

В. И. КУЗНЕЦОВ

## О ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЯХ НА СУЛЬФАТЫ, СЕЛЕНАТЫ, ФОСФАТЫ, ВОЛЬФРАМАТЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 1 XII 1950)

Едва ли не все описанные цветные реакции и колориметрические методы определения сульфатов основаны на образовании нерастворимого  $\text{BaSO}_4$  при использовании в качестве реактива окрашенной бариевой соли, разлагаемой сульфатами. Подходящими реагентами являются хромат бария и красные бариевые соли родизоновой кислоты <sup>(1)</sup> и тетраоксихинона <sup>(3)</sup>. Наиболее известная цветная реакция на сульфаты выполняется с родизонатом бария <sup>(2)</sup>. Родизонат натрия применяется в качестве индикатора при определениях сульфатов и бария <sup>(4)</sup>.

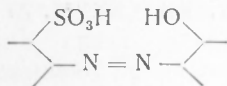
Число основанных на этом принципе цветных реакций на сульфаты или селенаты могло бы быть легко увеличено. Для этого могут быть пригодными многие окрашенные продукты, образующиеся при цветных „твердофазных“ реакциях бария, стронция или свинца, рассмотренных подробно в другом месте <sup>(7)</sup>. Однако применение вместо родизоната какого-либо другого реагента, образующего малорастворимую бариевую соль, не сможет внести принципиальную новизну. Во всех таких случаях основным механизмом реакции будет выпадение осадка  $\text{BaSO}_4$ , происходящее в разбавленных растворах медленно, и это будет вносить ограничения и в чувствительность реакции и в скорость ее протекания. При достаточно разбавленных растворах осадок  $\text{BaSO}_4$  выпадает настолько медленно, что результата реакции пришлось бы выжидать много часов.

Совсем иначе ведут себя разлагаемые сульфатами растворимые окрашенные комплексные соединения бария, которые стали в последнее время известны. Разложение этих растворимых солей также сопровождается изменением окраски, но в этом случае оно не связано с непременным выпадением осадка  $\text{BaSO}_4$ . При прибавлении к достаточно разбавленным растворам таких окрашенных бариевых солей надлежаще разбавленных растворов сульфатов изменение окраски происходит немедленно, в то время как помутнение от  $\text{BaSO}_4$  возникает намного позднее или даже совсем не наблюдается. Не вдаваясь в обсуждение этого, пока еще не вполне ясного механизма\*, отметим, что это явление может представить интерес при изучении условий образования и выпадения  $\text{BaSO}_4$ . Это же явление дало возможность осуществить описываемое ниже быстрое прямое титрование сульфатов солями бария в настолько разбавленных растворах, когда другие приемы титрования, нуждающиеся в выпадении  $\text{BaSO}_4$ , заставляют производить титрование очень медленно или вообще непригодны.

Из реагентов, дающих с барием растворимые окрашенные комплексные соединения, разрушение которых сульфатами и селенатами сопровождается изменением окраски, следует указать на реагенты,

\* Практически моментальное протекание реакции даже в самых разбавленных растворах могло бы быть объяснено допуском очень быстрого образования весьма мелких, невидимых кристалликов  $\text{BaSO}_4$  или образования между  $\text{Ba}^{++}$  и  $\text{SO}_4^{--}$  растворимых, слабо диссоциирующих соединений. Оба эти предположения нуждаются в доказательствах.

закрывающие в своей молекуле атомную группировку



и, кроме того, еще несколько сульфогрупп для придания растворимости образующимся соединениям. Образованные реагентами этого вида растворимые окрашенные соединения бария и стронция довольно сильно диссоциируют, и для подавления диссоциации в раствор приходится вводить спирт или ацетон. Добавление этих растворителей очень повышает чувствительность реакций. Примеры реакций этого вида приведены в табл. 1, №№ 1—4.

Цветные реакции для сульфатов и селенатов, основанные на явно маскирующем комплексобразовании, описаны, видимо, еще не были. Между тем, для сульфатов представляют особенный интерес цветные реакции именно этого вида вследствие их высокой чувствительности.

Сульфат- и селенат-ионы образуют растворимые слабо диссоциирующие комплексные соединения с катионами некоторых, особенно четырехвалентных, элементов. Отдельные такие комплексные соединения были описаны в литературе. Хорошо известны, например, сульфатные комплексы циркония (цирконил-серная кислота  $H_2[ZrO(SO_4)_2]$  <sup>(4)</sup>) и др. После того как стали известны чувствительные реакции на катионы четырехвалентных и других элементов, образующиеся при этих реакциях окрашенные соединения оказалось возможным применять в качестве реагентов на сульфаты, селенаты, фосфаты, вольфраматы и некоторые прочие комплексобразователи, способные связывать элементы в слабо диссоциирующие комплексы.

Рассматриваемые новые цветные реакции этого вида являются типичными представителями цветных реакций, основанных на маскирующем комплексобразовании, и обладают всеми особенностями и достоинствами таких реакций. Они вполне аналогичны, например, известной реакции на фториды с ализариновым комплексом циркония.

Эти цветные реакции дают все те анионы, которые способны связывать катионы использованных многовалентных элементов в прочные комплексы, вызывая тем самым разрушение примененных окрашенных соединений этих элементов. Для случая наиболее интересных для сульфатов окрашенных комплексов тория весьма чувствительные цветные реакции дают также фториды, арсенаты, органические оксикислоты. Эти реакции не могут также не зависеть от pH, так как pH оказывает влияние и на величину диссоциации образуемых маскирующими комплексобразователями комплексов и на тон окраски применяемых в качестве реагентов растворенных окрашенных комплексных соединений. Влияние pH на окраску растворенных комплексных соединений в общем виде рассмотрено в другом месте <sup>(6)</sup>. При определении сульфатов вносит затруднение и присутствие прочих элементов, взаимодействующих с реагентами подобно торию.

Способность тория связывать в комплексы сульфаты очень зависит от pH. Реакции на сульфаты наиболее чувствительны при такой высокой кислотности, которая сама уже несколько разрушает применяемый в качестве реагента окрашенный комплекс тория. Для случая реагента № 6 (табл. 1) увеличение pH только на одну единицу уменьшает чувствительность реакции на сульфаты более чем в 100 раз\*.

\* Поддержание pH в требуемом узком интервале вносит известные трудности в практическое выполнение реакций, так как не легко подобрать требующийся для этого буферный раствор. При особенно интересном для сульфатов комплексе тория с реагентом № 6 нельзя употребить ни один из широко известных буферных растворов, потому что все эти цитратные, бифталатные, хлорацетатные и другие буферные растворы разрушают ториевый комплекс своими анионами, являющимися маскирующими комплексобразователями. Буферные растворы из пиридина и его солей для

Таблица 1

## Цветные реакции сульфатов, селенатов, фосфатов, вольфраматов

№№ п/п.	Реагент	Элемент и среда	Окраска реактивного раствора		Открываемый минимум в 1 мл
			исходного (содержащего элемент)	после добавления комплексообразователей	
1		Ba, уксусн. кисл., 75% спирт или ацетон	Розов.	Желто-оранжев.	1,5 γ SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>
2		То же	"	Оранжев.	1,5 γ SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>
3		" "	Фиолетов.	Розов.	
4		Ba, pH 3,4, 75% спирт	Сине-ватопрозов.	"	
5		Ba, pH 8,8 75% спирт	Красно-фиолетов.	Малинов.	
6		Th*, pH, 3,0	Сине-фиолетов.	Розов.	0,6 γ SO <sub>4</sub> <sup>''</sup> 0,5 γ W (в виде WO <sub>4</sub> <sup>''</sup> )
		pH 4,2	То же	"	2 γ H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> (в 0,5 мл)
7	То же	Th, доб. уротропин	Красно-фиолетов.	"	100 γ SO <sub>4</sub> <sup>''</sup> 0,2 γ P (фосфат) 1 γ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

\* Цветные реакции на торий с этим реагентом были нами описаны ранее (5).

Несмотря на ограничения, связанные с избирательностью действия и необходимостью работать в узком интервале pH, в специальных случаях новые цветные реакции на сульфаты могут представлять интерес. Вследствие быстроты протекания реакций, хорошей воспроизводимости и, особенно, высокой чувствительности новые реакции с комплексами тория пригодны для колориметрического определения сульфатов при таких высоких разбавлениях, когда реакции с солями бария уже не удаются. Например, реакция, описанная в примере 1, позволяет определять сульфаты в водных растворах BaSO<sub>4</sub>. После

требуемых значений pH не подходят. Подходящей, хотя и не идеальной, оказалась буферная смесь из сульфаниловой кислоты и ее натриевой соли.

непродолжительного взбалтывания реактивного раствора с порошком чистого  $\text{BaSO}_4$  в растворе обнаруживается присутствие сульфатов. Порошок  $\text{SrSO}_4$  дает реакцию немедленно.

Примеры новых реакций указаны в табл. 1; способ применения их поясним описанием реакций на сульфаты.

### Пример 1. Цветная реакция на сульфаты

Реактивный раствор. К 1 мл  $\sim 0,2\%$  водного раствора реагента № 6 прибавляют 1 мл буферного раствора и далее вводят по каплям, стараясь избегать избытка, раствор нитрата тория с  $\sim 0,5$  мг/мл Th до перехода розовой окраски в фиолетовую.

Буферный раствор с pH около 3,0. 1,00 г сульфаниловой кислоты и 0,40 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 50 мл воды.

Выполнение. К 1—3 мл нейтрального или слабо кислого исследуемого раствора, могущего содержать до 0,1 мл 0,1 N HCl, прибавляют 1 мл буферного раствора и затем несколько капель реактивного раствора. В присутствии сульфатов (или прочих маскирующих комплексобразователей) возникает розовая окраска, при их отсутствии — фиолетовая.

Для повышения чувствительности к нейтральным растворам прибавляют 2—3 капли 0,1 N HCl. При количественных колориметрических определениях необходимо поддерживать одинаковые pH в анализируемом растворе и растворе для сравнения.

Предельное разбавление для S равно  $1:10^7$ ;  $1\gamma$  S (в виде  $\text{SO}_4^{2-}$ ) в 10 мл; открываемый минимум  $0,2\gamma$  S (в виде  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,2 мл исходного раствора с 0,5 мл буфера).

### Пример 2. Объемное определение сульфатов

Титрованием раствором  $\text{BaCl}_2$  с 1 мг/мл Ba в 1 мл анализируемого раствора удобно определять 0,02—1 мг  $\text{SO}_4^{2-}$ . Анализируемый раствор может содержать до  $10\text{—}15\%$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  или иметь кислотность до 0,02 N HCl.

Индикатор. Раствор 0,40 г реагента № 2 и 0,08 г метиленовой голубой в 100 мл воды. Почти черный раствор, в тонком слое буророзовый. Метиленовая голубая вводится в качестве внутреннего светотифильтра для усиления четкости цветного перехода.

Метод работы. К 1—2 мл анализируемого раствора добавляют тройной объем спирта или ацетона, 1—3 капли раствора индикатора, каплю  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и титруют 0,005—0,01 M раствором  $\text{BaCl}_2$  до перехода исходной зеленой окраски в лилово-серую. Целесообразно применять свидетель с таким же содержанием спирта.

Титрование дает точные и хорошо воспроизводимые результаты. После израсходования на титрование 2—3 мл 0,01 M раствора  $\text{BaCl}_2$  перелитые избыточные 0,01 мл этого раствора при конечном объеме в 6—9 мл немедленно вызывают отчетливое изменение окраски.

Реагент № 6 легко синтезируется сочетанием диазотированной антраниловой кислоты с хромотроповой кислотой; реагент № 2 — сочетанием диазотированной *p*-нитроанилин-*o*-сульфоокислоты с 2-нафтол-3,6-дисульфоокислотой (R — соль).

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского Академии наук СССР

Поступило  
27 XI 1950

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Feigl, Mikrochem., 2, 188 (1924); G. Gutzeit, Helv. Chim. Acta, 12, 736 (1929). <sup>2</sup> F. Feigl and H. A. Suter, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 840 (1942). <sup>3</sup> S. W. Lee, J. H. Wallace, W. C. Hand and N. B. Hannay, ibid., 14, 839 (1942). <sup>4</sup> R. Ruer, Zs. anorg. Chem., 42, 87 (1904); A. Rosenheim u. P. Frank, Ber., 38, 812 (1905); 40, 803 (1907); O. Hauser, Zs. anorg. Chem., 54, 196 (1907). <sup>5</sup> В. И. Кузнецов, ДАН, 31, 895 (1941). <sup>6</sup> В. И. Кузнецов, ЖОХ, 20, 816 (1950). <sup>7</sup> В. И. Кузнецов, Усп. хим., 18, 75 (1949). <sup>8</sup> Л. М. Кульберг, Синтезы органических реактивов, М.—Л., 1947, стр. 117.