

В. И. КУЗНЕЦОВ

## О ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЯХ НА $\text{Cl}'$ , $\text{Br}'$ и $\text{J}'$

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

Для фторидов широко известны цветные реакции, основанные на так называемом „маскирующем комплексообразовании“. При этих реакциях в качестве реактива применяют растворы или суспензии окрашенных соединений, образованных элементами, способными давать с ионами  $\text{F}'$  слабо диссоциирующие комплексы. Под влиянием фторидов эти окрашенные соединения разрушаются, что и вызывает изменение окраски, так как соединения подбираются таким образом, чтобы их разрушение сопровождалось цветной реакцией. Часто применяют, например, раствор окрашенного продукта, образуемого цирконием с ализарином или ализарином S и многие другие.

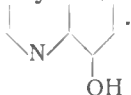
В реагентах для фторидов недостатка не чувствуется, так как почти все четырех- и трехвалентные элементы образуют с ионами  $\text{F}'$  слабо диссоциирующие комплексы или малорастворимые фториды. Поэтому чуть ли не всякий окрашенный продукт, образующийся при реакции четырех- или трехвалентного элемента, может быть использован в качестве реагента на фториды.

Использование этого механизма для цветных реакций на хлориды, бромиды или иодиды до недавнего времени представляло затруднения вследствие того, что почти не были известны подходящие для этого цветные реакции элементов, образующих с  $\text{J}'$ ,  $\text{Br}'$  и особенно с  $\text{Cl}'$  слабо диссоциирующие или малорастворимые соединения.

Для иодидов можно найти еще довольно много реагентов, но для хлоридов ценными, подходящими реагентами являются только окрашенные соединения серебра и ртути. Хлориды образуют относительно слабо диссоциирующие растворимые соединения с железом ( $\text{Fe}^{III}$ ), бериллием, кадмием и некоторыми прочими элементами, но эти соединения, кроме соединений ртути, все же не настолько слабо диссоциированы, чтобы их образование можно было использовать для чувствительных цветных реакций на хлориды.

Недавно были описаны цветные реакции ртути и серебра, образующиеся при которых окрашенные комплексные соединения очень пригодны в качестве реагентов на  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  или  $\text{J}'$  <sup>(2)</sup>.

Эти цветные реакции на ртуть и серебро выполняются при употреблении реагентов, являющихся дериватами 8-оксихинолина, содержащих следующую, связывающую ртуть или серебро атомную группировку



Так как ни серебро, ни ртуть хромофорным действием не обладают, реагенты должны иметь собственную окраску. Из окрашенных реагентов этого вида пригодны азодериваты или индофенолы 8-оксихинолина.

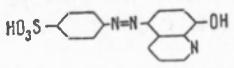
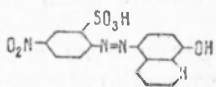
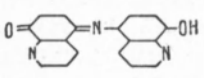
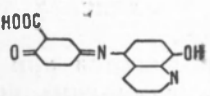
Изменение окрасок растворов этих реагентов при взаимодействии с ртутью или серебром связано с наличием в образующихся комплексных солях Ag и Hg так называемой „внутримолекулярной диссоциации“ (<sup>1, 2</sup>). Так как величина последней зависит от pH раствора, цветные реакции на Hg и Ag и, следовательно, на Cl', Br' или J' зависят от pH. При pH больших, чем необходимо, реагенты с Ag или Hg комплексы образовывать могут, но окраска растворов этих комплексов почти не отличается от окраски растворов исходных реагентов.

Для выполнения реакций на Cl', Br' или J' удобнее, конечно, применять не суспензии окрашенных соединений Hg и Ag, но их растворимые соединения. В новых реагентах растворимость в воде образующихся комплексных соединений Hg и Ag легко достигается введением в молекулу реагента сульфогрупп.

Примеры цветных реакций хлоридов, бромидов и иодидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Цветные реакции Cl', Br', J'

№ п/п.	Реагент	Окраска реактивного раствора, содержащего реагент и Hg или Ag		Открываемый минимум в 1 мл
		исходного	после добавления Cl', Br' или J'	
1	 Ag - компл., pH 6,5—7,0 Hg <sup>I</sup> - компл., укс. кисл. Hg <sup>II</sup> - компл., укс. кисл.	Розов. Красн. .	Желт. . .	1 γ Br', 0,5 γ J' 1 γ Cl', 0,5 γ Br' <0,5 γ Cl'
2	 Hg <sup>I</sup> - компл. Hg <sup>II</sup> - компл.	Оранжево-красн. Оранжевато-красн.	Желт. .	0,2 γ Cl', 0,15 γ Br', <0,3 γ J'
3	Индооксин**  Hg <sup>II</sup> - компл., укс. кисл.	Голуб.	Буровато-розов.	0,3 γ Cl'
4	 Ag <sup>I</sup> - компл., нейтр. Hg <sup>I</sup> - компл., укс. кисл. Hg <sup>II</sup> - компл., укс. кисл.	Фиолет. Красно-фиолет. .	Красно-оранж. Оранж.-розов. .	

\* [Применение этого реагента в качестве индикатора при аргентометрических титрованиях описали Берг и Беккер (<sup>4</sup>).

Чувствительность рассматриваемых реакций видна из примеров табл. 1. Конечно, для иодидов реакции более чувствительны, чем для бромидов, а чувствительность к бромидам выше, чем к хлоридам.

Избирательность действия реакций вполне понятна. Все те анионы, которые при условиях работы способны связывать ионы ртути или серебра не менее полно, чем хлориды, бромиды или иодиды, также дают цветные реакции. Поэтому эти реакции весьма чувствительны для цианидов и роданидов. Их дают также сульфиды, тиосульфаты, нитрилтриацетаты и некоторые другие комплексообразователи. Далее, могут дать реакции катионы таких элементов, которые связывают остаток 8-оксихинолина полнее, чем Ag или Hg. Это дает медь, влияние которой при Ag-комплексе проявляется сильнее, чем при Hg<sup>II</sup>-комплексе.

Напротив, такие анионы, как сульфаты, нитраты, фосфаты, бикарбонаты, оксалаты, тартраты, цитраты или катионы Na, K, Ca, Mg, Al, небольшие количества Fe и некоторые другие, цветных реакций не дают. Различные помехи при комплексах ртути проявляются вообще слабее, чем при комплексах серебра.

Новые реакции пригодны для обнаружения и колориметрического определения незначительных количеств анионов Cl', Br', J', CN', CNS', S" и др. Несмотря на некоторые ограничения, связанные с избирательностью действия, эти реакции применимы для многих аналитических определений, особенно таких, как, например, определение хлоридов в природных водах и различных технических объектах. Необходимо только обращать внимание на pH среды. При употреблении комплексов серебра работают в почти нейтральной среде, а с комплексами ртути — в уксуснокислой.

Реагенты также очень удобны как индикаторы для меркуриметрических титрований. Особенно хорошо идет титрование нитрата окисной ртути бромидами или наоборот. Титрование иодидов или иодидами выполняется труднее, так как образующаяся тонкая суспензия Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> несколько затрудняет определение конечной точки. При титровании хлоридов конечная точка менее отчетлива, чем в случае бромидов, что связано с недостаточно малой диссоциацией HgCl<sub>2</sub>.

Реагенты пригодны как индикаторы для меркуриметрических определений также роданидов и ряда прочих анионов. Вследствие хорошей устойчивости и полной обратимости переходов окрасок рассматриваемые реагенты для этих целей более удобны, чем описанные автором ранее дериваты  $\alpha$ -нафтола <sup>(3)</sup> и некоторые другие. Для меркуриметрии новые реагенты не подходят, так как выпадающие осадки Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> склонны адсорбировать реагенты, окрашиваясь в яркий розовый цвет.

Приведем примеры, поясняющие употребление новых реагентов.

1 Обнаружение Cl', Br', J'. Для приготовления реактивного раствора к 2 мл 0,02% раствора реагента № 1 или № 2 (в виде натриевых солей) прибавляют каплю концентрированной уксусной кислоты и далее по каплям 0,005 M раствор Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> до перехода оранжевой окраски в оранжево-красную, промежуточную между окраской исходного реагента и окраской, образующейся при введении избытка нитрата ртути.

Для выполнения реакции к 1 мл нейтрального или слегка уксуснокислого исследуемого раствора прибавляют одну или несколько капель приготовленного реактивного раствора. В присутствии Cl', Br', J' или других анионов, прочно связывающих Hg, образуется оранжево-желтый раствор, при их отсутствии — оранжево-красная окраска. Если необходимо, сравнивают окраску с окраской контрольной пробы, получаемой прибавлением такого же количества реактива к 1 мл воды, подкисленной так же, как и испытуемый раствор.

В 1 мл можно обнаружить 0,2—0,5  $\gamma$   $\text{Cl}'$ .

При употреблении вместо нитрата ртути нитрата серебра поступают так же, но для создания требуемого pH взамен уксусной кислоты прибавляют несколько капель 10% раствора ацетата натрия.

2. Колориметрическое определение хлоридов. При работе по методу шкалы отпадают затруднения, связанные с недостаточно слабой диссоциацией хлорида ртути.

Приготовление шкалы. В ряд одинаковых пробирок вводят раствор  $\text{NaCl}$ , содержащий 0; 1,0; 1,5; 2,2; 3,4; 5,0; 7,5; 11\*  $\gamma$   $\text{Cl}'$ , далее по 0,5 мл 10% уксусной кислоты, по 0,20 мл раствора 0,0005  $M$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (0,10 мг/мл  $\text{Hg}$ ), по 0,50 мл 0,02% раствора реагента № 1 и доводят объем водой до 5,0 мл.

Для выполнения определения в аликвотную часть нейтрализованного раствора, содержащую до 10  $\gamma$   $\text{Cl}'$ , вводят в указанных количествах указанные реагенты, доводят объем водой также до 5,0 мл и сравнивают развившуюся окраску с окрасками пробирок шкалы.

3. Меркуриметрическое определение бромидов. 25—50 мл нейтрального раствора бромида (0,5 мг  $\text{Br}'$  и больше) подкисляют 2—4 каплями концентрированной уксусной кислоты, слегка подкрашивают водным раствором реагента № 1 и титруют 0,005—0,01  $M$  раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до начала изменения желтой окраски в оранжевую. Одна избыточная капля раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  дает явственное изменение окраски.

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

Поступило  
27 XI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Кузнецов, ЖОХ, 20, 807 (1950). <sup>2</sup> В. И. Кузнецов, ЖОХ, 20, 816 (1950). <sup>3</sup> В. И. Кузнецов, Тр. конф. по аналит. хим., М., 1939, 1, стр. 84. <sup>4</sup> R. Berg u. E. Wesker, Zs. anal. Chem., 119, 81 (1940).

\* После некоторого стояния в первых номерах шкалы выпадает суспензия ртутного комплекса.