Mg еще выше. С реагентом № 1 обнаружение магния возможно при разбавлении до 1:5 000 000, а с реагентом № 2 до 1:10 000 000.

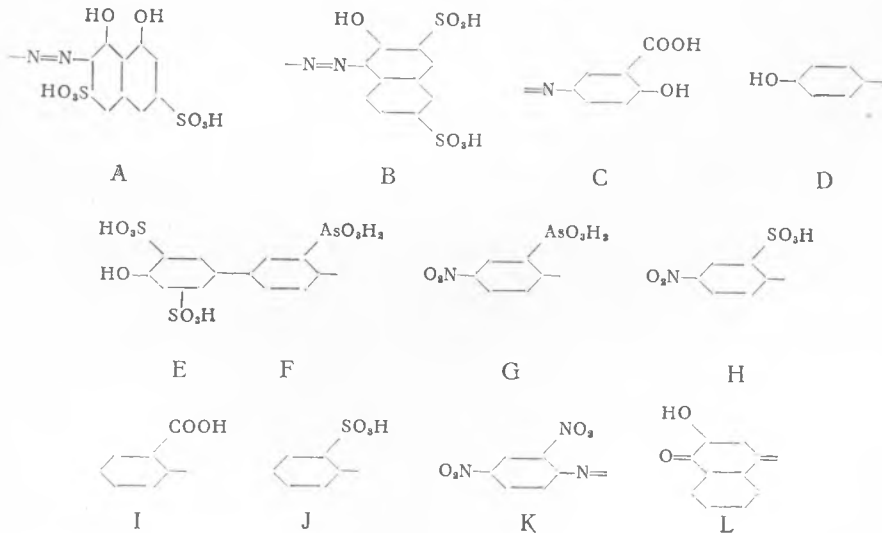
Новые реакции превосходят по чувствительности многие описанные в литературе цветные реакции на магний, основанные, как пред-

* В скобки заключены менее характерные группировки.

Цветные реакции Li, Ca, Mg в щелочной среде

Структура реагента	Окраска щелочного раствора			
	один реагент	Li	Ca	Mg (раствор + осадок)
D — A	Желтовато-буроватая	Розовато-буроватая	Красновато-голубая	Голубая
E — A	Розовато-буроватая	Розовато-буроватая	Красновато-голубая	Голубая
F — A *	Розовая	Розовая	Малиново-розовая	Розовая
G — A	Грязнорозовая	Голубая	Красно-фиолетовая	Сине-фиолетовая
H — A	Грязнорозовая	Сине-фиолетовая	Красно-фиолетовая	Красно-фиолетовая
I — B	Розово-оранжевая	Желтая	Желтая	Розово-оранжевая
J — B	Оранжево-красная	Оранжевая	Желтая	Оранжево-красная
F — B *	Оранжево-красная	Оранжево-желтая	Желтая	Желтая
G — B	Красно-фиолетовая	Розовая	Оранжево-красная	Малиновая
H — B	Красно-фиолетовая	Розовая	Красно-розовая	Фиолетовая
K — C	Фиолетово-малиновая	Красно-розовая	Темнорозовая	Фиолетово-малиновая
L — C	Буроватая	Лиловая	Малиново-розовая	Малиново-розовая

Структурные части реагентов



* Эти реагенты изготовляет Институт реактивов ИРЕА.

полагают (¹³) (см. также (¹²)), на адсорбции реагентов на поверхности твердой гидроокиси магния. К ним относятся реагенты: титангельб (⁸), бензопурпурин 4 В и др. (⁷), катион 2 В (⁶), магнезон (¹³) и прочие нитрооксизазосоединения (¹²) и некоторые другие. Очевидно, что эти реакции не могут протекать с растворами гидроокиси магния. Между тем, новые реагенты, например № 2, легко обнаруживают магний в фильтрате после осаждения магния щелочами.

Новые реагенты пригодны как для качественных, так и для количественных колориметрических определений лития, кальция, магния. Так как прочие щелочные металлы цветных реакций не дают, для лития это представляет особый интерес.

Необходимая избирательность действия достигается соответствующими приемами работы.

Иллюстрацией пригодных приемов могут служить:

Цветная реакция на литий при наличии кальция и магния. К 3 мл нейтрального или слабо кислого исследуемого раствора прибавляют 20% раствор KF, по 2 капли на каждый предполагаемый миллиграмм Са или Mg, затем 4 капли 50% KOH, кипятят 1—2 мин., прибавлением избыточной капли KF убеждаются в полноте осаждения и дают отстояться осадку фторидов или его отфильтровывают, если муть слишком велика. Затем прибавляют 0,1% водный раствор реагента № 8 по 1 капле на каждый миллилитр раствора. В присутствии лития возникает светложелтая окраска, при отсутствии лития — красно-оранжевая.

В 3 мм возможно обнаружение 10 γ Li при наличии до 500 кратных количеств суммы Са и Mg.

Цветная реакция на Са и Mg для отличия природной воды от дистиллированной. К 1—2 мл исследуемой воды прибавляют 1 каплю 0,05—0,10% раствора реагента, 1—3 капли или больше (при реагентах с группой —AsO₃H₂) 0,1 N NaOH и сливают окраску с окраской, получаемой в дистиллированной воде. При применении реагентов №№ 1, 2, 9 и многих других московская водопроводная вода, разбавленная в 50 раз дистиллированной водой, все еще дает отчетливую реакцию на кальций.

Всесоюзный институт
минерального сырья

Поступило
22 XI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. E. D. Clark, *The Analyst*, **61**, No. 721, 242 (1936). ² J. E. Cullach, W. A. E. McBryde, A. J. Cruikshank and F. E. Beamish, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 120 (1946). ³ F. G. Germuth, C. Mitchell, *ibid.* **1929**, 1, 1587; *Z. anal. Chem.*, **79**, 354 (1930); Z. Karaoglanow, *Z. anal. Chem.*, **119**, 18 (1940). ⁴ J. V. Dubsky, A. Окач, J. Trtilek, *ibid.*, **100**, 408 (1935). ⁵ J. V. Dubsky и J. Trtilek, *ibid.*, **96**, 412 (1934). ⁶ F. P. Dwyer, *Austral. Chem. Inst., J. and Proc.*, **5**, 32, 37, 67, 149, 197, 338 (1938). ⁷ E. Eegriwe, *Z. anal. Chem.*, **70**, 354 (1929). ⁸ I. M. Kolthoff, *Mikrochemie Emich Festschrift*, **1930**, 180. ⁹ В. И. Кузнецов, *ДАН*, **52**, 39 (1946). ¹⁰ В. И. Кузнецов, *Журн. аналит. хим.*, **2**, 67 (1947). ¹¹ В. И. Кузнецов, *ЖОХ*, **2**, 1049 (1939). ¹² Л. М. Кульберг, *ЖОХ*, **8**, 1132 (1938). ¹³ Ф. Файгель, *Капельный анализ*, стр. 317.