

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СЕРЕБРА

И. В. Пятницкий, В. В. Сухан



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1975

Серия: «Аналитическая химия элементов»

Главный редактор
академик *А. П. Виноградов*

Редакционная коллегия:

*И. П. Алимарин, А. И. Бусев, А. П. Виноградов, А. Н. Ермаков,
Ю. А. Золотов, А. В. Карякин, П. Н. Палей, С. Б. Саввин,
И. В. Танапаяв, М. П. Волянец (ученый секретарь)*

Редактор тома «Аналитическая химия серебра»
доктор химических наук *В. Ф. Торопова*

Адрес редколлегии:

117334. Москва, Воробьевское шоссе, 47а,
Ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского Академии наук СССР

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР осуществляет издание серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобного рода издании давно назрела. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом, возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», — которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов. В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элементов и их соединений. Затем излагаются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических целей. Методы как физические, так и физико-химические и химические излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализа сырья, далее типичных полу-продуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов определения так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей.

Монографии содержат обширную литературу, доведенную до последних лет; они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также

на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений.

К составлению монографий привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии аналитической химии элементов будут выходить самостоятельно по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, кадмию, бору, цирконию и гафнию, кобальту, бериллию, редкоземельным элементам и иттрию, никелю, германию, золоту, технецию, прометию, астагину и францию, ниобию и танталу, протактинию, галлию, фтору, селену и теллуру, алюминию, нептунию, трансплутониевым элементам, платиновым металлам, радию, кремнию, магнию, рению, кальцию, ртути, марганцу, фосфору, литию. Готовятся к печати монографии по аналитической химии олова, цинка, рубидия и цезия, серы, вольфрама, мышьяка, бария.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Серебро — элемент, известный еще с древних времен, — всегда играло большую роль в жизни человека. Высокая химическая устойчивость, ценные физические свойства и красивый внешний вид сделали серебро незаменимым материалом для изготовления разменной монеты, посуды и украшений. Сплавы серебра применяются в различных областях техники: в качестве катализаторов, для электрических контактов, как припой. Бактерицидное действие серебра широко используется в санитарии и медицине. Способность некоторых соединений серебра легко восстанавливаться при освещении и давать на пластинке скрытое изображение является основой фотографии.

Широкое применение серебра и его соединений издавна стимулировало разработку и развитие методов качественного обнаружения и количественного определения этого элемента. Аналитическая химия больших количеств серебра в своих основных чертах сформировалась уже давно. В последние десятилетия возникла новая проблема обнаружения и определения микроколичеств элементов. Хорошо известно, что физические и химические свойства сложных материалов часто в очень сильной степени зависят от содержания микроэлементов. В соответствии с этим и для серебра были найдены высокочувствительные реакции и реагенты, позволяющие обнаруживать и определять очень малые его количества в разнообразных сложных объектах.

В решении названной проблемы важную роль играют физические методы определения. Поэтому в монографии приведена сводка литературы по радиоактивационным, атомно-абсорбционным, спектральным методам анализа. Для удобства литературный материал сгруппирован в таблицы, в которых приводятся сведения о методике определения, способах устранения мешающих элементов, чувствительности метода. Из химических методов определения микроколичеств серебра важное значение имеют кинетические, фотометрические и люминесцентные методы, которым в монографии уделено достаточно места. Во многих случаях при анализе многокомпонентных материалов требуется предварительное отделение мешающих элементов. В этом отношении одним из наиболее перспективных является метод экстракции, который также нашел свое отражение в монографии. Описаны, кроме того, хроматографические и некоторые другие методы разделения.

Число надежных методов определения серебра сравнительно невелико, только они в основном применяются в практической работе. Тем не менее известно много других реакций на серебро, представляющих определенный интерес. Авторы считали целесообразным не ограничиваться характеристикой только хорошо зарекомендовавших себя методов, а привести также краткие сведения и о других, менее употребительных реакциях и реактивах, которые могут оказаться полезными при соответствующих условиях анализа.

При написании монографии использованы в основном новые работы, опубликованные в последние десятилетия, вплоть до 1971 г. включительно. Характеристика старых методов, хорошо известных из монографий и учебной литературы, приводится, как правило, без ссылок на оригинальные источники. Кроме того, авторы не цитировали многие второстепенные работы.

Авторы выражают искреннюю признательность кандидату химических наук Т. Е. Гетьман за большую помощь в подборе и систематизации литературных источников, сотрудникам кафедры аналитической химии Киевского университета В. Б. Ищенко и В. А. Франковскому за активное содействие в техническом оформлении рукописи.

Авторы заранее выражают благодарность читателям этой книги за все критические замечания.

И. В. Пятницкий, В. В. Суган

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СЕРЕБРЕ

ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Серебро принадлежит к первой группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева и располагается в пятом периоде между палладием и кадмием. Порядковый номер серебра 47. По своим химическим свойствам и условиям нахождения в природе серебро является благородным металлом. Распределение электронов по уровням в атомах серебра следующее:

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s
2	2	6	2	6	10	2	6	10	1

Атомная масса серебра по углеродной шкале равна 107,868. Элемент представляет естественную смесь двух устойчивых изотопов с массовыми числами 107 и 109. Искусственно получены многие радиоактивные изотопы серебра (табл. 1).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СЕРЕБРА В ПРИРОДЕ

Содержание серебра в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}$ вес. % по Ферсману и Виноградову [276, 362]. В метеоритах серебро содержится в количестве $3,3 \cdot 10^{-4}$ %, в Солнечной системе на каждые 10^6 атомов кремния приходится 0,067 атомов серебра с массовым числом 107 и 0,063 атома серебра с массовым числом 109. Следы серебра — около 0,02 мг на 100 г сухого вещества — содержатся в организмах млекопитающих, в органах человека, а также в морской воде — от 0,3 до 10 мг/т. Серебро встречается в самородном состоянии и в виде редких минералов, входящих, как правило, в состав полиметаллических руд — сульфидов свинца, цинка, меди.

Главные минералы серебра и химические формулы их приведены в табл. 2.

Наиболее важное значение имеет самородное серебро, аргентит (серебряный блеск, серебряная чернь), пираргирит и прустит. Самый крупный когда-либо найденный самородок серебра весил 13,5 т.

Радиоактивные изотопы серебра [362]

Массовое число	Характер излучения	Период полураспада	Энергия излучения частиц, Мэв
102		16 мин.	—
103	β^+ ; ЭЗ; γ	59 мин.	1,3
104	β^+ ; ЭЗ	1,2 часа	—
104	β^+ ; γ	27 мин.	2,70
105	ЭЗ; γ	40 дней	—
106	ЭЗ; β^+	24 мин.	1,96 (89%)
	β^- (<1%); γ		1,45 (11%) β^+ 0,36 (β^-)
106	ЭЗ; γ	8,6 дня	—
107 *	ИП	44,3 сек.	—
108	β^- (98,5%)	2,3 мин.	1,7
	ЭЗ (~1,5%)		—
	β^+ (0,1%); γ		—
109 *	ИП	40 сек.	—
110 *	β^- ; ИП; γ	253 дня	0,536 (43%)
	ЭЗ ($\leq 0,5\%$)		0,086 (55%)
110	β^- ; γ	24 сек.	2,84; 2,16
111 *	ИП	74 сек.	—
111	β^- ; γ	7,5 дней	1,04 (91%); 0,80 (1%); 0,70 (8%)
112	β^- ; γ	3,2 часа	4,1 (~25%); 3,5 (~40%); 2,7 (~20%); 1 (~15%)
113 *	β^- ; γ	1,2 мин.	<2
113	β^- ; γ	5,3 часа	2,0
114	β^- ; γ	5 сек.	4,6
114	β^-	2 мин.	Жесткие β^-
115	β^-	21 мин.	~3
115 *	β^-	20 сек.	—
116	β^- ; γ	2,5 мин.	5,0
117	β^-	1,1 мин.	—

Примечание. β^+ — позитрон; β^- — электрон; ЭЗ — электронный захват орбитального электрона; ИП — изомерное превращение (переход ядра из верхнего энергетического состояния в нижнее); γ — испускание гамма-кванта. Значок «*» у массового числа — метастабильное возбужденное состояние.

Самородное серебро с примесью других элементов образует минералы кюстелит (до 10% Au), конгеберит (до 5% Hg), анимкит (до 11% Sb), медистое серебро (до 10% Cu), электрум AgAu (до 20% Au). Минералы серебра обычно находятся в виде примесей в полиметаллических рудах, где их содержание может достигать до 0,25%. Минимальное промышленное содержание серебра в этих

Минералы серебра [45]

Название	Химическая формула	Название	Химическая формула
Серебро самородное	Ag (также с примесями Au, Hg, Sb, Cu см. ниже)	Прустит	Ag_3AsS_3
Амальгама серебра	Hg_3Ag_2	Пиростильпнит	Ag_3SbS_3
Дискразит	Ag_3Sb	Миаргирит	$AgSbS_2$
Аргентит (ацанитит)	Ag_2S	Смитит	$AgAsS_2$
Штроейерит	$Cu_2S \cdot Ag_2S$	Тречмаит	$AgAsS_2$
Яллаит	$3Ag_2S \cdot Cu_2S$	Аргиродит	Ag_8GeS_8
Агвиларит	$Ag_2(Se, S)$	Канфильдит	Ag_8SnS_8
Науманнит	Ag_2Se	Матильдит	$AgBiS_2$
Штернбергит	$AgFeS_3$	Ширмерит	$Ag_4PbBi_4S_9$
Гессит	Ag_2Te	Аляскаит	$(Ag, Cu)_2PbBi_4S_9$
Петцит	$(Ag, Au)_2Fe$	Кераргирит	$AgCl$
Полибазит	$(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	Эмболит	$Ag(Cl, Br)$
Пирсеит	$(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$	Бромирит	$AgBr$
Полиаргирит	$Ag_{24}Sb_2S_{15}$	Иодобромит	$Ag(Cl, Br, J)$
Стефанит	Ag_5SbS_4	Майерсит	$4AgJ \cdot CuJ$
Пираргирит	Ag_3SbS_3	Иодирит	AgJ
		Аргентоярозит	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

рудах 0,02%. Содержание основных компонентов в полиметаллических рудах колеблется в довольно широких пределах. Примерный состав некоторых таких руд (№ 1—4) приведен в табл. 3.

Из-за невысокого содержания рудных минералов в полиметаллических рудах последние обычно подвергают предварительному

Таблица 3

Примерный состав полиметаллических руд [421]

Компонент	Содержание, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Свинец	18,0	7,5	11,0	3,0
Медь	1,5	—	0,7	2,0
Цинк	29,0	15,0	17,0	1,0
Кремневая кислота	21,1	—	19,0	40,0
Железо	4,0	—	11,0	20,0
Сера	—	—	16,0	20,0
Окись кальция	—	—	10,0	0,5

разделению и обогащению, в результате чего получают свинцовые или цинковые концентраты, которые затем поступают в металлургическое производство. В свинцовых концентратах может быть от 40 до 75% свинца, 2—12% цинка, 0,5—9% меди, 2—15% железа. Цинковые концентраты содержат 40—50% цинка, 0,5—6% свинца, 1—4% меди, 5—15% железа. Обычными составляющими концентратов являются также кремневая кислота, сера, кальций и другие элементы [421].

Главные месторождения полиметаллических руд находятся в Брокен-Хилле (Австралия), в районе рек Миссисипи и Миссури (США), в Мексике, Чили, Перу, Боливии, Канаде, Африке. В СССР месторождения этих руд сосредоточены на Северном Кавказе, в республиках Средней Азии, Западной и Восточной Сибири, на Дальнем Востоке. Самородное серебро встречается в Консберге (Норвегия). В СССР известны Змеиногорское месторождение (Алтай), также месторождения Нерчинского округа и Верхоянья [45].

Мировая выработка серебра в настоящее время составляет около 7 тыс. *t* (без СССР) [276].

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЕБРА И ЕГО СПЛАВОВ

Серебро применяется для выделки разменной монеты, для изготовления частей аппаратуры некоторых химических производств, для украшений. Из него делают серебряные тигли, которые применяются в химических лабораториях для плавления щелочей. Мелкораздробленное серебро применяется в санитарной технике и медицине для обеззараживания воды. При контакте с водой ничтожная доля серебра переходит в раствор в виде ионов серебра, которые обладают бактерицидными свойствами. Такая серебряная вода может служить также для консервирования продуктов.

Известны сплавы серебра с медью, палладием, платиной, кадмием и некоторыми другими металлами. Сплавы серебра с медью и небольшими добавками цинка, кадмия, никеля и олова применяются в качестве припоев, тройные сплавы (Ag—Au—Cu) — для изготовления ювелирных изделий. Сплавы серебра с палладием образуют непрерывный ряд твердых растворов, они очень пластичны и трудно поддаются окислению, используются для изготовления электрических контактов и как катализаторы при гидрогенизации ацетилена. С платиной серебро образует интерметаллические соединения Ag_3Pt , $AgPt$ и $AgPt_3$. Тройные сплавы Ag—Cu—Pd, Ag—Pd—Pt и Ag—Au—Pt отличаются высокой химической стойкостью, применяются в электротехнике и в зубопротезировании. Так, зубные пломбы содержат сплав, состоящий из серебра (33%), ртути (52%) и небольших количеств олова, меди и цинка. Сплавы серебра с кадмием имеют хорошие механические свойства, из них готовят электрические контакты [180].

Соединения серебра применяются в основном в фотографической промышленности и в медицине.

Глава II

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРЕБРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Серебро — элемент, который был известен еще за 3000 лет до нашей эры в Египте, Персии, Китае. Основные физические свойства серебра приведены ниже [180, 362]:

Плотность (20°C), $г/см^3$	10,50
Температура плавления, °C	960,5
Температура кипения, °C	2212
Теплота плавления, $кал/г$	25,1
Атомная теплоемкость (0°C), $ккал/г-атом-град$	6,28
Теплопроводность (0°C), $кал/см-сек-град$	1,0
Электропроводность (25°C), $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$62,97 \cdot 10^{-4}$
Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, $барн$	60
Атомный радиус, Å	1,44
Потенциалы ионизации, $эв$:	
$Ag \rightarrow Ag^+$	7,574
$Ag^+ \rightarrow Ag^{2+}$	21,48
$Ag^{2+} \rightarrow Ag^{3+}$	36,10
Твердость, $кг/мм^2$	
по Бринелю	25
по Моосу	2,7

Серебро имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром $a = 4,0772 \text{ Å}$ (при 20°C). По внешнему виду серебро — красивый металл белого цвета, очень пластичный и легко полируется. Из всех металлов серебро имеет наивысшую отражательную способность, равную в оранжево-красной части спектра 95%, наивысшую электропроводность и теплопроводность.

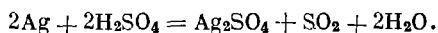
Ионный радиус серебра (Ag^+) составляет, по Гольдшмидту и Полингу, 1,13 и 1,26 Å соответственно.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Серебро в своих соединениях проявляет преимущественно степень окисления +1. Окисление до двухвалентного состояния может быть произведено действием озона или персульфата на соли серебра(I). Серебро(II) устойчиво преимущественно в комплексных соединениях. Для серебра известна также степень окисления +3.

Серебро устойчиво по отношению к кислороду воздуха, однако при повышенных температуре и давлении образует окись Ag_2O . Серебро, особенно расплавленное, поглощает значительные количества кислорода — до 22 объемов. Оно не реагирует непосредственно даже при высоких температурах с азотом и углеродом, однако сравнительно легко соединяется с серой, образуя Ag_2S черного цвета. При длительном пребывании на воздухе серебро постепенно темнеет, что объясняется образованием тонкой пленки Ag_2S под влиянием сероводорода, находящегося в атмосфере в ничтожных количествах. Со свободными галогенами серебро медленно реагирует даже при комнатной температуре.

Серебро не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах. Концентрированная серная кислота действует на него с выделением сернистого газа



Концентрированная и разбавленная азотная кислоты растворяют серебро с образованием нитрата серебра. Так, реакция с разбавленной кислотой происходит по уравнению



Растворы щелочей не действуют на металлическое серебро. Серебро находится в ряду напряжений положительнее водорода. Величины стандартных потенциалов перехода $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ для различных реакций приведены в табл. 4.

Потенциалы некоторых реакций определены также в неводных растворах. Так, для реакции $\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$ потенциалы в этанольных и метанольных растворах равны соответственно $-0,194$ и $-0,1375$ в [1137, 1285, 1579]. Для ряда систем изучена зависимость потенциала от температуры. Например, для реакции $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ стандартный потенциал при 0°C найден равным $0,2366$, а при 95°C $-0,1651$ в [563, 950, 959]. Другие аналогичные сведения содержатся в работах [922, 932, 973, 1298, 1300, 1579].

Действием озона или персульфата аммония ионы Ag^+ могут быть окислены до Ag(II) . Известен фторид серебра AgF_2 , получаемый при взаимодействии мелкоизмельченного металлического серебра и фтора. При электролизе раствора AgNO_3 на платиновом аноде выделяется соединение $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$, в котором часть серебра находится в степени окисления +2. Окись серебра AgO исполь-

Таблица 4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ при 25°C

Реакция	Потенциал, в	Литература
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,7994	[1299]
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}^+ + e = \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,1172	[1157, 1333]
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e = \text{Ag} + \text{OH}^-$	0,3450	[794, 933, 951, 1333]
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Hg} = 2\text{Ag} + \text{HgO}$	0,2446	[933, 951]
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e = \text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,4468	[1022]
$\text{AgN}_3 + e = \text{Ag} + \text{N}_3^-$	0,2933	[1542]
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0,0362	[905]
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223	[476, 563, 779, 908, 932, 950, 959]
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,0713	[973, 1137, 1285, 1300, 1579]
$\text{AgJ} + e = \text{Ag} + \text{J}^-$	-0,1521	[922, 1298]

зуется в серебряно-цинковых аккумуляторах. В работе [150] показано, что так называемая перекись серебра представляет собой окись серебра(II). В 6—11,5N растворах HClO_4 Ag(II) достаточно устойчиво [1381], и такие растворы могут применяться в аналитических целях как сильные окислители. Стабилизация достигается также путем связывания Ag(II) в комплекс. Так, при пропускании озона через подкисленные HNO_3 растворы, содержащие AgNO_3 и диширидил, выпадает окрашенный в темно-красный цвет осадок $\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_3)_2$; аналогично могут быть

Таблица 5

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы переходов $\text{Ag(III)} \rightarrow \text{Ag(I)}$, $\text{Ag(II)} \rightarrow \text{Ag(I)}$

Реакция	Потенциал, в	Литература
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0,57	[1025, 1157]
$\text{AgO} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1,41	[601, 1157, 1524]
$\text{AgO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + e = \frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^-$	0,604	[634, 795]
$\text{AgO} + \text{Ag} = \text{Ag}_2\text{O}$	0,262	[634]
$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}^+$	1,93	[1283]
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}^+ + e = \text{AgO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1,57	[1157]
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Ag}^+ + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1,76	[1524]
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	0,74	[1025, 1157]

получены соединения $\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{ClO}_3)_2$ и $\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{ClO}_4)_2$ [1170].

Серебро в степени окисления +3 известно в виде соединений Ag_2O_3 и KAgF_4 . Первое получается при анодном окислении фторида серебра, второе — фторированием смеси KCl и AgCl при высоких температурах [276]. Прямым фторированием смеси $2\text{CsCl} + \text{KCl} + \text{AgNO}_3$ получается соединение Cs_2KAgF_6 [984]. Синтезированы также периодаты серебра, например $\text{Na}_5\text{H}_2\text{Ag}(\text{JO}_6)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [741, 1307].

Стандартные потенциалы систем с участием высших валентных форм серебра приведены в табл. 5.

В работе [209] приведена полная сводка таблиц потенциалов различных систем с участием серебра, вычисленных из свободных энергий образования, величин произведений растворимости и констант диссоциации.

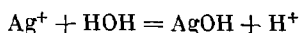
СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА

Оксид и гидроксид серебра

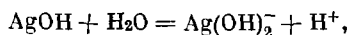
Ионы серебра в водных растворах находятся преимущественно в виде диакваионов состава $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ [564, 1432]. Эти ионы способны к ступенчатому отщеплению двух протонов и переходу в щелочных растворах в дигидроксионы $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ [1027, 1113].

Гидроксид серебра AgOH белого цвета образуется при осторожном приливании раствора NH_3 к растворам солей серебра. При действии едких щелочей сразу выделяется бурый **оксид серебра** Ag_2O , которая образуется также при разложении неустойчивой гидроокиси AgOH . Оксид и гидроксид серебра легко растворимы в кислотах, в растворе аммиака и частично также в щелочах с образованием гидроксокомплексов различного состава.

Ионы серебра в водных растворах гидролизуются мало. Логарифмы констант гидролиза, протекающего по уравнениям

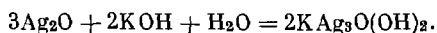


и



равны соответственно $-11,7$ и $-12,1$ [1027]. Близкие величины получены также в ряде других работ [850].

В сильнощелочных растворах образуются также ионы другого состава [318] в соответствии с уравнением



Константы химических процессов с участием ионов серебра и гидроксильных ионов приведены в табл. 6.

Исследованию приведенных в таблице реакций посвящено много других работ. Так, реакция (1) изучалась в работах [151,

**Произведения растворимости гидроокиси серебра и константы
равновесия реакций с участием гидроксильных ионов**

Реакция	lg K	Литература
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O (тв.)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$ (1)	-7,73	[1113]
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O (тв.)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{AgOH}$ (2)	-5,60	[1027]
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O (тв.)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = \text{Ag(OH)}_2^-$ (3)	-3,72	[1027]
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O (тв.)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = \text{Ag}_3(\text{OH})_4^-$ (4)	-4,3	[318]
$\text{Ag}^+ + \text{OH}^- = \text{AgOH}$ (5)	2,3	[569, 1027]
	4,19	[1147]
$\text{AgOH} + \text{OH}^- = \text{Ag(OH)}_2^-$ (6)	1,9	[1027, 1113]
$\text{Ag(OH)}_2^- + \text{OH}^- = \text{Ag(OH)}_3^-$ (7)	1,22	[569, 1027]
$2\text{Ag}^+ + \text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{OH}^+$ (8)	7,39	[1027, 1266]
$\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Ag(OH)}_2^-$ (9)	3,64	[1027, 1387]
$2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$ (10)	-11,1	[602]
$2\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ (11)	-17,7	[602]
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O (тв.)} + \text{H}^+ = \text{Ag}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (12)	6,29	[1333]

Примечание В этой и последующих таблицах выражение для константы содержит в числителе и знаменателе соответственно произведения концентраций продуктов реакции и исходных веществ.

168, 506, 537, 603, 652, 655, 658, 861, 1081, 1266, 1267, 1282, 1287, 1384], реакция (2) — в работах [1129], реакция (3) — в [536], реакция (5) — в [171, 603, 850, 1128, 1147], реакция (6) — в [569], реакция (9) — в [536, 603], реакция (11) — в [1267]. В табл. 6 приведены наиболее типичные результаты.

**Простые и комплексные соединения серебра
с неорганическими лигандами**

Карбонат серебра Ag_2CO_3 . Карбонат серебра образуется при действии раствора карбоната натрия на растворимые соли серебра. Это соединение белого цвета, желтеющее при продолжительном кипячении вследствие незначительного разложения на окись серебра и углекислый газ. Карбонат серебра образуется также при действии карбоната аммония, однако осадок растворим в избытке реактива вследствие образования аммиаката серебра. Осадок растворим также в уксусной и в сильных минеральных кислотах. Он легко разлагается при нагревании выше 100°C на окись серебра с выделением углекислого газа.

Произведение растворимости карбоната серебра равно $10^{-11,4}$ [506]. В других работах приводятся несколько другие значения — lg ПР равны 11,19 [1517], 11,09 [1614], 11,3 [1193].

Произведения растворимости цианида серебра и константы устойчивости комплексных цианидов серебра

Реакция	lgK или ПР	Литература
$\text{AgCN (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$	-14,15 -15,64	[546, 1193, 1373, 1389] [318]
$2\text{Ag(CN)} \text{ (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{Ag(CN)}_2^-$	-11,30	[1149]
$\text{Ag[Ag(CN)}_2] \text{ (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{Ag(CN)}_2^-$	-11,35	[1668]
$\text{Ag(CN)}_2^- + \text{CN}^- = \text{Ag(CN)}_3^{2-}$	0,89	[624]
$\text{Ag(CN)}_3^{2-} + \text{CN}^- = \text{Ag(CN)}_4^{3-}$	-1,13	[1029]
$\text{Ag}^+ + \text{CN}^- = \text{AgCN}$	<9,6	[1668]
$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = \text{Ag(CN)}_2^-$	21,10	[624, 862, 894, 895, 1144, 1373]
$\text{Ag}^+ + 3\text{CN}^- = \text{Ag(CN)}_3^{2-}$	21,98	[546, 1668]
$\text{Ag}^+ + 4\text{CN}^- = \text{Ag(CN)}_4^{3-}$	22,00	[624]
$\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- + \text{Ag(CN)}_2^- = 2\text{AgCN(OH)}^-$	6,53	[1081]
$\text{Ag}^+ + \text{CN}^- + \text{OH}^- = \text{AgCN(OH)}^-$	13,22	[318]

Цианид серебра и комплексные цианиды серебра. Цианид серебра AgCN белого цвета образуется при осторожном прибавлении раствора цианида калия к растворам солей серебра. Он легко растворим в избытке реактива с образованием комплексных цианидов различного состава, преимущественно Ag(CN)_2^- . Осадок растворяется также в растворе тиосульфата натрия и в концентрированной азотной кислоте. Комплексный цианид серебра Ag(CN)_2^- легко осаждается солями серебра с образованием осадка $\text{Ag[Ag(CN)}_2]$, нерастворимого в минеральных кислотах. Величины произведения растворимости цианида серебра и констант устойчивости комплексных цианидов серебра приведены в табл. 7.

Нитрит серебра AgNO_2 . Нитрит серебра — тонкие кристаллические иглы слегка желтоватого цвета, труднорастворяющиеся в воде. Существует в двух формах: Ag—ONO и Ag—NO_2 ; обычный препарат содержит обе эти формы. В нитритах щелочных металлов растворяется лучше, чем в воде, вследствие образования непрочных комплексных нитритов. Термическое разложение AgNO_2 наступает при температуре $>128^\circ\text{C}$: $\text{AgNO}_2 = \text{Ag} + \text{NO}_2$. При кипячении водного раствора также происходит постепенное разложение: $2\text{AgNO}_2 = \text{AgNO}_3 + \text{NO} + \text{Ag}$. Логарифм произведения растворимости AgNO_2 , по данным различных авторов, составляет $-3,80$ [1326], $-3,22$ при 25°C и $-4,22$ при 0°C [1264]. Найдены также константы равновесия других реакций в системе $\text{AgNO}_2\text{—NO}_2^-$ (табл. 7а).

Константы равновесия в нитритной системе

Реакция	lg K	Литература
$\text{AgNO}_2 \text{ (тв.)} = \text{AgNO}_2$	-1,92	[1326]
$\text{AgNO}_2 \text{ (тв.)} + \text{NO}_2^- = \text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$	-1,28	[1326]
$\text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^- = \text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$	2,83, 2,30	[1264, 1326]

Нитрат серебра AgNO_3 — бесцветные ромбические кристаллы с удельным весом 4,35; на воздухе постепенно темнеют из-за восстановления серебра до металлического. Хорошо растворяются в воде. Растворимость AgNO_3 (в вес. %) при различных температурах следующая [180]:

0°C	20°C	50°C	100°C
55,6	69,5	80,2	90,0

Нитрат-ионы по отношению к ионам серебра проявляют слабое комплексобразующее действие. По данным различных авторов, логарифм константы образования AgNO_3 по реакции $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- = \text{AgNO}_3$ составляет -0,08 [776], -0,27 [555], -0,13 [1396], -0,29 [1465], -0,34 [1291].

В этанольных и метанольных растворах диссоциация AgNO_3 сильно подавлена: логарифм константы образования AgNO_3 равен 2,28 при 25° в этанольном растворе [665, 1054, 1308] и 1,85 при 25° С в метанольном растворе [678].

Диссоциация нитрата серебра в этиленгликоле и его смесях с пиридином и хинолином исследована в работе [938].

Гипонитрит серебра $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ мало растворяется в воде: произведение растворимости равно $1,39 \cdot 10^{-19}$. При действии аммиака переходит в раствор в виде аниона $\text{AgNH}_3\text{N}_2\text{O}_2^-$, константа диссоциации которого на Ag^+ , NH_3 и $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ составляет $4 \cdot 10^{-9}$ [1337].

Азидные комплексы серебра см. [1123].

Аммиакаты серебра AgNH_3^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Они образуются при добавлении раствора аммиака к растворам солей серебра или к некоторым нерастворимым солям последнего, например AgCl , AgBr , AgCN , Ag_3PO_4 и др. Определены общие [163, 165, 610, 625, 652, 656, 658, 785, 1026, 1067, 1122, 1265, 1373, 1461, 1497, 1606] и ступенчатые [610, 1055, 1265, 1610] константы образования этих комплексов различными методами и при различной ионной силе и температуре. Некоторые данные приведены в табл. 8.

Константы устойчивости заметно изменяются с температурой. Так, при 0° С логарифм константы первой реакции (см. табл. 8) равен 7,77, а при 52° С — 6,16 [1067].

Константы устойчивости аммиакатов серебра при 25°С

Реакция	lgK	Литература
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	7,22	[785, 1144, 1195]
$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 = \text{AgNH}_3^+$	3,32	[610, 1462]
$\text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	3,92	[610]

Известны также смешанные аммиачно-хлоридные и аммиачно-бромидные комплексы серебра (см. ниже).

Ортофосфат серебра Ag_3PO_4 осаждается из растворов ортофосфатов при добавлении нитрата серебра в виде желтого труднорастворимого в воде осадка; легко растворим в минеральных кислотах и в растворе аммиака. В избытке щелочных фосфатов частично растворим с образованием фосфатных комплексов.

Логарифмы констант произведения растворимости равны $-17,86$ [1489a], $-20,84$ [388], $-19,89$ [115], $-15,84$ [383].

Пирофосфат серебра $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ белого цвета; трудно растворим в воде; произведение растворимости равно $3,93 \cdot 10^{-26}$. При избытке пирофосфат-ионов образуется растворимый комплекс $\text{Ag}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{7-}$ с константой устойчивости $(7,1-3,5) \cdot 10^3$ [13, 55].

Метафосфат серебра AgPO_3 трудно растворяется в воде: $\text{PR} = 8,43 \cdot 10^{-8}$; при избытке NaPO_3 образуется комплексный ион $\text{Ag}(\text{PO}_3)_2^-$, логарифм константы устойчивости которого равен $7,56$ [594].

Арсенат серебра Ag_3AsO_4 осаждается из нейтральных растворов арсената натрия при добавлении раствора нитрата серебра в виде соединения шоколадно-бурого цвета, легко растворимого в кислотах и в растворе аммиака. Логарифм произведения растворимости осадка Ag_3AsO_4 равен $-21,97$ [388], $-22,0$ [460], $-19,95$ [461].

Сульфат серебра Ag_2SO_4 представляет бесцветные ромбические кристаллы с удельным весом 5,45. При прокаливании до 1000°C разлагается по реакции $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 2\text{Ag} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$. Растворимость в воде при 25°C составляет 0,80 г в 100 г. В растворе серной кислоты растворимость выше, чем в воде, вследствие образования малодиссоциированных комплексных ионов AgSO_4^- и $\text{Ag}(\text{SO}_4)_2^{3-}$.

Сульфит серебра Ag_2SO_3 образуется при действии сульфита натрия на раствор нитрата серебра в виде белого осадка, который при освещении становится сначала пурпурным, а затем черным из-за восстановления ионов серебра до металлического. При кипячении с водой разлагается: $2\text{Ag}_2\text{SO}_3 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{Ag}$. Легко растворяется в растворах аммиака и минеральных кислот. При действии избытка сульфит-ионов растворяется с образова-

нием комплексных ионов AgSO_3^- , $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ и $\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$. Комплексный ион AgSO_3^- существует только в очень разбавленных растворах; при средних концентрациях Na_2SO_3 в растворе доминирует анион $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{2-}$.

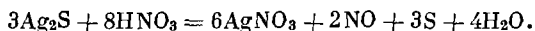
Тиосульфат серебра $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выпадает при добавлении раствора тиосульфата натрия к раствору нитрата серебра в виде белого труднорастворимого в воде осадка, постепенно желтеющего, бурящего и, наконец, становящегося совершенно черным из-за выделения сульфида серебра: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Легко растворяется в избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с образованием комплексных ионов AgS_2O_3^- , $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ [106, 347].

В зависимости от условий, в равновесии с названными ионами находятся также двухъядерные и многоядерные комплексные ионы $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$, $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$, $\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{5-}$, $\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_5^{7-}$, $\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_8^{10-}$ [592, 651, 897, 1276, 1426, 1435].

Сульфид серебра Ag_2S черного цвета представляет наименее растворимую соль серебра. Образуется при действии сероводорода на растворы солей серебра, а также очень медленно — при действии сероводорода на металлическое серебро в присутствии кислорода воздуха: $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Из-за очень малой растворимости Ag_2S и низкого потенциала серебра в этой системе реакция между Ag и H_2S может происходить также в отсутствие кислорода воздуха по уравнению $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2$.

При действии кислот на сульфид серебра растворение сопровождается образованием комплексных ионов AgHS , $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$, $\text{HS}-\text{Ag}-\text{S}-\text{Ag}-\text{SH}$. Так, при $\text{pH} < 4$ происходит реакция $\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{AgHS}$, а при $\text{pH} \sim 8$ — реакция $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{HS}^- + \text{H}_2\text{S} = 2\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ [1448, 1450, 1580], доказано также существование иона Ag_3S^+ [582].

Сульфид серебра не растворяется в растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов и в растворах минеральных кислот, кроме азотной кислоты, взаимодействие с которой происходит по уравнению



Величины произведения растворимости осадков и константы устойчивости соединений серебра с серусодержащими анионами приведены в табл. 9.

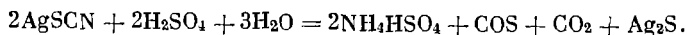
Роданид серебра AgSCN образуется в виде белого творожистого осадка при взаимодействии растворов солей серебра с роданид-ионами. Растворимость осадка в воде при комнатной температуре составляет $0,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Он не растворяется в разбавленных сильных кислотах, легко растворим в растворе гидроксида аммония. При обработке концентрированной азотной кислотой разлагается по реакции



Произведения растворимости и константы устойчивости соединений серебра с серусодержащими анионами

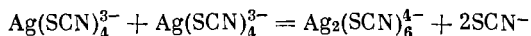
Реакция	lg K	Литература
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ (тв.)} = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-4,80	[383, 1115, 1136, 1303, 1606]
$\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{AgSO}_4^-$	0,23	[1115, 1390]
$\text{AgSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_4)_2^{3-}$	0,05	[1115]
$\text{Ag}_2\text{SO}_3 \text{ (тв.)} = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	-13,82	[717]
$\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{AgSO}_3^-$	5,4	[405, 642]
$\text{AgSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	2,4	[405]
$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$	-0,21	[642]
$\text{Ag}^+ + 2\text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	8,40	[405, 642, 717, 1063, 1156, 1373, 1564]
$\text{Ag}^+ + 3\text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$	8,7	[268, 717]
$\text{AgCl} \text{ (тв.)} + 2\text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{Cl}^-$	-1,24	[1373, 1564]
$\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3^-$	8,82	[704, 722, 723, 1012]
$\text{AgS}_2\text{O}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	4,64	[722, 723, 1012]
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	0,69	[722, 1291]
$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	13,3	[649, 718, 862, 1194, 1277, 1291, 1316, 1463]
$\text{Ag}^+ + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	13,52	[1277]
$\text{AgCl} \text{ (тв.)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3^- + \text{Cl}^-$	-1,36	[704]
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3\text{Cl}^{2-}$	10,15	[504]
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3\text{Br}^{2-}$	12,39	[504]
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3\text{I}^{2-}$	24,57	[504]
$\text{Ag}_2\text{S} \text{ (тв.)} = 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	-50,16	[140, 209, 905, 1021, 1057, 1078, 1144, 1149, 1281, 1377, 1448]
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{S} \text{ (тв.)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{S} \text{ (газ)} = \text{AgHS}$	-5,85	[1580]
$\text{Ag}_2\text{S} \text{ (тв.)} + \text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{HS}^-$	-35,2	[1448]
$\text{AgHS} = \text{Ag}^+ + \text{HS}^-$	-26,05	[252]

При действии раствора серной кислоты (1 : 1) роданид серебра превращается в Ag_2S :

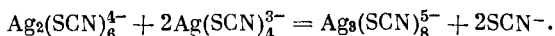


Роданид серебра растворяется также в растворах роданистых калия или натрия с образованием комплексных ионов различного состава. Растворимость AgSCN в 0,113 M растворе NaSCN составляет $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, причем в этих растворах находятся нейтральные молекулы AgSCN , а также ионы Ag^+ , $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$,

$\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$ и $\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$. Растворимость AgSCN при увеличении концентрации NaSCN до $0,550 \text{ M}$ возрастает до $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. Возможно также образование многоядерных комплексных ионов в соответствии с реакциями [1121]



и



Анион $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ способен образовывать соединения с различными простыми и сложными комплексными катионами. Так, синтезированы соли $\text{K Pb}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_3$, $\text{Zn}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{SCN})_3]$. Они нерастворимы и выпадают в осадок при смешивании растворов, содержащих AgNO_3 , KSCN и соли свинца или комплексные соли $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4\text{SO}_4$ и др. [232, 1181, 1182].

Осадок роданида серебра адсорбирует на своей поверхности AgNO_3 или KSCN в зависимости от того, какая соль находится в избытке в растворе [981]; это свойство осадка необходимо принимать во внимание при титриметрическом определении серебра.

Селеноцианатные комплексы серебра образуются в водных растворах при действии на осадок AgSeCN растворов AgNO_3 или KSeCN . В первом случае образуются катионные комплексы состава Ag_2SeCN^+ , $\text{Ag}_3\text{SeCN}^{2+}$ и $\text{Ag}_4\text{SeCN}^{3+}$ [86], во втором — при средних концентрациях лиганда ($0,14$ — $0,44 \text{ M}$) обнаружен анионный комплекс $\text{Ag}(\text{SeCN})_3^{2-}$; при более высоких концентрациях лигандов в растворе присутствует комплексный анион $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{3-}$ [587]. Более характерно образование таких комплексов в водно-неводных растворах. В водно-ацетоновых растворах, 7 M по ацетону, в интервале концентраций KSeCN $0,2$ — $0,8 \text{ M}$ находятся в равновесии комплексные анионы $\text{Ag}(\text{SeCN})_3^{2-}$ и $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{3-}$, а при более высокой концентрации лиганда преобладает комплекс $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{3-}$ [83, 587]. В водно-метанольных растворах с содержанием метанола до 60% доминирует комплекс $\text{Ag}(\text{SeCN})_3^{2-}$, а при более высоких концентрациях метилового спирта — $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{3-}$ [88]. Образование аналогичных комплексных анионов наблюдается также в водно-диоксановых растворах [350].

В табл. 10 приведены произведения растворимости и константы устойчивости роданидных и селеноцианатных комплексов серебра.

Селенат Ag_2SeO_4 и селенит Ag_2SeO_3 серебра — сравнительно труднорастворимые соли. Растворимость первого составляет около $0,001 \text{ моль/л}$.

Хромат серебра Ag_2CrO_4 образуется при добавлении хромата калия к растворам солей серебра в виде осадка кирпично-красного цвета. Осадок легко растворим в разбавленной азотной кислоте и в растворе гидроксида аммония. Аналогичные свойства имеет

Произведения растворимости и константы устойчивости роданидных и селеницианатных комплексов серебра

Реакция	lg K	Ионная сила	Литература
$\text{AgSCN (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	-11,95	0	[504, 506, 511, 624, 666, 708, 1012, 1090, 1090a, 1120, 1121, 1193, 1318, 1373, 1593]
$\text{AgSCN (тв.)} = \text{AgSCN}$	-7,52	4M	[1121]
$\text{AgSCN (тв.)} + \text{SCN}^- = \text{Ag(SCN)}_2^-$	-3,82	4M	[708, 1121]
$\text{AgSCN (тв.)} + 2\text{SCN}^- = \text{Ag(SCN)}_3^{2-}$	-2,05	4M	[708, 1121]
$\text{AgSCN (тв.)} + 3\text{SCN}^- = \text{Ag(CSN)}_4^{3-}$	-0,85	4M	[82, 708, 1121]
$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$	4,59	4M	[1121]
$\text{AgSCN} + \text{SCN}^- = \text{Ag(SCN)}_2^-$	3,70	4M	[708, 1121]
$\text{Ag(SCN)}_2^- + \text{SCN}^- = \text{Ag(SCN)}_3^{2-}$	1,77	4M	[708, 1121]
$\text{Ag(SCN)}_3^{2-} + \text{SCN}^- = \text{Ag(CSN)}_4^{3-}$	1,00	2,2M	[708]
$\text{Ag}^+ + 2\text{SCN}^- = \text{Ag(SCN)}_2^-$	8,39	0	[84, 624, 708, 862, 1090a]
$\text{Ag}^+ + 3\text{SCN}^- = \text{Ag(SCN)}_3^{2-}$	9,30	0	[708, 862, 1090a]
$\text{Ag}^+ + 4\text{SCN}^- = \text{Ag(CSN)}_4^{3-}$	9,90	0	[82, 84, 504, 624, 708, 862, 1012, 1090a, 1121, 1194, 1373]
$\text{AgSCN (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{CNSe}^-$	-15,40	0	[607]
$\text{Ag}^+ + 2\text{CNSe} = \text{Ag(CNSe)}_2^-$	10,7	—	[85, 401]
$\text{Ag}^+ + 3\text{CNSe} = \text{Ag(CNSe)}_3^{2-}$	13,90	0,3M	[87, 400]
$\text{Ag}^+ + 2\text{CNSe} = \text{Ag(CNSe)}_2^-$ (см. *1)	13,86	—	[88]
$\text{Ag}^+ + 4\text{CNSe} = \text{Ag(CNSe)}_4^{3-}$ (см. *2)	15,13	—	[88]

*1 35% CH_3OH ; *2 74% CH_3OH .

красно-бурый бихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Образование хромата серебра используется в титриметрическом анализе при определении хлоридов по методу Мора. Растворимость осадка равна $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Известны также молибдат Ag_2MoO_4 и вольфрамат Ag_2WO_4 серебра, представляющие труднорастворимые соли.

Константы растворимости названных солей сопоставлены в табл. 11.

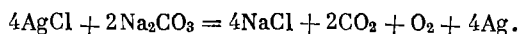
Фторид серебра AgF в безводном состоянии представляет слоистую кристаллическую массу, легко поглощающую аммиак. Из раствора кристаллизуется с одной или двумя молекулами воды, очень хорошо растворим в воде — приблизительно одна

Произведения растворимости солей серебра с анионами SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} (ионная сила равна нулю)

Реакция	lg IP	Литература
Ag_2SeO_3 (тв.) = $2\text{Ag}^+ + \text{SeO}_3^{2-}$	-14,74	[345, 460, 1140]
Ag_2SeO_4 (тв.) = $2\text{Ag}^+ + \text{SeO}_4^{2-}$	- 8,91	[344, 898]
Ag_2CrO_4 (тв.) = $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	-11,89	[506, 507, 633, 693, 696, 871, 987, 1030, 1246, 1302, 1545]
Ag_2MoO_4 (тв.) = $2\text{Ag}^+ + \text{MoO}_4^{2-}$	-11,55	[653, 1242, 1302]
Ag_2WO_4 (тв.) = $2\text{Ag}^+ + \text{WO}_4^{2-}$	-11,26	[653, 924, 1218]

часть AgF на 0,55 частей воды при 15°C . Диссоциация AgF на ионы серебра и ионы фтора характеризуется константой устойчивости, равной 0,68 при 25°C [744].

Хлорид серебра AgCl — белый творожистый осадок, встречается в природе под названием роговое серебро (кераргирит). Хлорид серебра плавится без разложения при 455°C . Нерастворим в воде, легко растворяется в растворах цианистого калия, тиосульфата натрия, роданида калия, аммиака, в концентрированном растворе нитрита калия, а также в концентрированных растворах соляной кислоты и нитрата серебра с образованием комплексных ионов различного состава. При кипячении с концентрированной серной кислотой медленно разлагается с выделением хлористого водорода и образованием нерастворимого в серной кислоте сульфата серебра. При сплавлении AgCl с карбонатами щелочных металлов происходит разложение с выделением металлического серебра:



Растворимость AgCl в воде при 21°C составляет 1,54 мг/л, а при повышении температуры до 100°C увеличивается до 21,7 мг/л [1632]. Растворимость в растворе AgNO_3 сначала меньше, чем в воде, однако возрастает при увеличении концентрации AgNO_3 вследствие образования комплексных катионов Ag_2Cl^+ [501, 568, 1331].

Растворимость AgCl в растворах соляной кислоты или хлоридов щелочных металлов меньше, чем в воде, однако при возрастании концентрации хлорид-ионов начинает увеличиваться из-за перехода серебра в раствор в виде комплексных анионов. Так, при концентрации KCl 0,1—0,5 M в растворе преимущественно образуется комплексный анион AgCl_2^- , а при увеличении концентрации KCl $>1,5 \text{ M}$ преобладает комплекс AgCl_3^{2-} ; в промежуточной области концентрации KCl в растворе сосуществуют оба эти комплекса, а также комплекс AgCl_3^{2-} [68, 719].

Бромид серебра AgBr представляет желтоватый творожистый осадок, встречается в природе в виде минералов бромаргерита или бромита. Бромид серебра плавится без разложения при 422°C . Он менее растворим в воде, чем хлорид серебра: его растворимость составляет $0,725 \cdot 10^{-6}$ моль/л при 25°C . Бромид серебра легко растворим в растворах цианида калия, тиосульфата натрия, аммиака, но нерастворим в азотной кислоте. Бромид серебра легко восстанавливается под действием света, на чем основано его применение в фотографии.

Бромид серебра при действии раствора AgNO_3 частично переходит в раствор в виде комплексных катионов Ag_2Br^+ [501]. В растворах бромидов щелочных металлов растворимость AgBr также возрастает вследствие образования комплексных анионов AgBr_2^- и AgBr_3^- , а также в небольшом количестве анионов AgBr_4^- [1352]. Образование этих комплексов происходит в интервале концентраций Br^- от 10^{-5} до 5 М. В растворах с концентрацией $\text{Br}^- > 3$ М наблюдается также образование двухъядерного комплекса $\text{Ag}_2\text{Br}_6^{4-}$ [247, 585].

Иодид серебра AgI при осаждении из водных растворов солей серебра растворами иодидов щелочных металлов выделяется в виде желтого творожистого осадка. Плавится без разложения при 522°C . Существует в трех модификациях: при обычной температуре устойчива α -модификация, кристаллизующаяся по типу цинковой обманки; при 137°C происходит превращение в β -модификацию, имеющую гексагональную решетку типа вюрцита. Наконец, выше 146°C стабильна γ -модификация, образующая кубическую решетку.

Иодид серебра — наименее растворимый галогенид серебра: в 1 л воды растворяется при 21°C всего $0,0035$ мг AgI [1074]. Он не растворяется в азотной кислоте и мало растворяется в растворе гидроксида аммония, но легко растворяется в растворах цианистого калия и тиосульфата натрия. Иодид серебра светочувствителен.

Растворимость AgI увеличивается при действии концентрированных растворов AgNO_3 и KJ . В первом случае это объясняется образованием комплексных катионов: так, в 1 М растворе AgNO_3 , содержащем осадок AgI , образуются комплексные катионы Ag_2I^+ , а при 2 М концентрации AgNO_3 — катионы Ag_3I^{2+} [1135]. Наоборот, под влиянием ионов I^- растворимость осадка увеличивается вследствие образования комплексных анионов AgI_2^- , AgI_3^{2-} и AgI_4^{3-} [247, 1119]. Установлено также существование анионов $\text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}$ и $\text{Ag}_3\text{I}_8^{5-}$ [1116].

При совместном действии на осадок AgI растворов KJ и KBr или KJ и KCl образуются смешанные комплексы состава $\text{AgI}_3\text{Br}^{3-}$, $\text{AgI}_2\text{Br}^{2-}$, $\text{AgI}\text{Br}_2^{2-}$ и $\text{AgI}\text{Cl}_2^{2-}$, которые находятся в равновесии с комплексами AgI_4^{3-} , AgI_3^{2-} и AgBr_4^{3-} [770].

Смешанные хлоро-бromo- и bromo-иодокомплексы серебра обладают повышенной устойчивостью в растворах по сравнению с однородными хлоридными, bromидными или иодидными комплексами.

Образование смешанных аммиачно-галогенидных комплексов установлено в случае действия на осадки галогенидов серебра раствора аммиака. Состав хлоридно-аммиачных комплексов соответствует формулам $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ и AgNH_3Cl , bromидно-аммиачных — формулам $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2^-$ [1122]. Из сравнения констант устойчивости соответствующих соединений видно, что молекулы NH_3 связаны в комплексах более прочно, чем ионы Cl^- , тогда как Br^- и NH_3 имеют приблизительно одинаковое сродство к серебру.

Комплексные анионы образуются также при действии на осадки галогенидов серебра растворов щелочных галогенидов в неводных растворителях — диметилформамиде, диметилсульфоксиде, нитроэтаноле, ацетоне, метаноле. Так, в диметилформамиде установлено существование комплексов AgJ_2^- , Ag_2J_3^- , Ag_3J_4^- , Ag_4J_5^- , Ag_5J_6^- [720]. В аналогичных условиях в диметилсульфоксиде образуются анионы AgCl_2^- , AgBr_2^- и Ag_2J_3^- [1406]. Исследование комплексных галогенидов серебра в ацетонитриле, диметилсульфоксиде, нитроэтаноле, ацетоне и метаноле показало [1152], что растворимость галогенидов серебра падает для каждого растворителя в ряду $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgJ}$ и изменяется симпатно с изменением относительной сольватирующей способности растворителя по отношению к иону Ag^+ , т. е. возрастает в порядке нитроэтан < ацетон < метанол < ацетонитрил < диметилсульфоксид [1152]. Комплексные анионы в этих растворителях имеют состав AgJ_2^- , AgBr_2^- и AgCl_2^- .

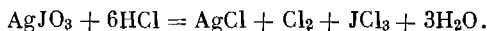
В табл. 12 приведены произведения растворимости и константы устойчивости галогенидов серебра.

Перхлорат серебра AgClO_4 хорошо растворяется в воде и во многих органических растворителях: пиридине, анилине, бензоле, толуоле, глицерине, нитробензоле, хлорбензоле, циклогексаноне, бутиловом спирте [939].

Хлорат серебра AgClO_3 — хорошо растворимая в воде соль: в 1 л воды растворяется около 0,5 моля этой соли.

Бромат серебра AgBrO_3 — растворим труднее хлората серебра, его растворимость составляет 0,009 моля соли в 1 л воды.

Иодат серебра AgJO_3 — еще менее растворимая соль: растворимость составляет $2 \cdot 10^{-5}$ моля в 1 л. Иодат серебра выделяется из раствора при действии нитрата серебра на раствор NaJO_3 в виде белого творожистого осадка, труднорастворимого в разбавленной азотной кислоте, легкорастворимого в растворе гидроксида аммония. При нагревании с соляной кислотой разлагается:



Произведения растворимости и константы устойчивости галогенидов серебра

Реакция	lg K или ПР	Ионная сила	Литература
Комплексы в водных растворах			
$\text{Ag}^+ + \text{F}^- = \text{AgF}$	0,38	0	[744]
$\text{Ag}^+ + \text{HF} = \text{AgF} + \text{H}^+$	-0,17	0,5	[744, 847, 1119]
$\text{AgCl (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	-9,77	0	[246, 654, 903, 1075, 1122, 1299]
$\text{AgCl (тв.)} = \text{AgCl}$	-6,27	»	[427, 873, 1332]
$\text{AgCl (тв.)} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$	-4,38	»	[246, 427, 561, 873, 1118, 1332]
$\text{AgCl (тв.)} + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_3^{2-}$	-4,12	Различная	[1118, 1332]
$\text{AgCl (тв.)} + 3\text{Cl}^- = \text{AgCl}_4^{3-}$	-4,52	»	[1118, 1332]
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$	3,53	»	[246, 427, 561, 1090a, 1118, 1332]
$\text{AgCl} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$	1,81	»	[427, 561, 1090a, 1332]
$\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_3^{2-}$	0,31	»	[561, 1090a, 1118, 1332]
$\text{AgCl}_3^{2-} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_4^{3-}$	-0,51	»	[1118]
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$	5,70	4 M	[501, 624, 873, 1090a]
$\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$	5,24	0	[159, 561, 872, 873, 1063, 1090a]
$\text{Ag}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{AgCl}_3^{2-}$	5,59	Различная	[1118]
$\text{Ag}^+ + 4\text{Cl}^- = \text{AgCl}_4^{3-}$	5,90	»	[246, 834]
$\text{AgCl (тв.)} + \text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{Cl}^+$	-4,56	»	[585]
$2\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{Ag}_2\text{Cl}^+$	6,70	3 M	[501, 1331]
$\text{AgBr (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	12,20	0	[433, 586, 625, 963, 1075, 1122, 1193, 1299]
$\text{AgBr (тв.)} = \text{AgBr}$	-7,96	0	[586]
$\text{AgBr (тв.)} + \text{Br}^- = \text{AgBr}_2^-$	-5,00	0	[586]
$\text{AgBr (тв.)} + 2\text{Br}^- = \text{AgBr}_3^{2-}$	-4,35	0	[586]
$\text{AgBr (тв.)} + 3\text{Br}^- = \text{AgBr}_4^{3-}$	-3,60	0	[586]
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$	4,38	0	[586, 1090a, 1122]
$\text{AgBr} + \text{Br}^- = \text{AgBr}_2^-$	2,96	0	[586, 1090a]
$\text{AgBr}_2^- + \text{Br}^- = \text{AgBr}_3^{2-}$	0,66	0	[586, 1090a]
$\text{AgBr}_3^{2-} + \text{Br}^- = \text{AgBr}_4^{3-}$	0,73	0	[586, 1090a]
$\text{AgBr}_4^{3-} + \text{Br}^- = \text{AgBr}_5^{4-}$	-0,39	Различная	[1090a]
$\text{Ag}^+ + 2\text{Br}^- = \text{AgBr}_2^-$	8,53	0	[229, 247]
$\text{Ag}^+ + 2\text{Br}^- = \text{AgBr}_2^-$	7,65	Различная	[247]
$\text{Ag}^+ + 3\text{Br}^- = \text{AgBr}_3^{2-}$	8,70	»	[247, 586, 721, 1090a]
$\text{Ag}^+ + 4\text{Br}^- = \text{AgBr}_4^{3-}$	8,78	»	[247, 433, 624, 833, 1090a]

Таблица 12 (окончание)

Реакция	lg K или ПР	Ионная сила	Литература
$\text{Ag}^+ + 5\text{Br}^- = \text{AgBr}_5^{4-}$	8,00	Различная	[247, 721, 1090a]
$2\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{Ag}_2\text{Br}^+$	9,70	»	[501, 1090a]
$2\text{Ag}^+ + 6\text{Br}^- = \text{Ag}_2\text{Br}_6^{4-}$	20,48	»	[833, 1090a]
$\text{AgJ (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{J}^-$	-16,01	0	[247, 433, 963, 1075, 1135, 1299]
$\text{AgJ (тв.)} + 2\text{J}^- = \text{AgJ}_3^{2-}$	-2,42	Различная	[1060, 1090]
$\text{AgJ (тв.)} + 3\text{J}^- = \text{AgJ}_4^{3-}$	-1,92	»	[1060, 1090]
$\text{AgJ (тв.)} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{J}^{2+}$	-2,6	»	[1489a]
$2\text{AgJ (тв.)} + 4\text{J}^- = \text{Ag}_2\text{J}_6^{4-}$	-3,30	2 M	[1060]
$3\text{AgJ (тв.)} + 5\text{J}^- = \text{Ag}_3\text{J}_8^{5-}$	-2,77	2 M	[1060]
$\text{Ag}^+ + \text{J}^- = \text{AgJ}$	6,58	0	[1135]
$\text{AgJ} + \text{J}^- = \text{AgJ}_2^-$	5,16	0	[1135]
$\text{AgJ}_2 + \text{J}^- = \text{AgJ}_3^{2-}$	1,94	0	[833, 1090a, 1135]
$\text{AgJ}_3^{2-} + \text{J}^- = \text{AgJ}_4^{3-}$	-0,58	0	[84, 1090a, 1135]
$\text{Ag}^+ + 3\text{J}^- = \text{AgJ}_3^{2-}$	13,60	2 M	[247, 433, 1060, 1090a]
$\text{Ag}^+ + 4\text{J}^- = \text{AgJ}_4^{3-}$	14,41	—	[167, 433, 624, 1090a]
$3\text{Ag}^+ + \text{J}^- = \text{Ag}_3\text{J}^{2+}$	14,10	—	[84, 501]
$2\text{Ag}^+ + 6\text{J}^- = \text{Ag}_2\text{J}_6^{4-}$	29,85	Различная	[833, 1090a]
$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 + \text{Cl}^- = \text{AgNH}_3\text{Cl}$	6,3	1 M	[1122]
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 + \text{Cl}^- = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$	7,08	1 M	[1122]
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 + \text{Br}^- = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$	7,64	1 M	[1122]
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 + 2\text{Br}^- = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}^-$	7,76	1 M	[1122]
Комплексы в диметилсульфоксиде			
$\text{AgCl (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	-9,7	0,1	[1406]
$\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$	10,6	0,1	[1406]
$\text{AgBr (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	-10,5	0,1	[1406]
$\text{Ag}^+ + 2\text{Br}^- = \text{AgBr}_2^-$	10,6	0,1	[1406]
$\text{AgJ (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{J}^-$	-11,5	0,1	[1406]
$2\text{Ag}^+ + 3\text{J}^- = \text{Ag}_2\text{J}_3^-$	23,85	0,1	[1406]
Комплексы в диметилформамиде			
$\text{AgJ (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{J}^-$	-16,44	—	[720]
$3\text{Ag}^+ + 4\text{J}^- = \text{Ag}_3\text{J}_4^-$	51,55	—	[720]

Константы равновесия реакций серебра с кислородсодержащими галогенид-ионами

Реакция	lg K	Литература
$\text{Ag}^+ + \text{ClO}_3^- = \text{AgClO}_3$	0,22	[1232]
$\text{AgBrO}_3 \text{ (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{BrO}_3^-$	-4,40	[212, 213, 385]
$\text{AgJO}_3 \text{ (тв.)} = \text{Ag}^+ + \text{JO}_3^-$	-7,51	[1233, 1282]

Константы равновесия реакций серебра с кислородсодержащими галогенид-ионами (ионная сила равна нулю) приведены в табл. 12а.

Цианат серебра AgOCN — труднорастворимая соль, произведение растворимости которой составляет $10^{-6,64}$ [607]. При действии избытка анионов OCN^- образуется комплексный анион $\text{Ag}(\text{OCN})_2^-$ [1446], константа устойчивости которого равна $10^{5,9}$ [742].

Исследовано комплексообразование ионов серебра с гексахлорородиат-ионом RhCl_6^{3-} [39], показано образование комплексного аниона AgRhCl_6^{2-} с константой устойчивости $4,9 \cdot 10^5$ при 25°C .

Феррицианид серебра $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуется при взаимодействии растворов AgNO_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в виде оранжевого осадка, растворимого в растворе аммиака и нерастворимого в азотной кислоте.

Термометрическим методом было исследовано осаждение феррицианида серебра путем титрования $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ раствором AgNO_3 и наоборот. Излом термометрической кривой при прямом и обратном титровании соответствовал образованию $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; наличие только одного излома на кривой термометрического титрования показывает, что при осаждении образуется только соединение $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и исключается возможность образования смешанных феррицианидов калия и серебра [896].

Ферроцианид серебра $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ выделяется в виде белого осадка при смешивании растворов AgNO_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; осадок не растворяется в разбавленной азотной кислоте и в растворе гидроксида аммония, но растворяется в растворе цианистого калия. При обработке концентрированной азотной кислотой окисляется в $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Произведение растворимости $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равно $10^{-40,61}$ [804, 1317].

Состав ферроцианида серебра зависит от того, какая соль применялась для осаждения. В случае употребления растворов $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ всегда выделяется осадок $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Однако при действии ферроцианида калия состав осадка зависит от исходных соотношений реагирующих компонентов. При избытке Ag^+ наблюдается образование нормаль-

ной соли $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Увеличение в растворе концентрации $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до молярного отношения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{AgNO}_3 = 0,33$ приводит к внедрению в осадок щелочного металла вплоть до образования смешанной соли $\text{KAg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Аналогичные явления наблюдаются при осаждении растворами $\text{Rb}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{Cs}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При избытке AgNO_3 осаждается только $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В интервале молярных отношений $\text{M}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{AgNO}_3 = 0,25—0,50$ наблюдается последовательное внедрение в осадок ионов тяжелого щелочного металла с образованием смешанных солей $\text{MAg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{M}_2\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где М — рубидий или цезий. Образованию смешанных солей способствует увеличение ионного радиуса катиона щелочного металла [384].

Простые и комплексные соединения серебра с органическими лигандами

Описано много комплексных соединений серебра с органическими лигандами. Известны комплексы серебра с ненасыщенными и насыщенными углеводородами, с карбоновыми кислотами, с аминокислотами, тиокислотами, комплексонами, с многочисленными аминами ароматического и жирного ряда, с лигандами, содержащими фосфор и мышьяк, с лигандами, содержащими азот и серу, азот и селен, фосфор и серу, с дикетонами и другими органическими соединениями. Не все эти соединения имеют одинаковое значение для аналитической химии. Ниже приводится краткая характеристика важнейших комплексов серебра с органическими лигандами.

Комплексы с углеводородами

Описаны свойства и определены константы устойчивости комплексов серебра с бензолом, толуолом *o*-, *m*- и *n*-ксилолами [532].

Ацетирид серебра C_2Ag_2 образуется при действии ацетилена на аммиачный раствор соли серебра в виде белого практически нерастворимого в воде соединения, обладающего в сухом состоянии сильными взрывчатыми свойствами. При пропускании ацетилена в водный раствор солей серебра образуются растворимые соединения AgC_2H_2^+ и $\text{HC}\equiv\text{CAg}$, характеризующиеся каталитическим действием по отношению к некоторым реакциям [393].

В ряде работ исследовано взаимодействие солей серебра с ненасыщенными углеводородами (олефинами) — этиленом [645], *цис*- и *транс*-диодэтиленом [532a], пропиленом [1585], циклогексаном [1638], 1-метилциклогексенном, 3-метилциклогексенном, 4-метилциклогексенном, 1-метилциклопентенном, 3-метилциклопентенном, 4-метилциклопентенном [902], пропиленом [756], бутадиеном [1091], бутеном [1365], 2,3-диметилбутеном [1240], гексафенилдисвинцом [801] и другими углеводородами. Исследование комплексов серебра с ненасыщенными углеводородами методом газожидкостной хроматографии показало, что константы устойчивости

комплексов с олефинами C_2-C_8 , диолефинами C_4-C_{10} , циклоолефинами, некоторыми ацетиленовыми и ароматическими углеводородами изменяется в довольно широких пределах [1240]: от 0,1 для комплекса с 2,3-диметилбутеном-2 до 22,3 для C_2H_4 . Увеличение числа атомов углерода в молекуле, увеличение числа заместителей у двойной связи, а также введение разветвленных групп в алкильную цепь, особенно в β -положение относительно двойной связи, приводит к уменьшению констант устойчивости, что объясняется влиянием стерических факторов при образовании комплексов. Комплексы с диолефинами с сопряженными двойными связями имеют меньшие значения констант, чем комплексы с соответствующими моноолефинами. В основном устойчивость комплексов определяют стерические факторы и степень напряженности циклов для циклических углеводородов.

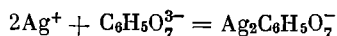
Комплексы с карбоновыми кислотами

Ацетат серебра CH_3COOAg образуется в виде белого кристаллического осадка при добавлении раствора $AgNO_3$ к умеренно концентрированному раствору ацетатов щелочных металлов. Его растворимость в воде составляет $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В водном растворе ацетат серебра диссоциирует слабо: константа устойчивости комплекса CH_3COOAg равна 5,5. Установлено также существование в растворах аниона $Ag(CH_3COO)_2^-$ [1117, 1202, 1203].

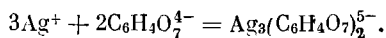
Оксалат серебра $Ag_2C_2O_4$ образуется в виде белого творожистого осадка при сливании растворов нитрата серебра и оксалатов щелочных металлов; он легко растворим в растворе аммиака и в азотной кислоте. Растворимость в воде составляет $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В водных растворах образуется комплексный анион $AgC_2O_4^-$, константа устойчивости которого равна $10^{2,41}$ [743, 1437]. При действии этилендиамина En на осадок $Ag_2C_2O_4$ растворимость последнего возрастает вследствие образования смешанного комплекса $AgEnC_2O_4^-$, логарифм константы устойчивости которого равен 7,21 [432].

Тартрат серебра $Ag_2C_4H_4O_6$ образуется при действии $AgNO_3$ на растворы нейтральных щелочных тартратов в виде белого творожистого осадка. Осадок легко растворим в азотной кислоте, в растворе аммиака, а также в избытке раствора тартрата натрия с образованием комплексных соединений.

Цитрат серебра $Ag_3C_6H_5O_7$ — хлопьевидный осадок, образующийся в нейтральных растворах при добавлении $AgNO_3$ к раствору цитрата натрия. Он легко растворим в азотной кислоте и в растворе аммиака. В растворе происходит комплексобразование в соответствии с уравнениями



и



Логарифмы констант устойчивости этих комплексов равны соответственно 7,1 и 9,9 [790].

Методом потенциометрического титрования было изучено комплексобразование ионов серебра с бензойной, 2-нитро-, 3-нитро- и 4-нитробензойной кислотами в водных растворах. В этих системах образуются комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2, общие константы устойчивости которых β_1 и β_2 равны соответственно 3,4 и 4,2; 2,0 и 1,4; 2,4 и 1,5 и 2,1 и 3,0 [1595]. Другие данные о бензойнокислых комплексах серебра приведены в [1114].

Кротоновая кислота образует с ионами серебра комплекс состава 1 : 1, логарифм константы устойчивости которого равен $-1,04$ [1638]. Установлено существование комплексов типа 1 : 1 и 1 : 2 при взаимодействии ионов серебра с 2-бутен-1,4-дикарбоновой кислотой; логарифмы ступенчатых констант устойчивости этих соединений равны соответственно 3,06 и 2,49 [1386]. При реакции между ионами серебра и аскорбиновой кислотой образуется промежуточный комплекс с константой устойчивости $4,5 \cdot 10^3$ [287].

Комплексы с аминокислотами

Методом рН-потенциометрического титрования, методом растворимости и некоторыми другими методами исследовано комплексобразование ионов серебра со многими аминокислотами, входящими в состав белков, с пиридинкарбоновыми и хинолинкарбоновыми кислотами, барбитуровой кислотой. Состав комплексов в преобладающем большинстве случаев соответствует соотношению серебро — лиганд 1 : 1 и 1 : 2. Комплексы образуются за счет вытеснения водорода карбоксильной группы и координационной связи иона серебра с азотом. В табл. 13 приведены данные об устойчивости этих комплексов.

Барбитуровая кислота и ее производные образуют с серебром анионные комплексы, устойчивость которых исследована в работе [1134].

Известны комплексные соединения серебра в степени окисления $+2$ с **пиридинкарбоновыми кислотами**. Общий состав этих соединений выражается формулой $AgA \cdot nH_2O$, где A^{2-} — двухзарядный анион пиридиндикарбоновой кислоты [551, 552]. Эти соединения получают при введении пиридинкарбоновой кислоты и $AgNO_3$ в концентрированный холодный раствор персульфата натрия и длительном перемешивании смеси. Комплексы разлагаются при действии кислот и щелочей.

Соли хинолиновой, цинхомероновой, изоцинхомероновой и лутидиновой кислот окрашены в красный цвет. Соли дипиколиновой кислоты образуются при $15^\circ C$ в зеленой, а при $25^\circ C$ в коричневой формах. С пиридин-2,4,6-трикарбоновой кислотой в аналогичных условиях образуется черный AgA_2 (при $25^\circ C$) или шоколадный $AgA_2 \cdot H_2O$ (при $15^\circ C$), где A^- — однозарядный анион кислоты. Пиридин-2,4,5-трикарбоновая кислота образует оранже-

**Устойчивость комплексов серебра с аминокислотами,
пиридин- и хинолинкарбоновыми кислотами**

Лиганд	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	Литература
Глицин	3,54	6,82	[5, 524, 774, 1040, 1233]
Саркозин	3,04	5,88	[774]
N,N'-Диметилглицин	2,90	5,71	[774]
Глицилглицин	2,72	5,00	[1233]
Аллилглицин	4,30	7,70	[876]
Аланин	3,64	7,21	[5, 690, 1040, 1233]
Фенилаланин	5,30	7,83	[5]
Серин	3,74	7,02	[5, 690]
Аспарагин	3,30	6,45	[5]
Гистидин	7,37	16,27	[1590, 1591]
Метионин	6,45	—	[5]
Анраниловая кислота	1,86	—	[1154]
Пиридин-2-карбоновая кислота	3,40	$\sqrt{5,90}$	[529, 1154]
6-Метилпиридин-2-карбоновая кислота	-0,12	-0,22	[529]
Хинолин-8-карбоновая кислота	2,13	$\sqrt{-}$	[1154]

вый $\text{AgA}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а пиридин-2,3,6-трикарбоновая кислота — неустойчивую зеленую соль. Устойчивость комплексов падает в ряду моно- > ди- > трикарбоновая кислота.

Аминокислоты типа комплексонов. При смешивании солей серебра с водными растворами этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4Y) и нитрилотриуксусной кислоты $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3(\text{H}_3\text{X})$ образуются осадки $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{Y}$ при pH 4,5—7, Ag_4Y и Ag_2HX — при pH ≥ 8 [751]. В водном растворе методом pH-метрического титрования были обнаружены [1032a] комплексы AgY^{3-} и Ag_2Y^{2-} (при pH 4,5—7,8). Константы диссоциации этих комплексов, происходящей в соответствии с уравнениями $\text{AgY}^{3-} = \text{Ag}^+ + \text{Y}^{4-}$ и $\text{Ag}_2\text{Y}^{2-} = \text{Ag}^+ + \text{AgY}^{3-}$, равны соответственно $5,3 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-4} . Для первого процесса приводится [1393] также константа $6 \cdot 10^{-8}$. Логарифмы констант устойчивости комплексов серебра с этиленгликоль-(бис-аминоэтиловый эфир)тетрауксусной кислотой имеют следующие значения: 6,88; 4,93 и 7,51 для процессов $\text{Ag}^+ + \text{L}^{4-} = \text{AgL}^{3-}$, $\text{Ag}^+ + \text{HL}^{3-} = \text{AgHL}^{2-}$ и $\text{AgL}^{3-} + \text{H}^+ = \text{AgHL}^{2-}$ соответственно, где L^{4-} — четырехзарядный анион кислоты [874].

Комплекс серебра с N-(2-пиридилметил)иминодиуксусной кислотой по своей устойчивости занимает промежуточное место между комплексами ряда металлов с этой же кислотой. Ряд устойчивости имеет следующий вид [1003]: $\text{Li}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Tl}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ag}^+ < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$.

N-(2-Пиридилметил)аминоуксусная кислота образует с серебром менее устойчивые соединения, чем N-(2-пиридилметил)иминоуксусная кислота.

Исследована устойчивость комплексов серебра и ряда других металлов с N-(2-фулфурил)иминодиуксусной кислотой(I) и N-(тетрагидропиранил-2-метил)иминодиуксусной кислотой(II) [1004]. Устойчивость комплексов металлов с (I) и (II) увеличивается в ряду: $Na^+ < Li^+ < Ba^{2+} < Mg^{2+} < Sr^{2+} < Tl^+ < Ag^+ < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Pb^{2+}$. Комплексы серебра с (I) менее устойчивы, чем с (II).

Комплексы с тиокарбоновыми кислотами

Серебро образует растворимые комплексные соединения с многими тиокарбоновыми кислотами. Состав и устойчивость этих соединений определены различными методами. Сводка полученных результатов приведена в табл. 14.

Таблица 14

Устойчивость комплексов серебра с тиокарбоновыми кислотами

Кислота (лиганд)	$lg \beta_1$	$lg \beta_2$	Литература
Меркаптояктарная	—	7,85	[1126, 1127, 1498]
Тиогликолевая	—	—	[683]
Тиодиуксусная	2,7	6,3	[1489a]
Этилтиоуксусная	4,1	7,2	[1489a]
Метиленбистиоуксусная	4,7	6,5	[1489a]
Тиодипропионовая	2,9	6,7	[1489a]
Этилендитиодиуксусная	6,5	10,4	[1489a]
Триметилендитиодиуксусная	5,7	8,1	[1489a]
Фенилтиоуксусная	—	7,27	[1489a]
γ, γ -Тиодимасляная	4,0	7,0	[1489a]
Тетраметилендитиодиуксусная	6,0	8,3	[1489a]
Бензилтиоуксусная	—	7,13	[1489a]
Пентаметилендитиоуксусная	6,3	9,9	[1489a]
Гексаметилендитиодиуксусная	6,0	8,6	[1489a]
β -(Бензилтио)пропионовая	—	7,34	[1489a]

Комплексы с нитрознафталами, оксихинолином и его производными

При взаимодействии 1-нитрозо-2-нафтаола с ионами серебра при pH 7,5 и больше образуется нерастворимый в воде нитрознафталат серебра; его растворимость составляет $3,2 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л [1625a]. В водно-диоксановых растворах образуются комплексы,

и которых соотношение компонентов равно 1 : 1. Логарифмы констант устойчивости комплексов серебра с 1-нитрозо-2-нафтолом к 2-нитрозо-1-нафтолом в 75 %-ном диоксане равны соответственно 7,74 и 7,74 [689].

При взаимодействии 2-оксихинолина, 4-метилоксихинолина и 5-оксиметил-8-хинолинола с солями серебра образуются трудно-растворимые в воде и в органических растворителях комплексы состава $\text{AgC}_9\text{H}_6\text{NO}$ и $\text{AgC}_9\text{H}_5\text{NOCH}_3$, в которых атом серебра координирован с атомами кислорода и азота. Термогравиметрическим методом найдено, что эти комплексы начинают терять в весе при 300°C [14, 1623].

Комплексы с тиомочевинной и ее производными

При добавлении раствора тиомочевинны к раствору AgNO_3 образуется осадок, который растворяется при молярном отношении компонентов, равном 3 : 1. Логарифм общей константы устойчивости комплексного иона $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ составляет 13,05 [885]. Другие данные об устойчивости этого комплекса приведены в работах [311, 502, 1013, 1316]. Известны также комплексные соединения серебра с производными тиомочевинны — метил-, диметил-, триметил-, этил- и диэтилтиомочевинной [148]. При эквимольном соотношении компонентов образуются нерастворимые соединения, при избытке лигандов — комплексы с максимальным числом лигандов, равным трем. Методом потенциометрического титрования в 80 %-ном водном диоксане найдено, что ионы серебра образуют с тиомочевинной, этилентиомочевинной и фенилтиомочевинной комплексы состава 1 : 3, логарифмы общих констант устойчивости которых равны соответственно 13,6; 11,5 и 9,5 [1049]. Тиомочевина и аллилтиомочевина реагируют с AgNO_3 в метанольных растворах, образуя малорастворимые соединения $2\text{AgNO}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $\text{AgNO}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ и $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$. При избытке лигандов образуются растворимые в метаноле комплексы [367].

Сопоставление устойчивости тиоацетамидных и тиомочевинных комплексов серебра показало [38], что первые менее устойчивы, чем вторые.

Тиоацетамид реагирует с солями серебра с образованием ряда нерастворимых комплексных солей [1323] состава $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)\text{NO}_3$, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)\text{HSO}_4$, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_2\text{NO}_3$, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_2\text{HSO}_4$ и $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_4\text{NO}_3$, произведения растворимости которых равны соответственно 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-5} и $3 \cdot 10^{-3}$. При избытке тиоацетамида образуются растворимые комплексные соединения. Ион $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)^+$ легко гидролизует, выделяя Ag_2S . Тиоацетамидные комплексы серебра исследованы также в работе [1543].

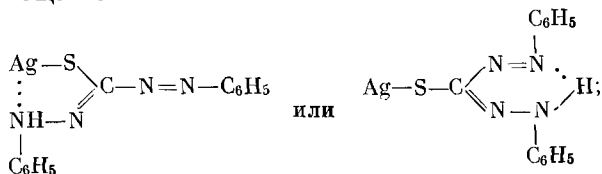
$\text{N,N}'$ -бис-(2-Оксиэтил)дитиооксамид (H_2X) взаимодействует с серебром, образуя комплексы состава $\text{Ag}_3\text{H}_5\text{X}_4$ и AgHX в обла-

сти рН от 2,5 до 3,5 и от 4 до 6 соответственно, а также неустойчивый комплекс Ag_2X [972]. Произведения растворимости первых двух комплексов равны $10^{-61,3}$ и $10^{-19,3}$.

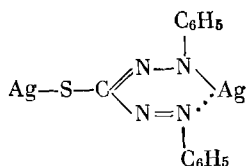
**Комплексы с дифенилтиокарбазоном (дитизоном)
и его производными**

Серебро образует с дитизоном однозамещенный и двузамещенный дитизонаты, структурные формулы которых можно изобразить следующим образом:

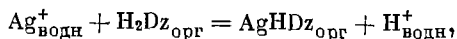
однозамещенный



двузамещенный



Однозамещенный дитизонат серебра имеет большее значение, чем двузамещенный. Он образуется при экстракции из водного раствора солей серебра от рН 7 до 4 *M* серной кислоты раствором дитизона в четыреххлористом углероде в виде соединения золотисто-желтого цвета; его растворимость в четыреххлористом углероде составляет $2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. В нейтральной или щелочной среде образуется фиолетово-красный двузамещенный дитизонат серебра, который практически не растворяется ни в воде, ни в четыреххлористом углероде, ни в других органических растворителях. Константа экстракции однозамещенного дитизоната серебра, которая происходит в соответствии с уравнением



где H_2Dz — дитизон, равна $1,5 \cdot 10^7$ и $1,0 \cdot 10^6$ соответственно при использовании четыреххлористого углерода и хлороформа.

Однозамещенный дитизонат серебра в четыреххлористом углероде имеет два максимума поглощения при 462 и 273 *нм* с молярными коэффициентами погашения, равными $30,5 \cdot 10^3$ и $17,0 \cdot 10^3$ [1084].

o-Дихлордитизон реагирует с серебром с образованием соединения, для которого характерен батохромный сдвиг максимума поглощения по сравнению с дитизонатом серебра. Значение рН

оптимальной экстракции равно 2—3, максимум поглощения расположен при 470 $\mu\text{м}$ и молярный коэффициент погашения равен $38,7 \cdot 10^3$ [1371].

Ди(β -нафтил)тиокарбазон образует с серебром в интервале рН 0—6 однозамещенное соединение с молярным коэффициентом погашения $5,0 \cdot 10^4$ при длине волны 500 $\mu\text{м}$; максимум поглощения находится при длине волны 474 $\mu\text{м}$ [807, 1549]. Аналогично реагирует ди(α -нафтил)тиокарбазон (максимум поглощения при 460 $\mu\text{м}$) и ди(o -дифенил)тиокарбазон (максимум поглощения при 456 $\mu\text{м}$) [308].

Ди(o -метил)тиокарбазон более слабая кислота, чем дитизон. Он реагирует с серебром с образованием соединения, поглощающего при 476 $\mu\text{м}$; количественное извлечение серебра происходит при рН 1.

Ди(n -дифенил)тиокарбазон и ди(o -бромфенил)тиокарбазон образуют аналогичные комплексы, которые экстрагируются хлороформом или четыреххлористым углеродом и могут быть применены для определения серебра.

Комплексы с другими органическими реагентами, содержащими серу и азот

8-Меркаптохинолин (тиоксин) реагирует с элементами группы сероводорода, в том числе и с серебром, выделяя осадки соответствующих тиоксинатов.

8-Меркаптохинолилат серебра, в отличие от большинства других меркаптохинолилатов этой же группы, практически не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях, за исключением пиридина и хинолина. 8-Меркаптометилхинолилат серебра значительно менее устойчив и менее интенсивно окрашен, чем 8-меркаптохинолилат серебра [31].

Хинолин-8-селенол (селенооксин) осаждает серебро в виде окрашенного в оранжевый цвет соединения [1457], которое можно экстрагировать при рН 0—10.

Хиноксалин-2,3-дитиол осаждает малорастворимые соединения серебра, состав которых зависит от рН раствора [18].

Димеркаптотиопирон и его производные, содержащие различные заместители (метил-, фенил-, карбоксил-, метилфенил-, диметил- и дипропил-), образуют с ионами серебра малорастворимые соединения, произведения растворимости которых колеблются от 10^{-18} до 10^{-20} [16].

Тиосемикарбазид координируется ионами серебра через атом серы, образуя комплексный катион, логарифм константы устойчивости которого равен 12,7 [403].

Глиоксальдитиосемикарбазон образует с серебром растворимое комплексное соединение с максимумом поглощения при 335 $\mu\text{м}$, который сохраняет постоянное значение в интервале рН 1,9—7,0. Кислотная диссоциация реагента характеризуется pK_1 и pK_2 ,

равными соответственно 9,3 и 10,2. Соотношение серебра и реактива в комплексе равно 1 : 1, его константа устойчивости составляет 23,6. Молярный коэффициент погашения комплекса равен $4,3 \cdot 10^4$ [668].

Комплексы с β -дикетонами

Серебро образует со многими β -дикетонами соединения, растворимые в 75%-ном растворе диоксана. Константы устойчивости этих соединений приведены в табл. 15 [373].

Таблица 15

Устойчивость β -дикетонатов серебра в водно-диоксановой среде (75 объемн. % диоксана) при 30° С

Лиганд	pK реагента	lg K ₁ комплекса
Ацетилацетон	12,65	9,72
2-Фууроилацетон	12,10	7,61
2-Ацетилциклогептанон	14,10	6,67
2-Ацетилциклогексанон	13,80	6,52
Дибензоилметан	13,75	6,07
2-Фуроилбензоилметан	13,00	5,74
ω -Фенилацетилацетон	12,60	5,44
Бензоилацетон	12,85	5,43
Тиодибензоилметан	12,35	5,39
2-Теноилацетон	12,25	5,19
2-Ацетилдипентанон	11,60	4,22

Комплексы с органическими реагентами, содержащими фосфор и мышьяк

Диэтилтиофосфорная кислота образует с серебром устойчивый комплекс AgA_3^{2-} , lg β_3 которого равен 10,81. Предполагается, что координация диэтилтиофосфата происходит через атом серы [404]. Исследовано также взаимодействие ионов серебра с диэтилдитиофосфатом [478].

Третичные органические фосфины проявляют к иону серебра гораздо большее сродство, чем другие монодентатные лиганды. Ион серебра может координировать не больше трех молекул фосфина. В зависимости от условий могут образоваться также комплексы с соотношением серебра к $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, равным 2 : 1 и 1 : 1 [516].

Трифениларсин образует с ионами серебра в водно-метанольных растворах комплекс с соотношением компонентов 1 : 1, логарифм константы устойчивости которого в 55,5%-ном метаноле равен 5,81 [1294].

Устойчивость комплексов серебра с органическими лигандами, содержащими фосфор, мышьяк и азот [1325]

Лиганд	Среда	pK реагента	lg β ₁ комплекса
P-2-Карбоксиэтилдифенилфосфин	20%-ный диоксан	5,03	3,80
As-2-Карбоксиэтилдифениларсин	То же	5,12	3,87
N,N'-Ди(карбоксиметил)фениларсин	Вода	2,40; 4,96	1,00
As,As'-Ди(карбоксиметил)фениларсин	»	3,60; 5,03	5,37
As,As'-Ди(2-карбоксиэтил)- <i>n</i> -хлорфениларсин	»	4,14; 5,08	5,00
N, N'-Ди(карбоксиметил)циклогексиламин	»	2,15; 10,81	4,94

В табл. 16 приведены данные об устойчивости комплексов серебра с некоторыми органическими лигандами, содержащими фосфор, мышьяк и азот.

Ионы серебра с *o*-фениленбисдиметиларсином (R) образуют комплексы $[AgR_2][AgX_2]$, где X = Cl, Br, J или NO₂, а также $[AgR_2]Y$, где Y = NO₃ или ClO₄ [1133].

Комплексы с аминами

Серебро образует комплексные соединения со многими аминами алифатического, алициклического, ароматического и гетероциклического ряда. В табл. 17 приведены данные об устойчивости комплексов серебра с алифатическими аминами.

Сведения об устойчивости комплексов серебра с ароматическими аминами содержатся в табл. 18.

Известно много комплексов серебра с гетероциклическими аминами в водных растворах и в смешанных и неводных органических растворителях. Гетероциклические амины, содержащие аминогруппу в боковой цепи, координируются серебром, аналогично аминам с атомом азота в гетероцикле (пиридин и др.) посредством азота; так, для фурфуриламина и 2-теноиламина не было установлено координационной связи серебра с атомами кислорода или серы гетероцикла [912]. Для аминов с двумя гетероциклическими атомами азота координация идет, как правило, через пиридиновый азот; это имеет место, например, в случае имидазола или *N*-метилимидазола [567].

Устойчивость комплексов серебра с гетероциклическими аминами возрастает при переходе от воды к водно-неводным или неводным растворителям, причем нередко существует линейная зависимость между концентрацией органического растворителя

Устойчивость комплексов серебра с алифатическими аминами

Лиганд	lg β_1	lg β_2	Литература
Метиламин	3,15	6,68	[609, 656, 1341, 1460]
Этиламин	—	7,32	[656, 885, 1463]
Пропиламин	—	7,68	[1555]
Изопропиламин (в ацетоне)	—	10,52	[1205]
<i>n</i> -Бутиламин	3,42	7,48	[609]
<i>n</i> -Бутиламин (в ацетоне)	—	10,76	[1205]
Изобутиламин	3,38	7,24	[661]
Изобутиламин (в ацетоне)	—	9,68	[1205]
Этаноламин	3,29	6,82	[611, 774]
	—	6,91	[527]
	—	6,56*4	[740]
Этаноламин (в спирте)	—	6,78	[241, 540]
Пропиленамин	1,30	—	[961]
Три(оксиметил)аминометан	3,03	6,70	[573, 644]
2-Оксихпропиламин	3,23	6,78	[525]
Аллиламин	—	7,17	[1555]
Этилендиамин	5,0	7,84	[432, 610, 657, 740, 1026, 1447, 1512]
Триметилендиамин	5,85	2,55*1	[1449]
Тетраметилендиамин	5,9	3,1*1	[1449]
Пентаметилендиамин	5,95	3,0*1	[1449]
1,3-Диамино-2-аминометилпропан	8,70	—	[530]
1,2,3-Триаминопропан	5,65	—	[1359]
Диэтилентриамин	6,1	—	[1359]
Триэтилететрамин	7,7	—	[1446]
Диметиламин	—	5,37	[656, 885, 1026, 1316, 1341]
Диэтиламин	—	6,38	[885, 1341]
Диэтаноламин	2,69	5,48; 5,80	[527, 609, 611]
Диоксихпропиламин	2,90	5,71	[525]
Диизобутиламин (в ацетоне)	—	8,83	[1205]
Диаллиламин (в ацетоне)	—	8,96	[1205]
Этиленмин	2,40	5,40	[1009]
Триметиламин	—	3,11	[656]
Триэтиламин	2,60	4,70	[609, 656, 1316]
Триэтаноламин	2,30	3,64	[241, 609, 611]
Триэтаноламин (в спирте)	—	5,28	[540]
Триоксихпропиламин	2,27	4,27	[525]
Три-2-оксихэтиламин	—	4,24	[527]
N,N-Диметил-2-оксихэтиламин	—	3,83	[526]

Таблица 17 (окончание)

Лиганд	lg β_1	lg β_2	Литература
N,N-Диэтил-2-оксиэтиламин	—	4,62	[526]
N,N-Дизопропил-2-оксиэтиламин	—	3,84	[526]
Три(оксиметил)метиламин	3,23	6,76	[775]
N,N,N',N'-Тетра-(2-гидрокси-пропил)этилендиамин	4,38	—	[1046]
Тетраметилендиамин	3,3	5,93	[976]
2,2',2''-Триаминотриэтиламин	3,3 *2	—	[1359]
	5,6 *2	—	
	2,4 *2	—	
	7,8	—	
Этилендибисуанидин	52 *3	—	[1459]
Ацетонитрил	0,7	0,8	[503, 1177, 1316]
Сукциннитрил	1,0	—	[1316]
Нитрил масляной кислоты	—	0,94	[1316]

*1 Для реакции $Ag^+ + HL^+ = AgHL^{2+}$.

*2 Для реакции $Ag^+ + H_2L^{2+} = AgH_2L^{3+}$, $Ag^+ + HL^+ = AgHL^{2+}$ и $2Ag^+ + L = Ag_2L^{2+}$ соответственно.

*3 Для Ag^{3+} .

*4 Для lg β_3 .

в воде и устойчивостью комплексов. Это было показано, например, для комплексов серебра с пиперидином в водно-метанольных растворах [1341]; в других случаях такая линейная зависимость не наблюдается, например, для пиперидиновых комплексов серебра в водно-ацетоновых и водно-метанольных растворах [1340, 1342].

Многие комплексные соединения плохо растворимы в воде, их образование и свойства зависят от структуры амина. Так, труднее всего образуются комплексы с гетероциклическими аминами, содержащими различные заместители в соседнем положении с атомом азота. Кристаллические соединения с 2,4-диметилпиперидином, 2,4-диметилхинолином и лигандами с OH-группами или галогенами в α -положении не удалось получить. Другие гетероциклические амины, такие как пиридин, 2-пиколин, 2,6-диметилпиридин, изохинолин, 2,2-дипиридил, 2,2-дихинолин, 1,10-фенантролин, образуют при добавлении их спиртовых растворов к водным растворам нитрата серебра трудно растворимые в воде соединения. Эти комплексы хорошо растворимы в спирте и ацетонитриле, устойчивы на воздухе, негигроскопичны и, как правило, плавятся без разложения. В преобладающем большинстве случаев серебро координирует две молекулы гетероциклического амина, однако

**Устойчивость комплексов серебра с ароматическими аминами
в спиртовых растворах**

Лиганд	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	Литература
Анилин	—	3,07	3,53	[539]
Анилин *1	1,44	3,47	—	[657, 910, 1111, 1316]
o-Нитроанилин	—	1,9	—	[541, 884]
m-Нитроанилин	—	1,7	—	[884]
p-Нитроанилин	—	1,7	—	[884]
o-Хлоранилин	—	2,50	—	[884]
m-Хлоранилин	—	2,55	—	[884]
p-Хлоранилин	—	2,50	—	[884]
o-Броманилин	—	2,8	—	[884]
m-Броманилин	—	2,8	—	[884]
p-Броманилин	—	2,75	—	[884]
Бензиламин *1	3,29	7,16	—	[661, 912, 1111]
o-Толуидин	2,64	3,25	3,48	[539, 884, 910, 1111, 1316, 1512]
m-Толуидин	2,35	3,63	3,98	[539, 884, 910, 1512]
p-Толуидин	—	3,86	4,22	[539, 884, 910]
2,4-Ксилидин	2,49	3,71	3,99	[539, 1512]
p-Изопропиламин	—	3,69	—	[1111]
β -Нафтиламин	—	3,24	—	[1111]
α -Нафтиламин	2,20	2,76	—	[539]
Метиланилин	1,38	1,74	—	[540, 910]
Этиланилин	1,95	2,95	—	[540]
Дифенилгуанидин *2	—	10,34	—	[1205]
Диметиланилин	0,98	—	—	[540]
Диптиланилин	1,28	—	—	[540]
Диметилтолуидин *1	1,01	—	—	[540]

*1 Водный раствор.

*2 Ацетоновый раствор.

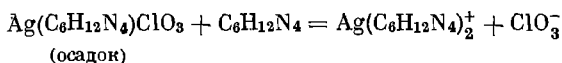
известны также соединения с тремя лигандами, например комплекс серебра с 3-пиколином и др. Комплексы серебра с 4,8-диметилхинолином и 4,4-дипиридиллом содержат, наоборот, только одну координированную молекулу амина. Значения констант устойчивости комплексов серебра с аминами одинакового структурного типа в одном и том же растворителе линейно возрастают с величиной показателя константы диссоциации лиганда.

Величина pK комплекса, как правило, связана с логарифмом диэлектрической постоянной растворителя обратной линейной зависимостью [1319].

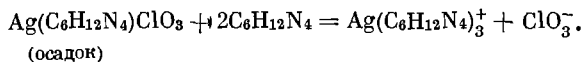
Синтезировано много координационных соединений серебра с различными аминами: с пиридином $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{Py}$ и $\text{AgClO}_4 \cdot 2\text{Py}$

[1321], с α -пиколином [724], с 2,9-диметил-1,10-фенантролином [948], с 6-хлор-2-метокси-9-тиолакридином [906], уротропином [102, 238], пикролоновой кислотой [1031]. Комплексы серебра с α -пиколином представляют бесцветные призматические или белые игольчатые кристаллы и имеют состав $\text{AgCN} \cdot \text{Pic}$, $\text{AgSCN} \cdot \text{Pic}$, $\text{AgNCO} \cdot \text{Pic}$ и $2\text{AgNCO} \cdot 3\text{Pic}$ [724]. При смешивании водных растворов AgNO_3 и KClO_4 с ацетоновым раствором 2,9-диметил-1,10-фенантролина (L) получается соединение $(\text{AgL}_2)\text{ClO}_4$; известны также соединения AgXL , где L = Cl, Br или J. Это белые вещества, нерастворимые в обычных органических растворителях, кроме горячего пиридина. Синтезированы комплексы AgFL и $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Инфракрасные спектры показывают, что связь атома серебра с группой NO_3^- в соединении AgNO_3L ковалентная, а в соединениях $(\text{AgL}_2)\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{AgLPy})\text{ClO}_4$ — ионная [948].

В системах AgClO_3 — уротропин — вода и AgClO_3 — уротропин — метиловый спирт образуются малорастворимые комплексные соединения с отношением $\text{AgNO}_3 : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, равным 2 : 1 и 1 : 1. Растворимость $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)\text{ClO}_3$ при избытке уротропина повышается вследствие протекания реакций

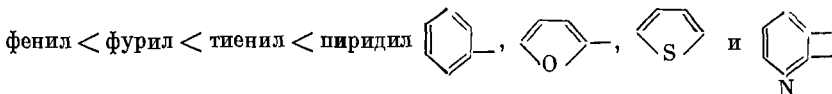


и



С нитратом серебра уротропин образует аналогичные соединения [102, 238].

Соединения серебра с шиффовыми основаниями типа $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-\text{R}$ (L) имеют состав AgL^+ и AgL_2^+ . Их устойчивость зависит от природы органического радикала и увеличивается соответственно в ряду [448]:



Известны [365, 366] тройные комплексные соединения, образующиеся при взаимодействии фенантролиновых или дипиридинальных комплексов серебра $\text{Ag}(\text{Phen})_2\text{R}$ с кислотными красителями. С красителем бенгальским розовым образуется в водном растворе ассоциат состава $\text{Ag}(\text{Phen})_2\text{R}$, который можно использовать для определения микроколичеств серебра. С галлином ИРЕА — 2-оксис-3-хлор-5-нитробензол-(1-азо-2)-1-окси-8-аминонафталин-3,6-дисульфокислотой катионные комплексы серебра с названными гетероциклическими аминами образуют в интервале pH 6—9 окрашенные соединения с максимумом поглощения при 630—640 нм и молярным отношением компонентов, равным 2 : 6 : 1.

Устойчивость комплексов серебра с гетероциклическими аминами

Лиганд	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	Литература
Фурфуриламин	2,64	5,98	[912]
2-Тионилметиламин	2,87	6,51	[912]
Гистамин	—	9,46	[964]
Пиперидин (в ацетоне)	—	10,97	[1205, 1342]
Пиперидин	3,16	6,61	[609, 661, 1111, 1340, 1341]
Морфолин (в ацетоне)	—	9,17	[1205]
Сукцинимид	4,45	9,54	[693]
Пиперазин	3,4	—	[1449]
Гидантоин	4,29	9,20	[693]
1-Метилгидантоин	4,37	9,34	[693]
5-Метилгидантоин	4,34	9,27	[693]
Имидазол	3,05	6,13	[567, 775]
N-Метилимидазол	3,0	6,89	[567]
Роданин	5,47	9,68	[1270]
Бензилиденроданин	8,35	15,85	[1270]
n-Диметиламинобензилиденроданин	9,15	17,56	[1270]
n-Метоксibenзилиденроданин	8,8	—	[1270]
Циннамилденроданин	9,08	—	[1270]
Фуриленденроданин	7,19	—	[1270]
Диэтиламинобензилиденроданин	($\text{IP-8}\cdot 10^{-19}$)	—	[1421, 1422]
Пиридин	2,00	4,11	[270, 609, 657, 661, 1319, 1321, 1344, 1555, 1605]
Пиридин (в 50%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	—	3,88	[269, 1111, 1343]
Пиридин (в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	4,68	—	[1319]
Пиридин (в CH_3CN)	4,65	—	[1319]
3-Метилпиридин	2,00	4,35	[724, 1247]
4-Метилпиридин	2,03	4,39	[1247]
3-Метоксипиридин	1,58	3,67	[1247]
4-Метоксипиридин	2,28	4,39	[1247]
2,4-Диметилпиридин	2,47	5,18	[661]
2,4,6-Триметилпиридин	—	4,75	[1111]
Никетамид	1,64	3,09	[1417]
Пиразин	1,51	1,55	[1433, 1583]
2,2'-Дипиридил	3,70	7,22	[682, 694, 1319, 1455]
Хинолин (в 50%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	—	3,67	[1111, 1319]
Изохинолин (в CH_3CN)	—	5,27	[1319]
1,10-Фенантролин	5,02	12,07	[769, 1319]
Акридин (в 59%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	—	4,41	[886]
1-(Триазолилазо)-2-нафтол	8,67	—	[1269]

Роданин и его производные — бензилиденроданин, *n*-диметиламинобензилиденроданин, *n*-метоксибензилиденроданин, циннамилиденроданин и фурилиденроданин — образуют с ионами серебра комплексные соединения, в которых серебро замещает водород аминной группы гетероцикла [1270]. Произведение растворимости диэтиламинобензилиденроданата серебра в 20%-ном этаноле было найдено равным $8 \cdot 10^{-19}$ [1421, 1422].

Комплексообразование с гетероциклическими аминами стабилизирует высшие степени окисления серебра. Синтезированы комплексы двухвалентного серебра состава $AgL_4S_2O_8$, где L — пиридин, 3-метилпиридин или 4-метилпиридин [1617], а также комплекс с 2,2'-дипиридилем [557] $Ag(C_{10}H_8N_2)_2(ClO_4)_2$ и с 1,10-фенантролином [1454]. Известен также *бис*-бигуанидный комплекс трехвалентного серебра [551].

Устойчивость комплексов серебра с гетероциклическими аминами характеризуется данными табл. 19

Устойчивость различных комплексов $lg K_{уст}$ серебра с алкалоидом хинной коры характеризуется следующими данными [875]:

	AgHL	AgL	Ag ₂ L	Ag ₃ L ₂	Ag ₄ L ₃
Цинхонин	2,02	3,13	3,86	10,20	11,70
Хинолин	2,00	3,13	3,80	10,56	11,95
Хинин	1,98	3,10	4,46	10,94	12,45
Цинхонидин	2,04	3,10	4,20	10,66	12,28

Из третичных аминов с ионами серебра образует комплексы коразол (пентаметилентетразол) и его производные — 8-*трет*-бутилкоразол, 8-фторбутилкоразол, 7-метил-9-изопропилкоразол, 7-метил-10-изопропилкоразол и 1-циклогексил-5-метилкоразол. В растворах образуются малоустойчивые комплексы, для которых на основании состава малорастворимого соединения AgR_2NO_3 и способности ионов серебра проявлять координационное число два принята формула AgL_2^+ , где L — лиганд. Для этих комплексов значения $lg \beta_1$ равны соответственно 2,14; 2,14; 2,18; 2,18; 2,22 и 2,26 [1347].

Комплексы с другими органическими лигандами

бис-(Диметилтиокарбамил)дисульфид реагирует с ионами серебра с образованием комплекса, в котором молярное отношение серебра к лиганду равно 2 : 1. Этот комплекс выделен в твердом виде. На основании идентичности спектров поглощения и физических и химических свойств комплекса с диэтилдтиокарбаминатом серебра сделан вывод, что в процессе взаимодействия с ионами серебра одна молекула реагента распадается на две молекулы диметилдтиокарбамината, который затем реагирует с серебром с образованием его диметилдтиокарбамината [1128].

Серебро реагирует с некоторыми сульфопроизводными ароматических аминов — с *n*-аминобензолсульфокислотой, *n*-диметиламинобензолсульфокислотой и *m*-аминобензолсульфокислотой. Ступенчатые константы устойчивости этих комплексов соответственно равны: 13,7 и 9; 5,7, 4,4 и 2,5; 17,0, 8,0, 1,5 и 1,3 [517].

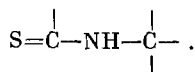
Аналогичные комплексы образует серебро с сульфопроизводными соединений, содержащих вместо азота фосфор или мышьяк: с *m*-(C₆H₅)₂PC₆H₄SO₃⁻ и *m*-AsC₆H₄SO₃⁻. Эти комплексы характеризуются ступенчатыми константами устойчивости, равными соответственно 1,4·10⁸; 0,9·10⁶ и 2,5·10⁵; 2,3·10⁵. Сродство ионов серебра к фосфину значительно больше, чем к аминам [517].

Глава III

КАЧЕСТВЕННОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ СЕРЕБРА

Серебро может быть обнаружено качественно посредством неорганических или органических реагентов. Наибольшее значение имеют те реакции серебра с органическими реагентами, которые сопровождаются образованием окрашенных осадков или растворимых окрашенных комплексных соединений.

Среди органических реагентов самое важное значение имеют соединения, содержащие в своем составе азот и серу. Как правило, при взаимодействии таких реагентов с ионами серебра происходит замещение водорода иминной группы реагента серебром и одновременно связывание последнего координационной связью с атомом серы. К реактивам этого класса принадлежат прежде всего роданин и его многочисленные производные, из которых наилучшие результаты получены с *n*-диметиламинобензилиденроданином. На этом основании был сделан вывод о том, что функционально-аналитической группировкой на ионы серебра является следующее сочетание атомов:



Из других реактивов этого же класса могут быть названы дифенилтиокарбазон (дитизон), тиомочевина и ее производные, производные дитиокарбаминовой кислоты, тиосемикарбазиды, аминокбензтиазол и т. д.

Многие азотсодержащие органические соединения, не имеющие в своем составе атомов серы, также реагируют аналогичным образом. К их числу относятся, например, некоторые оксимы: изатин-β-оксим, производные пиразолона, бензимидазол, производные гуанидина и т. д.

Предложено много реакций обнаружения серебра, основанных на восстановлении его ионов до металлического состояния различными органическими реагентами. С этой целью можно применять моно- и полисахариды, целлюлозу, альдегиды, ароматические амины, танин, галловую кислоту и другие восстановители.

Некоторые органические реагенты образуют с ионами серебра люминесцирующие комплексные соединения; в других случаях

серебро тушит люминесценцию. Эти эффекты использованы для качественного обнаружения серебра.

Ряд высокочувствительных реакций основан на каталитическом действии ионов серебра. Так, разложение $K_4[Fe(CN)_6]$ сильно ускоряется под влиянием ионов серебра. Серебро катализирует восстановление солей марганца(III) и церия(IV), что использовано для его качественного обнаружения.

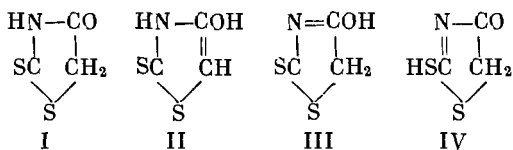
Известно много микрокристаллоскопических реакций обнаружения серебра. Кристаллы характерной формы образуют, например, хлорид серебра, иодат серебра, комплекс азотнокислого серебра с уротропином, некоторые соединения серебра с органическими реагентами.

Открытие умеренных количеств серебра можно осуществить путем получения окрашенных солей серебра с анионами неорганических кислот, для чего чаще всего используется образование хромата или бихромата серебра.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Реагенты, содержащие азот и серу

Роданин, *n*-диметиламинобензильденроданин и другие производные роданина. Роданин реагирует с ионами серебра в кислом растворе с образованием желтоватого осадка роданата серебра. При этом происходит замещение ионами серебра водорода иминогруппы. Роданин может существовать в виде нескольких таутомерных форм:



Производные роданина, в которых атомы водорода при втором углеродном атоме или атомы серы в пятом положении замещены различными радикалами, также способны реагировать с солями серебра с аналогичным эффектом реакции. Отсюда был сделан вывод (Файгль), что роданин реагирует с серебром в таутомерной форме I. Предполагается, что сера тиокарбонильной группы связана с серебром координационной связью, причем образуется замкнутая четырехчленная группировка. По другим данным, при реакции образуется линейный полимеризованный комплекс, в котором серебро, замещающее водород иминной группы, связано координационной связью с атомом серы другой молекулы роданина, где водород иминогруппы также замещен атомами серебра.

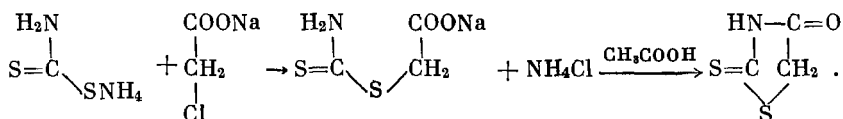
Ряд авторов считают [193, 810], что сочетание атомов $\text{S}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}-$

представляет функционально-аналитическую группировку на ионы серебра, так как многие органические соединения, содержащие эту группировку, также дают с серебром аналогичные реакции. Однако соединения с названной группировкой атомов реагируют и со многими другими элементами, например с ионами ртути, меди, свинца, висмута, с платиновыми металлами и др.

Качественное обнаружение серебра с роданином может быть проведено следующим образом [855, 967, 1554].

К 3—4 мл нейтрального испытуемого раствора прибавляют 2—3 капли 9%-ного раствора HNO_3 и избыток горячего насыщенного раствора роданина. Образуется желтовато-белый кристаллический осадок роданината серебра. При этой реакции можно обнаружить 65 мкг серебра при разбавлении 1 : 77 000.

Значительно лучшим реактивом на серебро является *n*-диметиламинобензилиденроданин. По Файглю, синтез реактива можно произвести следующим образом. Сначала синтезируют роданин. Хлоруксусную кислоту растворяют в возможно малом количестве воды, нейтрализуют содой и прибавляют эквивалентное количество твердого дитиокарбамината аммония; при этом смесь разогревается и становится светлой. Спустя 2 часа фильтруют и подкисляют уксусной кислотой; через день выпадают светло-желтые кристаллы роданина с почти количественным выходом и температурой плавления 168—170° С. Взаимодействие происходит по следующему уравнению:



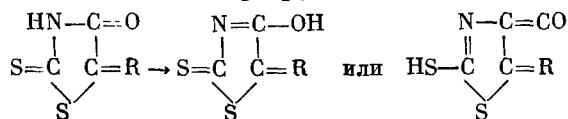
Для получения *n*-диметиламинобензилиденроданина растворяют эквимолекулярные количества роданина и *n*-диметиламинобензальдегида в ледяной уксусной кислоте и нагревают 1 час с обратным холодильником.

Продукт конденсации кристаллизуют непосредственно, либо его осаждают водой или спиртом, после чего его можно перекристаллизовать из кипящего спирта.

Для обнаружения серебра применяют ацетоновый раствор реагента. По данным [1301], чувствительность реакции увеличивается, если проводить реакцию в среде диметилформаида. Интенсивность окраски увеличивается также при добавлении амилового спирта [777].

Реакция ионов серебра с *n*-диметиламинобензилиденроданином происходит в слабокислом растворе. В щелочной среде специфичность реакции значительно меньше, так как в этих условиях

происходит таутомерная перегруппировка



с образованием OH^- или HS^- -групп, которые реагируют почти со всеми тяжелыми металлами с образованием осадков.

Комплекс серебра с реагентом, образующийся в кислой среде, окрашен в красно-фиолетовый цвет в отличие от самого реактива, окрашенного в желто-бурый цвет. Реакция в отсутствие посторонних катионов выполняется следующим образом.

Фильтровальную бумагу пропитывают насыщенным раствором реактива в ацетоне и на высушенную бумагу наносят каплю слабокислого испытуемого раствора. В зависимости от количества серебра образуется красно-фиолетовый осадок или возникает красно-фиолетовая окраска, хорошо заметная также при малых количествах серебра, несмотря на желто-бурюю окраску самого реактива. Открываемый минимум составляет 0,02 мг серебра, предельное разбавление — 1 : 2 500 000.

Чувствительность реакции практически не уменьшается в присутствии ионов элементов Cd, Sb, Sn, Mo, W, Fe, Cr, U, Ce, Zn, Th, Ti, Mn, Co, Ni, щелочных и щелочноземельных металлов при предельном отношении 1000 : 1. Ионы элементов Hg, Cu, Pb, Bi, Au, Rh, Pd, Os и Pt реагируют аналогичным образом, и поэтому их необходимо отделить или замаскировать. Ртуть можно замаскировать раствором цианида калия. Золото, платина и палладий также маскируются KCN [738, 842, 855, 860, 968, 982, 1024, 1002].

Открытие серебра в присутствии ионов ртути может быть произведено следующим образом. Смешивают на капельной пластинке каплю испытуемого раствора с одной каплей 5%-ного раствора цианида калия. При этом образуется $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Затем прибавляют каплю раствора реактива и каплю 2 N раствора HNO_3 . Образуется окрашенный в красно-фиолетовый цвет комплекс серебра с *n*-диметиламинобензилиденроданином. Комплекс ртути не вступает во взаимодействие с реактивом. Можно также связать ртуть в хлоридный комплекс. С этой целью осаждают одну каплю испытуемого раствора раствором реагента и затем прибавляют несколько капель раствора разбавленной соляной кислоты или хлорида аммония. Органическое соединение ртути растворяется с образованием HgCl_2 , осадок же серебра остается без изменения.

Серебро можно обнаружить *n*-диметиламинобензилиденроданином также в том случае, если оно находится в виде AgCl , AgSCN , AgBr или AgI . Насыщенные растворы этих соединений образуют с реактивом через некоторое время мелкий красный кристаллический осадок [811]. Серебро легко обнаруживается также в присутствии висмута.

Для открытия серебра в карбонате висмута 0,02 г этой соли растворяют в 2 мл 10%-ного раствора HCl и затем прибавляют 2 мл 0,3%-ного раствора реагента и немного воды до появления мути BiOCl. В отсутствие серебра осадок BiOCl адсорбирует реагент и окрашивается в оранжево-желтый цвет; в присутствии же серебра цвет осадка красный или фиолетовый [1382].

Известно [351, 409, 1525] много производных *n*-диметиламинобензилиденроданина или родственных ему соединений, предложенных в качестве чувствительных реагентов на серебро. Так, *n*-диметиламинобензилиден-2-тиогидантоин [810] образует с ионами серебра в кислой среде красно-оранжевый осадок. *n*-Диметиламинобензилидентхиобарбитуровая кислота [1315] и некоторые ее производные, растворенные в ацетоне или в уксусной кислоте, также являются чувствительными реагентами на серебро, образуя с ним соединения красно-фиолетового цвета. Открытие серебра проводится из слабокислого азотнокислого раствора, чувствительность реакции составляет при выполнении капельным методом 0,02 мкг, предельное разбавление — $5 \cdot 10^6$. Обнаружению серебра этой реакцией мешают Hg, Pb, Au, Pd, Pt, Ru и Os. Влияние ртути можно устранить прибавлением цианида калия.

Дифенилтиокарбазон (дитизон). Применяют раствор реактива в четыреххлористом углероде (или хлороформе). С ионами серебра дитизон образует в слабокислых или кислых растворах однозамещенную соль золотисто-желтого цвета, в щелочных растворах — двузамещенный дитизонат Ag_2Dz фиолетово-красного цвета.

Дитизон легко окисляется, образуя дифенилтиокарбодиазон, который может присутствовать в неочищенном реактиве. Перед употреблением реактив необходимо очистить.

0,5 г дитизона растворяют в 50 мл хлороформа или CCl_4 и раствор встряхивают в делительной воронке с четырьмя порциями (по 50—75 мл) раствора гидроксида аммония (1 : 100). Водные экстракты объединяют, фильтруют для удаления $CHCl_3$ и подкисляют раствором соляной кислоты. Осажденный дитизон экстрагируют несколькими порциями хлороформа, экстракты промывают несколько раз водой и испаряют хлороформ на водяной бане при 50° С. Сухой препарат необходимо сохранять в темноте.

Для обнаружения серебра готовят раствор 1—2 мг дитизона в 100 мл CCl_4 . Раствор реактива окрашен в зеленый цвет.

При взбалтывании водного раствора, содержащего серебро, с раствором дитизона в CCl_4 экстрагируется дитизонат серебра $AgHDz$ золотисто-желтого цвета, и окраска водного слоя изменяется из зеленой в желтую. Эта реакция происходит в интервале от рН 7 до 4 *M* серной кислоты. В нейтральной и щелочной средах образуется фиолетово-красный двузамещенный дитизонат серебра, практически нерастворимый ни в воде, ни в четыреххлористом углероде, ни в других органических растворителях [701, 864, 865, 867, 1430].

Реакцией с дитизином можно обнаружить 0,1 *мкг* серебра. При проведении реакции в сильноокислых растворах мешают обнаружению серебра только большие количества меди, палладий, золото и ртуть. При pH 4 и в присутствии ионов CN⁻ открытию серебра мешает только ртуть [867]. Образование двузамещенного дитизоната фиолетового цвета возможно в щелочном растворе в присутствии солей цинка, свинца и сурьмы, если названные элементы замаскировать прибавлением сегнетовой соли. Этой реакцией можно открыть 0,5 *мкг* серебра в 0,05 *мл* в присутствии 4570-кратного количества свинца, 1000-кратного количества цинка и 900-кратного количества сурьмы.

Дифенилтиокарбазид также можно применять для открытия серебра. При добавлении нескольких капель 5%-ного спиртового раствора реагента к разбавленному нейтральному раствору соли серебра образуется красно-коричневый осадок, в слабощелочной среде — темно-синий, а в аммиачной среде — темно-красный осадок [1310].

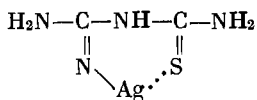
2-Тио-5-кето-4-карбэтокси-1,3-дигидропиримидин. Раствор реагента (0,03%-ный) в ацетоне дает с ионами серебра соединение пурпурного цвета.

Для обнаружения серебра к 10 *мл* исследуемого раствора прибавляют 1 каплю 4 *N* раствора азотной кислоты и 2 капли 0,03%-ного ацетонового раствора реагента. При концентрации серебра 1 : 5 000 000 появляется розовое окрашивание, специфичное только для серебра.

В нейтральных растворах окрашенные соединения образуют также ионы кадмия, алюминия, меди, железа и свинца [1468, 1649].

Фенилтиомочевина и гуанидилтиомочевина. При прибавлении 5 капель 2%-ного спиртового раствора фенилтиомочевины к 1 *мл* раствора, содержащего серебро, образуется соединение, окрашенное в желтый цвет; при значительных количествах серебра образуется желто-коричневый осадок. Чувствительность этой реакции составляет 10 *мкг* серебра [467].

Гуанидилтиомочевина реагирует с серебром с образованием продукта реакции, окрашенного в желтый цвет [753]. Состав этого соединения окончательно не установлен. Предполагается, что окрашенный продукт представляет смесь коллоидального серебра с суспензией соединения состава



Оптимальные условия проведения реакции — 0,1 *N* NaOH в присутствии 0,1 *N* NH₃. Чувствительность реакции — 0,4 *мкг*. Открытию серебра этой реакцией мешают Cu, Hg, Pb, Cd и Bi.

В качестве реагентов на серебро и на многие другие катионы были испытаны [1254] различные производные тиомолочной и тиогликолевой кислот — их анилиды, *o*- и *p*-толуидиды, *o*- и *p*-анизидиды, *o*- и *p*-фенитидиды, *o*- и *p*-хлоранилиды, *o*- и *p*-оксианилиды, *o*- и *p*-карбоксиянилиды, *o*- и *p*-нитроанилиды и 1- и 2-нафтидиды. Реакционная способность и механизм реакций этих органических соединений с ионами серебра и других металлов зависят от присутствия функционально-аналитических группировок HNCONH_2SH и $\text{HNCOCH}_2\text{SHCH}_3$. Окрашенные соединения образуются за счет замыкания пятичленного цикла, в котором ион металла связан главной валентностью с атомом серы и координационно — с атомом азота. Интенсивность окраски увеличивается в присутствии групп $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OC}_2\text{H}_5$ и уменьшается в присутствии групп NO_3^- , Cl^- , $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$.

Некоторые другие реактивы на серебро, содержащие серу и азот, приведены в табл. 20.

Таблица 20

Качественное обнаружение серебра реактивами, содержащими серу и азот

Реагент	Видимый эффект реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг	Литература
2-Аминобензтиазол	Желтый осадок	40	[857]
Изонитрозороданин	То же	—	[856]
1-(2-Хинолил)-4-аллилтиосемикарбазид	Коричневый осадок	—	[1453]
2-Окси-1-нафтальдегидтиосемикарбазон	Желтое окрашивание	5,3	[1407]
<i>n</i> -Метоксибензгидроксамавая кислота	Желтый осадок	—	[1224]
2,2'-бис-бензтиазолин	Красно-бурый осадок	2	[105]
Сульфазол	—	0,085	[80]
8-Сульфонамидохинолин	—	—	[605]
Метиленовый синий (иодпронизводное)	Синее окрашивание	0,002	[192]
2,3-Диоксибензилиденаминофенол	Светло-желтый осадок	—	[1033]
<i>m</i> -Меркаптоацетамидофенол	Желтый осадок	—	[1338]
Нитрозо-R-соль	Лимонно-желтое окрашивание	—	[584]
Бензопурпурин	Коричневое кольцо	30	[1068]
5-(<i>n</i> -Сульфобензилазо)-8-гидроксихинолин	Окрашенное пятно	—	[877]
Салицилиден-2-аминотиазол	Оранжевый осадок	—	[139]
Салицилиден-2-аминобензтиазол	То же	—	[139]

Реагенты, содержащие азот

Серебро образует со многими азотсодержащими органическими соединениями самого разнообразного строения окрашенные комплексные соединения или осадки; некоторые из них пригодны для обнаружения серебра в присутствии посторонних ионов, однако большинство может быть применено только для открытия серебра в растворах, не содержащих ионов других элементов. Чувствительность всех этих реакций невелика.

Специфичным реагентом для обнаружения серебра является **формазилкарбоновая кислота**, которая образует с ионами серебра в уксуснокислом растворе окрашенное в бордово-красный цвет соединение [194, 195]. Открытию серебра не мешают ионы следующих элементов: Ba, Ca, Mg, Be, Al, Fe, Mn, Ni, Co, Th, Tl, In, Zn, Cd, Pb, Hg, Cu, Bi, UO_2^{2+} , Sn, Sb. *o*-Аминофенол [1069] дает с иона-

Таблица 21

Азотсодержащие реагенты, образующие с серебром окрашенные соединения или осадки

Реагент	Внешний эффект реакции	Литература
Хинолинкарбоновая кислота	Оранжевый осадок	[1164]
Хинолиновая кислота	Оранжевая окраска	[1572]
Пикриновая кислота	Желто-коричневая окраска	[171, 296]
4-Изонитрозо-1-фенил-3-метилпиразолон-5	Оранжевый осадок	[985]
1-Фенил-3-метилпиразолон-5	То же	[813]
Фталлилгидроксиламин	Окрашенный осадок	[197]
Изатин-β-оксим	Красный или желтый осадок	[986, 1008]
Фенантрехинонмонооксим	Желтый осадок	[1045]
Нитрозогуанидин	Белый осадок	[1570]
<i>o</i> -Фениленбисуанидин	Желтый осадок	[812]
(<i>n</i> -Толилазо)-8-оксихинолин-5	Оливково-зеленое окрашивание	[877]
2-Метилбензимидазол	Окрашенный осадок	[859]
2-Фенилбензимидазол	То же	[859]
Пурпуровая кислота	Фиолетовый осадок	[945]
Бриллиантовый фиолетовый	Зеленый осадок	[1501]
Флуоресцеин	Красный осадок	[1501]
Феносафранин	Зеленый осадок	[1501]
Понцеан-2	Желтовато-зеленый осадок	[1501]
Пиронин	То же	[1501]
Резорурфин	Фиолетовый осадок	[828]
Триэтаноламин	Желто-коричневый осадок	[1014]
Комплекс ртути с пинацианолом	Синее окрашивание	[64]

ми серебра красновато-коричневое соединение; чувствительность реакции составляет 0,2 $\mu\text{кг}$ серебра.

Перечень других азотсодержащих реагентов приведен в табл. 21.

Большинство приведенных в табл. 21 реагентов содержит функционально-аналитические группировки $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{NOH}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ или комбинацию этих группировок. Состав образующихся соединений выяснен не во всех случаях, хотя наиболее вероятно считать, что серебро замещает в приведенных соединениях водородные атомы окси-, карбокси-оксимных или аминогрупп и образует координационную связь с другими атомами азота, содержащегося в реагенте. Так, например, было найдено, что серебро реагирует с таутомерной формой 1-фенил-3-метилпиразолона-5, замещающая водород оксигруппы и присоединяя за счет координационной связи с атомами азота $-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ вторую молекулу реагента.

Обнаружение серебра с помощью соли пинацианола с HgI_3^- основано на разрушении этого комплексного соединения в результате связывания серебром иодид-ионов.

Реагенты, содержащие фосфор, кислород или серу

Арилфосфинистые кислоты общей формулы $\text{R}-\text{P}\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, где

R --- фенил, нафтил, дифенил, дитолил, сульфобензил, карбокси-фенил или нитрофенил, могут быть реагентами на серебро и некоторые другие ионы (Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ce^{4+} , AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} , UO_2^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} и Pd^{2+}).

Наиболее характерным свойством этих кислот является ярко выраженная способность к осаждению Ag^+ и Hg^{2+} в виде белых аморфных осадков [341].

Гидрохинон и пирогаллол образуют с ионами серебра окрашенные соединения или осадки [660, 750]. Голубое окрашивание иод-крахмального соединения исчезает при добавлении раствора, содержащего ионы серебра; чувствительность этой реакции составляет 0,05 $\mu\text{кг}$ в 1 мл [169].

Катионы серебра с пирогаллолсульфонфталенином или его дибромпроизводным образуют соединения, окрашенные в золотисто-желтый цвет в отличие от многих других катионов, дающих соединения синего или красного цвета. Аналогичную реакцию дает только золото, но его можно отличить от серебра посредством гидросульфита натрия, который вызывает почернение пятен серебра. Многие катионы не мешают, они только несколько понижают чувствительность реакции; другие можно замаскировать комплексом III. Катионы Mn^{2+} , V(V) , Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , SbO^+ , As(V) и Pt(IV) мешают [1603].

2-Тиопирогаллол [371] и 1-меркаптоантрахинон [698] образуют с ионами серебра и с катионами других металлов окрашенные осадки; чувствительность реакций достаточно высока, и если отсутствуют мешающие элементы, эти реакции можно использовать для обнаружения серебра.

Хромотроповая кислота образует с ионами серебра белый осадок, быстро темнеющий при стоянии. При выполнении реакции капельным методом на фильтровальной бумаге чувствительность обнаружения составляет 0,2 мг серебра [1070].

МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Многие неорганические и органические реагенты образуют с ионами серебра характерные кристаллические осадки, форма кристаллов которых позволяет при рассмотрении их под микроскопом идентифицировать серебро и обнаруживать его в чрезвычайно малых концентрациях.

Описание некоторых методик обнаружения серебра приводится ниже.

Обнаружение серебра в виде AgCl . В каплю испытуемого раствора, подкисленную HNO_3 , вводят каплю разбавленной соляной кислоты. В присутствии солей серебра выпадает белый аморфный осадок AgCl . К промытому осадку прибавляют каплю концентрированного раствора NH_3 , в котором AgCl растворяется. Через некоторое время после испарения растворителя образуются характерные кристаллы в виде мелких шестиугольников, четырехугольников, треугольников и звездочек. Открываемый минимум равен 0,1 мкг Ag, предельное разбавление — 1 : 10 000 [170]. Свинец и ртуть мешают определению.

Обнаружение серебра в виде $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В каплю испытуемого раствора, подкисленного уксусной или разбавленной азотной кислотой, вводят кристаллик $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Осаждается $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в виде крупных буро-красных или оранжевых кристаллов, группирующихся вокруг крупинки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Открываемый минимум составляет 0,15 мкг Ag, предельная концентрация — 1 : 6500. Кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко отличить от кристаллов PbCrO_4 . Соли ртути мешают определению [170, 907]. Можно также выполнить эту реакцию в присутствии пиридина [172], тогда образуются оранжевые кристаллы $\text{Ag}_2\text{Py}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Обнаружение серебра в виде $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ [170]. В каплю испытуемого раствора вносят каплю раствора уротропина. Образуется белый кристаллический осадок. Под микроскопом видны характерные раздвоенные по концам палочки или пластинки, тонкие иглы и прямоугольники. Открываемый минимум равен 5 мкг Ag, предельная концентрация — 1 : 250. Соли ртути и свинца мешают. Другой вариант этой реакции — выделение кристаллов при действии смеси уротропина и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [1379a], этой реакцией можно обнаружить 0,065 мкг серебра.

Обнаружение серебра в виде $\text{NH}_4[\text{AgJ}_2]$ [170]. Каплю испытуемого раствора смешивают с каплей концентрированного раствора KJ и после

этого прибавляют каплю концентрированного NH_3 . Появляются бесцветные кристаллы в форме ромбов и прямоугольников, имеющие яркую окраску в отраженном свете. Открываемый минимум — 0,3 мкг Ag, предельное разбавление — 1 : 7000.

Обнаружение серебра метиламином [1491]. Каплю испытуемого раствора смешивают с каплей раствора CH_3COOH , затем прибавляют каплю раствора метиламина. В месте соприкосновения капель появляется белый кристаллический осадок серебра и ацетат метиламина. Открываемый минимум — 0,01 мкг Ag.

Обнаружение серебра антрациловой кислотой [471]. Смешивают одну каплю испытуемого раствора с одной каплей 0,5%-ного раствора антрациловой кислоты и осторожно нагревают. Появляются кристаллические иглы и призмы. Открываемый минимум — 0,24 мкг Ag.

Некоторые другие микрокристаллоскопические реакции серебра приведены в табл. 22

Т а б л и ц а 22

Обнаружение серебра микрокристаллоскопическими реакциями

Реагент	Форма и цвет осадка	Открываемый минимум, мкг	Предельное разбавление	Литература
$\text{AuCl}_3 + \text{RbCl}$	Темно-красные кристаллы состава $2\text{AgCl} \cdot 3\text{AuCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$	0,1	—	[170]
KJO_3	Иглы, многолучевые звезды	0,15	1 : 6500	[170]
Салициловая кислота	Характерные кристаллы	—	1 : 20 000	[935, 1192]
Роданид калия	Скращенные пластинки или звезды	10	1 : 17 000	[1180]
Бензоиламиноацетат калия	Иглоподобные кристаллы	—	1 : 10 000	[846]
o-Нитрофенилфосфенил-листая кислота	Прямоугольные и квадратные пластинки	0,25	1 : 80 000	[340]
1-Родан-2,4-динитробензол	Оранжево-красные кристаллические иглы	—	—	[672]
Норсульфазол	Кристаллы	0,085	1 : 10 000	[80]
Изагин	Красные кристаллы	—	—	[1208]
2,6-Динитрофенол-4-сульфокислота, натриевая соль	Кристаллический осадок	—	—	[1402]
Дитизон (2%-ный раствор в пиридине)	Характерные кристаллы	—	—	[1145]

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Нередко целесообразно обнаруживать серебро обычными цветными реакциями или какими-либо специфическими реагентами непосредственно на носителе — силикагеле, оксицеллюлозе, хроматографической бумаге и других сорбентах — после хроматографического отделения от других катионов. На колонке с силикагелем можно обнаружить серебро после его отделения от свинца и ртути следующим образом.

Через адсорбент пропускают несколько капель раствора, содержащего ионы Ag^+ , Pb^{2+} и Hg^{2+} с рН 1, и затем несколько капель 0,01 *N* раствора подида калия. Образуется светло-желтая зона AgI , желтая зона PbI_2 и оранжево-красная зона HgI_2 [464].

Следовые количества серебра и некоторых других металлов можно концентрировать, используя в качестве коллектора оксицеллюлозу. Анализируемый раствор взбалтывают с этим коллектором, причем поглощается до 10 *мкг* серебра. Серебро затем можно обнаружить обычными цветными реакциями [1441]. Если добавить раствор, содержащий серебро, к щелочной суспензии $\text{Ce}(\text{OH})_3$, то она становится коричневой или черной. На этой основе предложен следующий метод обнаружения серебра [650].

В 0,5 *мл* 5%-ного раствора КОН вносят осадок $\text{Ce}(\text{OH})_3$, прибавляют 1 *мл* исследуемого раствора и встряхивают. В присутствии серебра смесь темнеет и быстро коагулирует. Метод позволяет открыть до 1 *мкг* серебра.

Отделение серебра от многих других катионов можно провести на зернах силикагеля [1065]. После этого серебро обнаруживают непосредственно на носителе посредством обычных цветных реакций, наблюдая эффект реакции под микроскопом в проходящем или падающем свете. Такая техника работы позволяет обнаружить до 10^{-12} *г* серебра.

Хроматографическим методом можно отделить серебро от ряда элементов и обнаружить его посредством $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на фильтровальной хроматографической бумаге, пропитанной SrCrO_4 [1366]. Серебро и ртуть отделяют от других элементов осаждением раствором HCl на фильтровальной бумаге [274]. Методом восходящей распределительной хроматографии на бумаге ватман № 1 с подвижным растворителем — концентрированным раствором NH_3 — можно отделить серебро от ряда катионов и обнаружить его по красно-фиолетовому пятну [515], проявляя раствором *m*-диметиламинобензилиденроданина в ацетоне.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ СЕРЕБРА

Серебро способно сильно ускорять многие медленно протекающие реакции. На этой основе разработан ряд методов его обнаружения.

Серебро ускоряет разложение $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [1086, 1088].

Каплю испытуемого раствора помещают на дно сухой микропробирки и прибавляют каплю 1 *M* ацетатного буферного раствора с рН 3,2—3,5 и каплю свежеприготовленного 0,2%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Одновременно проводят контрольное определение. Обе пробирки опускают в водяную баню и выдерживают при 65°С. В присутствии серебра спустя несколько минут появляется зеленое или синее окрашивание, в то время как раствор контрольного опыта остается бесцветным или слегка желтеет. Открываемый минимум — $7 \cdot 10^{-4}$ *мкг* серебра в одной капле. Обнаружению серебра мешают ртуть, золото и палладий, реагирующие подобно серебру, а также ионы, образующие с $K_4[Fe(CN)_6]$ окрашенные осадки.

Серебро катализирует восстановление марганца (III) и (IV) [858, 1245]; реакция сопровождается изменением окраски от оранжево-желтой до бесцветной. Чувствительный метод обнаружения серебра на анионите амберлит IRA-411 в хлоридной форме заключается в следующем.

Анионит предварительно погружают на 30 мин. в 0,05%-ный раствор $KMnO_4$ и затем еще на 30 мин. в 0,2 *M* раствор сульфата марганца; при этом черная окраска смолы переходит через 2 часа в оранжево-желтую. Несколько зерен обработанного таким способом анионита смешивают с каплей анализируемого раствора и с одной каплей 5 *N* HCl; в присутствии серебра зерна смолы приобретают светло-желтую окраску или обесцвечиваются. Открываемый минимум составляет 0,06 *мкг* серебра, предельное разбавление — 1 : 4 · 10⁶.

Каломель медленно восстанавливается с образованием металлической ртути при действии фенилгидразина в уксуснокислом растворе, но эта реакция сильно ускоряется в присутствии серебра.

Свежеосажденный тщательно промытый осадок Hg_2Cl_2 суспендируют в небольшом количестве воды и смешивают с раствором, содержащим одну часть фенилгидразина и две части уксусной кислоты. Суспензию разделяют на две части и прибавляют к одной из них испытуемый раствор. Немедленно или через некоторое время, в зависимости от количества серебра, образуется черный или серый осадок металлической ртути. Восстановление в контрольной пробе происходит только через продолжительное время. Открываемый минимум — 0,016 *мкг* серебра в 1 *мл* раствора [750, 853].

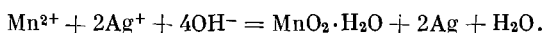
Хлорид серебра ускоряет реакцию восстановления церия ионами хлора: $Ce(IV) + Cl^- = Ce(III) + Cl^0$. При этом желтый раствор обесцвечивается.

На стеклянную пластинку помещают две капли 10%-ного раствора $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3$ в 10 *N* HCl и прибавляют каплю исследуемого раствора, подкисленного раствором азотной кислоты. В присутствии серебра желтый раствор церия(IV) обесцвечивается. Необходимо проводить контрольный опыт. Открываемый минимум — 0,05 *мкг* серебра. Предельное разбавление — 1 : 10⁶.

Чувствительность реакции не уменьшается в присутствии ионов элементов Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Te, U, Th, Zn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba при предельном отношении 3000 : 1. Ионы элементов Hg, Au, Pt, Mo, W, Al, Fe³⁺ и Cr при предельном отношении 300 : 1 снижают чувствительность до 1 : 10⁵. Восстановители должны отсутствовать. Ионы марганца мешают [858].

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДО МЕТАЛЛА

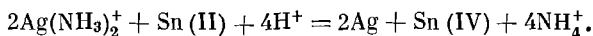
Обнаружение серебра посредством нитрата марганца и КОН. При взаимодействии растворов солей марганца, серебра и КОН образуется черный осадок двуокиси марганца и металлического серебра



Этой реакцией можно обнаружить серебро даже в хлориде серебра.

На фильтровальную бумагу наносят одну каплю раствора соляной кислоты и каплю испытуемого раствора, затем прибавляют по капле растворов нитрата марганца и едкого натра. В присутствии ионов серебра появляется черное окрашивание. Ртуть этой реакции мешает. Открываемый минимум — 2 мкг серебра, предельное разбавление 1 : 25 000 [548, 1560].

Обнаружение серебра посредством восстановления хлоридом олова. Аммиачные растворы серебра восстанавливаются хлоридом олова(II)



Металлическое серебро выделяется в виде черного осадка.

К капле испытуемого раствора на часовом стекле приливают избыток раствора гидроокиси аммония и отфильтровывают от образовавшегося осадка гидроокисей других металлов, находившихся в растворе. Каплю прозрачного фильтрата приводят в соприкосновение с каплей раствора хлорида олова. Образуется черное пятно металлического серебра. Открываемый минимум составляет 0,1 мкг серебра, предельное разбавление — 1 : 500 000 [1559].

Обнаружение серебра по окислительно-восстановительной реакции с ионами Fe(II). Окислительно-восстановительный потенциал системы Fe(III)/Fe(II) снижается в присутствии комплексона III. В этих условиях Ag⁺ восстанавливается Fe(II).

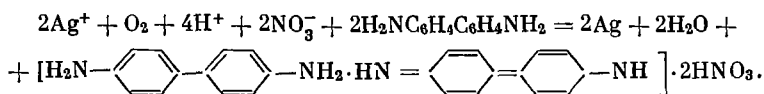
На фарфоровую пластинку или фильтровальную бумагу наносят 1—2 капли раствора комплексона III (37,6 г двуназриевой соли ЭДТА в 1 л), 1—2 капли насыщенного раствора CH₃COONa, одну каплю испытуемого раствора и одну каплю раствора FeSO₄ (27,8 г в 1 л 0,1 N H₂SO₄). Выделяется металлическое серебро в виде черного пятна, а при малых концентрациях образуется окрашенное кольцо. Открываемый минимум — 1 мкг серебра.

Мешают анионы J⁻, CrO₄²⁻ и SeO₄²⁻. Катионы Pt(IV), Pd(II), Au(III) и Hg(II) дают такую же реакцию [1356].

Обнаружение серебра посредством восстановления ионами Tl^+ .
Реакция выполняется следующим образом.

На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю 5%-ного раствора щелочи и каплю испытуемого раствора, в центр образовавшегося пятна помещают еще каплю щелочи и затем наносят каплю 0,1 *N* раствора $TlNO_3$; постепенно появляющееся черное пятно указывает на присутствие серебра. Мешает марганец. Открываемый минимум составляет 0,5 *мкг* серебра в капле объемом 0,01 *мл* [126].

Обнаружение серебра посредством бензидина или *o*-толидина [199, 558]. Ионы серебра способны окислять бензидин или *o*-толидин. Эти реакции являются фотохимическими. Комплекс серебра с бензидином (или *o*-толидином) $[AgBzd]NO_3$ поглощает в коротковолновой части спектра, вследствие чего повышается чувствительность. В возбужденном состоянии активированный ион серебра образует с кислородом воздуха Ag_2O_2 , и это приводит к окислению бензидина в обычное синее соединение. Реакция происходит по следующему уравнению:



Методика обнаружения следующая.

К 0,1—0,5 *мл* испытуемого раствора прибавляют 2—3 капли концентрированной HNO_3 , выпаривают досуха. Сухой остаток осторожно прокаливают, к остатку прибавляют несколько капель воды. Одну каплю 1%-ного спиртового раствора *o*-толидина помещают на фильтровальную бумагу, в центр влажного пятна прибавляют одну каплю приготовленного испытуемого раствора. Далее смачивают пятно раствором ацетатного буфера с pH 4. В присутствии серебра появляется синяя окраска. Открываемый минимум — 0,03 *мкг* серебра при разбавлении 1 : 100 000.

Для обнаружения серебра путем его восстановления до металла предлагалось применять много других органических реактивов: хлораль [750], муравьиную кислоту [1364a], формальдегид [538, 1592], глюкозу [1416], целлюлозу, декстрин и гуммиарабик [1630], танин [1216], галловую кислоту [750]. Во всех этих случаях внешним признаком присутствия серебра является образование коллоидных растворов серебра или черных пятен серебра на фильтровальной бумаге. Эти реакции не имеют каких-либо существенных преимуществ по сравнению с описанными ранее. Рекомендуется также восстанавливать серебро пиридином [1388], фенилгидразином [1125], окисью углерода из комплекса серебра с натриевой солью *n*-сульфонамидобензойной кислоты [736], *o*-гваяколсульфокислым калием [466].

Высокой чувствительностью отличаются реакции обнаружения серебра посредством восстановления *n*-метиламинофенолом (метол)

или тетраметил-*n*-фенилендиамином. В первом случае [1624] серебро обнаруживается в осадке AgBr при содержании 0,005 *мкг* Ag и при предельном разбавлении 1 : 10 000 000 [1624], во втором открываемый минимум составляет 0,01 *мкг* серебра [191].

На фильтровальную бумагу помещают каплю анализируемого раствора и после того, как пятно высохнет, бумагу погружают на 2 мин. в 0,02 *N* раствор KBr . Затем хорошо промывают водой до полного удаления избытка KBr и проявляют в растворе *n*-метиламинофенола (10 г этого препарата растворяют вместе с 50 г лимонной кислоты в 500 *мл* воды. Перед употреблением к 50 *мл* проявителя прибавляют 2 *мл* 0,1 *N* раствора AgNO_3).

Введение в проявитель нитрата серебра сильно увеличивает чувствительность обнаружения [1598] вследствие того, что на следах восстановленного бромида серебра отлагается много металлического серебра, выделенного из проявителя. Чувствительность реакции не уменьшается в присутствии ионов элементов Cu , Pb , Cd , As , Pt , Sb , Al , Fe , Cr , U , Zn , Mn , Co , Ni , щелочноземельных и щелочных металлов при предельном отношении 3000 : 1. Ионы Hg^{2+} , Bi^{3+} , V^{3+} , Ce^{3+} , Mo(VI) , W(VI) при предельном отношении 300 : 1 снижают чувствительность реакции. Ионы Hg^+ , Sn^{2+} , Au^{3+} , Pd^{2+} и ионы элементов Se и Te мешают реакции, образуя бурые или буро-черные осадки.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ

При взаимодействии серебра с фенилцинохиновой кислотой образуется люминесцирующее соединение. Для обнаружения серебра поступают следующим образом.

На влажное пятно, образованное каплей насыщенного спиртового раствора фенилцинохиновой кислоты, наносят каплю раствора уксусной кислоты и затем каплю исследуемого раствора. После обработки пятна раствором щавелевой кислоты возникает, при облучении ультрафиолетовыми лучами, оранжевое свечение. Открываемый минимум — 0,5 *мкг* серебра, предельное разбавление — 1 : 2000 [364].

Комплексное соединение серебра с тиомочевинной при добавлении раствора нитрата таллия сильно люминесцирует желто-оранжевым светом, в то время как комплекс таллия люминесцирует розовым светом. Яркость свечения двойного комплекса серебра и таллия значительно сильнее свечения комплекса таллия; комплекс образуется также при взаимодействии с труднорастворимыми соединениями серебра (хлоридом и др.).

Капельная реакция может выполняться таким образом [330].

Готовят тиомочевинный комплекс таллия. Для этого к нитрату таллия добавляют избыток тиомочевины до перехода ярко-розового свечения в бледно-розовое. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора хлорида натрия или калия и затем исследуемый раствор. Осадок хлорида серебра промывают водой, слегка подсушивают, смачивают раствором тиомочевины

и раствором тиомочевинного комплекса таллия и рассматривают в ультрафиолетовых лучах. В центре капли наблюдается люминесцирующее желтым цветом пятно двойного комплекса. Открываемый минимум — 0,06 мг серебра. Cu, Cd, Sn и Pb не мешают определению даже при 50-кратном избытке. Hg(I) не мешает до соотношения 1 : 10.

Серебро можно также обнаружить по тушению люминесценции раствора сульфата уранила в нейтральном или слабосолянокислом растворе [920]. Этой реакции не мешают небольшие количества Hg, Bi, Cd, Pb и Cu. Таллий мешает, так как дает аналогичную реакцию. Реакция удается при предельном разбавлении 1 : 50 000.

При взаимодействии тетрациано платината натрия $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ с солями серебра образуются флуоресцирующие синим или зеленым цветом осадки [697]. Открываемый минимум — 10 мг/мл серебра. Аналогичные реакции дают ионы Hg(I), Al, Cd, La, Pb, Th, V, Zn, Zr и Hg(II).

Комплексон III восстанавливает серебро при облучении ультрафиолетовым светом до металла, причем возникает зеленая флуоресценция [843].

На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и каплю 0,1 M раствора комплексона III и 1—2 мин. облучают ультрафиолетовым светом. В присутствии серебра возникает зеленая флуоресценция. Открываемый минимум — 0,1 мг серебра, предельное разбавление — 1 : 100 000.

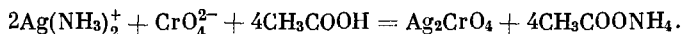
Аналогичную реакцию дают ионы золота(III). Не мешают ионы Ba, Cd, Co, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb, Mn, Ni, Na, K, Sr, NH_4^+ , Cl^- , J^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Для того чтобы отличить Ag от UO_2^{2+} , вначале помещают на бумагу анализируемый раствор и облучают УФ-светом, что приводит в присутствии серебра к появлению коричневого пятна, которое при добавлении раствора комплексона III и дальнейшем облучении УФ-светом дает зеленую флуоресценцию.

Чувствительность обнаружения серебра производными роданина, роданин-3-карбоновой кислоты и 2-тиогидантоина сильно увеличивается при освещении пятен на фильтровальной бумаге УФ-светом [154, 407, 408].

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ОКРАШЕННЫЕ ОСАДКИ ИЛИ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

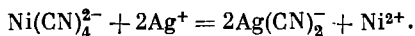
Обнаружение серебра хроматом калия. Аммиачный раствор серебра при взаимодействии с хроматом калия и уксусной кислотой образует красный хромат серебра



Каплю испытуемого раствора на часовом стекле осаждают каплей раствора карбоната аммония и отфильтровывают от выделившегося осадка. Затем

каплю прозрачного фильтрата соединяют на фильтровальной бумаге с каплей 1%-ного раствора хромата калия, 1 N по уксусной кислоте. Образуется красный осадок хромата серебра. Открываемый минимум — 2 мкг серебра, предельная концентрация 1 : 25 000.

При взаимодействии $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ с ионами серебра происходит вытеснение никеля из его цианистого комплекса [854, 1458]:



Никель затем обнаруживают диметилглиоксимом.

0,5 г диметилглиоксимата никеля смешивают с 100 мл 0,4%-ного раствора KCN и встряхивают. Через 24 часа суспензию отфильтровывают. Фильтратом пропитывают фильтровальную бумагу и затем высушивают ее. Каплю анализируемого раствора наносят на приготовленную описанным выше способом фильтровальную бумагу: образуется красное пятно. Открываемый минимум — 0,5 мкг серебра, предельное разбавление 1 : 100 000.

Определению мешает золото(III) и никель, не мешают Li, Na, K, Tl(I), Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Cd, Hg(I), Co, Bi, Sb^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Sn^{4+} , Th, Ru, Ir, Pt, U, Pb, Fe.

Цианидные комплексы $\text{Mo}(\bar{\text{V}})$ и $\text{W}(\bar{\text{V}})$ [1599] образуют труднорастворимые осадки с ионами серебра и некоторыми другими ионами; реакция может быть использована для обнаружения серебра.

Рекомендуется [547, 640] обнаруживать серебро по реакции с K_2HgJ_4 . Насыщенные растворы HgJ_2 и KJ вызывают появление на осадках AgCl или AgBr оранжево-красного окрашивания. Раствор $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ реагирует с метиленовым синим с образованием нерастворимого соединения. Если суспензию этого соединения смешать с солями серебра, образуется AgJ и восстанавливается окраска красителя. Чувствительность реакции — 1 мкг серебра.

Чувствительность обнаружения серебра в форме AgCl можно повысить следующим образом.

Раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ фильтруют в 1 N раствор H_2SO_4 , содержащий 0,5 мл раствора крахмала и несколько капель раствора иода. При этом $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ разрушается, ионы серебра вытесняют иод из иодкрахмального соединения и синяя окраска серноокислого раствора исчезает [326].

Описаны [322] методы дробного открытия серебра в присутствии катионов ртути и других металлов, обнаружение серебра посредством бис-(карбоксиметил)дитиокарбамината аммония [991], 1,3-бис-(2-пиридил)-1,2-диазпроп-2-ена [692]. Для обнаружения серебра в токопроводящих и других материалах предложен [245] электрографический метод.

Обнаружение серебра окислением до Ag(II) [1642] основано на образовании окрашенного в оранжевый цвет комплекса $\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{S}_2\text{O}_8$ при действии пиридина и персульфата аммония. Открываемый минимум — 0,05 мкг серебра.

Глава IV

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Гравиметрическое определение основано на осаждении ионов серебра неорганическими или органическими реагентами и последующем взвешивании полученных осадков.

Из неорганических реагентов применяют сульфиды, хроматы, иодаты, хлориды и теллуриды. Некоторые гравиметрические методы основаны на образовании малорастворимых соединений, содержащих комплексный анион серебра и комплексные катионы других металлов, или солей серебра с комплексными анионами различного состава, например: $[\text{CuPr}_2][\text{AgJ}_2]_2$; $[\text{CuEn}_2][\text{AgJ}_2]_2$; $[\text{CoEn}_2(\text{SCN})_2][\text{Ag}(\text{SCN})_2]$; $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6\text{En}_6\text{J}_4][\text{AgJ}_2]_2$; $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$; $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4][\text{Ag}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$, где Pr и En — молекула пропилендиамин и этилендиамин. Значительно реже используются малорастворимые соединения серебра, в которых оно находится в виде комплексного катиона.

Получили распространение методы определения серебра взвешиванием в виде металла. Серебро выделяют внутренним или обычным электролизом или восстанавливают неорганическими и органическими реагентами.

Среди органических реагентов наибольшее распространение получили серу- и азотсодержащие соединения — меркаптобензтиазол, бензимидазол и их производные, меркаптофенилтиодиазолон, тиодиазолон, фенилгидразиндитиокарбаминовая кислота, ксантогенат калия, этилентритиокарбонат, тиомочевина, тиоацетамид и многие другие. Некоторые серусодержащие реагенты осаждают серебро в виде сульфида, который затем взвешивают. Аскорбиновая кислота, формальдегид, пирамидон, 1-амидино-2-тиомочевина, фенилсемикарбазид восстанавливают ионы серебра до металла.

Определение в виде малорастворимых неорганических соединений или в форме металла

Определение в виде хлорида. Одним из наиболее точных и распространенных гравиметрических методов определения серебра является осаждение его в виде хлорида в разбавленном азотно-

кислом растворе. Осадок отфильтровывают, высушивают при 110°C и взвешивают. Добавление большого избытка хлорид-ионов недопустимо, так как в их присутствии растворимость осадка повышается вследствие образования комплексных соединений. Осадок заметно растворим в воде, в концентрированных растворах соляной и азотной кислот и в растворах, содержащих большие количества хлоридов или нитратов щелочных и щелочноземельных элементов. Поэтому хлорид серебра необходимо осаждать разбавленной соляной кислотой. Вместе с AgCl осаждаются хлориды Hg(I) , Cu(I) и Tl(I) , а также хлориды Pb(II) и Pd(II) . При нагревании с азотной кислотой хлориды ртути и меди переходят в раствор, а для растворения хлорида таллия необходимо кипятить раствор со смесью соляной и азотной кислот. Мешающее влияние ионов свинца можно устранить повторным осаждением серебра в виде хлорида из разбавленного раствора или предварительным удалением свинца двукратным осаждением в виде сульфата. Палладий окрашивает осадок AgCl в розовый цвет. Его можно удалить двукратным осаждением смеси хлоридов в аммиаке. При осаждении в присутствии ионов висмута и сурьмы во избежание гидролиза последних раствор необходимо подкислять азотной кислотой. Серебро в виде хлорида определяют следующим образом.

Анализируемый раствор слегка подкисляют азотной кислотой, нагревают раствор до 70°C и прибавляют к нему по каплям при непрерывном перемешивании $0,2\text{ N HCl}$ до прекращения выпадения осадка. Прибавление большого избытка кислоты следует избегать. Осадок с раствором нагревают, пока осадок не осядет на дно, дают остыть до $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$ и осторожно приливают к прозрачной жидкости $1\text{--}2$ капли HCl для проверки полноты осаждения. Раствор с осадком рекомендуется оставлять в темном месте на несколько часов, лучше всего на ночь. Осадок фильтруют через взвешенный тигель № 3, промывают его сначала $0,01\text{ N HCl}$, потом для удаления ионов хлора $0,01\text{ N HNO}_3$ и водой. Высушивают сначала при 100°C , затем при $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$ и взвешивают. Фактор пересчета $0,7526$.

Чтобы сократить продолжительность анализа [387], осаждают AgCl можно непосредственно в тигле, в котором производится взвешивание.

Для гравиметрического определения малых количеств серебра предложен метод [962], основанный на добавлении к анализируемому раствору стандартного раствора соли серебра в количестве, достаточном для точного взвешивания осадка хлорида серебра.

Пробу серебра в виде карбоната или нитрита, содержащую $1\text{--}100\text{ мг}$ серебра, растворяют в зависимости от содержания металла в $5\text{--}15\text{ мл}$ 20%-ного раствора монохлоруксусной кислоты при $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ и осаждают серебро 10%-ным раствором хлорида кальция. В раствор с осадком вводят известное количество нитрата серебра ($50\text{--}100\text{ мг}$), осаждают серебро хлоридом кальция, нагревая $1\text{--}2$ мин. при $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$. Осадок отфильтровывают через стеклянный тигель, промывают и сушат при $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$ до постоянного веса.

Метод позволяет определить ≥ 900 мкг серебра с ошибкой 2—3%. Осаждение в виде хлорида использовано для определения серебра в слитках [638].

Определение в виде хромата, иодата, теллурида и сульфида. Определение серебра в форме малорастворимого хромата Ag_2CrO_4 описано в [1320].

К избытку раствора хромата калия, разбавленного 100 мл воды, медленно при непрерывном перемешивании прибавляют испытуемый раствор нитрата серебра. Образующийся коричнево-красный осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтр, промывают 3—4 раза холодной водой, растворяют в аммиаке, полученный раствор кипятят для удаления аммиака. Образующийся зеленовато-коричневый осадок Ag_2CrO_4 отфильтровывают через тот же фильтр, промывают последовательно холодной водой, затем очищенным спиртом, абсолютным спиртом и эфиром, высушивают при 50—60° С и взвешивают. Вес полученного осадка соответствует формуле Ag_2CrO_4 .

Аналогичные результаты получаются при высушивании осадка, промытого только водой, при 110—120° С. Избыток осадителя не влияет на состав осадка. При непосредственном взвешивании первоначально образующегося коричнево-красного осадка получаются завышенные результаты.

Определение в виде иодата основано на образовании малорастворимого иодата серебра AgJO_3 [1143].

К раствору, содержащему 0,10—0,15 г серебра в 40—70 мл раствора и подкисленному азотной кислотой до pH 2, прибавляют при комнатной температуре избыток 5%-ного раствора NaJO_3 . Через два часа осадок фильтруют через стеклянный фильтр № 4, промывают 4—6 порциями холодной воды, спиртом и эфиром и высушивают при 115—120° С. Погрешность определения 0,15%.

Показана возможность гравиметрического определения серебра в виде теллурида [1547] осаждением Na_2Te .

Для приготовления раствора последнего H_2Te , выделяющийся при обработке Al_2Te_3 соляной кислотой, пропускают через 2 N раствор NaOH . Избыток H_2Te удаляют пропуская через раствор CO_2 . Для определения серебра к анализируемому раствору прибавляют 2 N Na_2Te до образования окрашенного осадка, который отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают последовательно водой, этанолом, сушат 5 мин., помещают в эксикатор на 30 мин. и взвешивают в виде Ag_2Te .

Ионы кадмия и висмута осаждаются в виде теллуридов состава CdTe и Bi_2Te_3 .

Серебро количественно осаждается сероводородом в кислом или щелочном растворах. Осадок нерастворим в растворах сульфидов или полисульфидов щелочных металлов, что позволяет отделить серебро от элементов группы мышьяка и последующих групп.

Следовые количества серебра выделяют осаждением сероводородом в виде сульфида из растворов, подкисленных 0,1 *N* H_2SO_4 . В качестве коллектора можно использовать сульфиды Cu(II) и Hg(II) .

Сульфид серебра лучше осаждать из аммиачных растворов; при этом осадок Ag_2S не содержит элементарной серы [1548].

К анализируемому раствору добавляют небольшой избыток 2 *N* или 1 *N* $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, приготовленного при низкой температуре. Осадок фильтруют через тигель Шотта № 4, промывают водой, спиртом, эфиром, отсасывают и сушат 1—2 часа в вакуум-эксикаторе. Ошибка определения 80—248 *мг* серебра $\leq 0,3\%$.

В некоторых случаях серебро можно определить взвешиванием бромида, иодида, цианида, роданида, цианата или вольфрамата серебра [1200], однако эти методы практически не используются в весовом анализе. Указанные выше методы гравиметрического определения серебра с неорганическими ионами имеют второстепенное значение по сравнению с осаждением его в виде хлорида.

Определение в форме малорастворимых соединений с комплексными анионами. Известны гравиметрические методы, основанные на образовании ионом серебра труднорастворимых соединений с комплексными анионами типа $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ [23, 1515].

В первом случае [1515] серебро осаждают в кислой среде при нагревании раствором соли Рейнке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ и взвешивают осадок комплексной соли состава $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$. Метод позволяет определить 5 *мг* серебра в 100 *мл* раствора. Во втором случае [23] при добавлении к соли серебра в нейтральной или слабокислой среде 0,1 *N* раствора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ образуется кремовый труднорастворимый осадок состава $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, который нечувствителен к свету. Для коагуляции осадка к раствору прибавляют 1—2 *г* твердого нитрата аммония. Осадок при помощи 3%-ного раствора NH_4NO_3 переносят в фильтрующий тигель № 3, отфильтровывают, промывают водой, спиртом и эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Ионы цинка и кадмия не осаждаются нитропруссидом натрия, однако в их присутствии осаждение серебра рекомендуется проводить при 50—60° С.

Для определения микроколичеств серебра используются труднорастворимые соединения с комплексными анионами серебра. Так, при взаимодействии AgJ_2^- с $[\text{CuEn}_2](\text{NO}_3)_2$ [1345] или $[\text{CuPr}_2]\text{SO}_4$ [547] образуются кристаллические осадки фиолетового цвета состава $[\text{CuEn}_2][\text{AgJ}_2]_2$ и $[\text{CuPr}_2][\text{AgJ}_2]_2$, практически нерастворимые в воде, этаноле и эфире (En и Pr — молекулы этилендиамина и пропилендиамина соответственно).

Для определения 0,02—0,11 *г* серебра [1345] 50—100 *мл* нейтрального раствора AgNO_3 обрабатывают избытком *KJ* до растворения первоначально

образовавшегося осадка, нагревают до 70—80° С и прибавляют концентрированный раствор $[\text{CuEn}_2](\text{NO}_3)_2$. По охлаждении выделившийся осадок отфильтровывают через пористый тигель, промывают его раствором, содержащим в 1 л 0,1 г КJ и 0,3 г этилендиамина меди, затем 1—2 мл этого же раствора, разбавленного вдвое этанолом и эфиром, высушивают в вакуум-экзикаторе и взвешивают на микровесах. Фактор пересчета 0,2378.

Метод пригоден для определения микроколичеств серебра (0,0055—0,00055 г), ошибка определения 0,2—0,4%. Для приготовления реактива смесь концентрированного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и этилендиамина (1 : 2) нагревают на водяной бане до образования кристаллической корки, охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают 96%-ным этанолом и абсолютным эфиром. Примером использования других соединений аналогичного состава является определение серебра в форме $[\text{Cr}_4(\text{OH})_8\text{En}_6\text{J}_4][\text{AgJ}_2]_2$ [1509] или в виде $[\text{CoEn}_2(\text{SCN})_2][\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ [1508]. При определении серебра(II) в нитрате дигридила серебра взвешивают труднорастворимое соединение состава $[\text{AgDip}_2](\text{ClO}_4)_2$ [590].

Определение в форме металла после выделения электролизом. Вследствие высокого положительного стандартного потенциала серебро легко и количественно осаждается электролизом на платиновом катоде при постоянной силе тока до начала выделения водорода. Выделение серебра электролизом является настолько хорошо воспроизводимым процессом, что его часто используют для первичной калибровки. Металл можно удовлетворительно выделять электролизом из азотнокислых [1077, 1100, 1151], сернокислых [662], цианидных [914, 1099, 1151], аммиачных [913, 1094] и других растворов. В качестве примера приводим метод определения серебра из цианидных растворов, содержащих комплексные ионы $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

К раствору, содержащему 0,5 г металла в виде AgNO_3 , прибавляют 2 г KCN и ведут электролиз при перемешивании (платиновый анод в виде диска, 800 об/мин) при 20—30° С, силе тока 0,5 а и напряжении на электродах 3,7—4,8 в. Катодом служит платиновая чашка. Пробу на полноту осаждения проводят с отдельной порцией исследуемого раствора: ее подкисляют азотной кислотой, кипятят для удаления HCN, прибавляют раствор NH_3 до щелочной реакции и добавляют сульфид аммония. Из цианидных растворов серебро осаждается на катоде в форме, наиболее пригодной для аналитических целей; 0,5 г металла выделяется за 20 мин.

При электролитическом выделении серебра [966] в присутствии меди последнюю связывают комплексом III [1372]. Определению 108 мг Ag не мешают <600 мг Cu.

Пробу сплава растворяют в HNO_3 (уд. вес 1,2), фильтруют и доводят объем фильтрата до 500 мл. Аликвотную часть раствора упаривают до полного удаления окислов азота, добавляют 150 мл воды, 15 мл раствора NH_3 (уд. вес 0,88), нитрата аммония до рН 10, 2—3 г комплексона III, нагревают

раствор до 40° С и проводят электролиз при напряжении на электродах 1,0—1,1 в и силе тока 0,1 а.

Изучена кинетика выделения серебра на твердом серебряном электроде из цианистых и аммиачных растворов [1600] при большом избытке комплексообразующих реагентов и электроосаждение из комплексных хлоридных растворов на основе концентрированных растворов NaCl, LiCl, CaCl₂ и AlCl₃ [1034a]. Однако в большинстве случаев электроосаждение серебра при постоянной силе тока практически нецелесообразно, так как метод не отличается высокой избирательностью. Большой избирательностью характеризуется метод с использованием регулируемого потенциала. Серебро можно выделить электролизом в присутствии Cu, Bi и Fe(III) с контролем величины катодного потенциала из растворов электролитов — смеси HNO₃ + NaNO₂; HNO₃ + C₂H₅OH или из раствора хлорной кислоты [1503].

В табл. 23 указаны основные условия потенциостатического определения серебра из растворов различных электролитов на платиновом электроде.

Таблица 23

Условия потенциостатического определения серебра

Электролит	Потенциал катода (отн. нас. к.э.), в	Присутствующие в растворе ионы	Литература
1,2 M раствор NH ₃ + 0,2 M NH ₄ Cl	—0,05	Cu ²⁺ , Cd ²⁺	[1557]
0,4 M KCN + 0,2 M KOH	—0,80	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	[1558]
0,4 M H ₂ SO ₄	+0,40	Cu ²⁺	[1556]
HNO ₃ (разб.)	—0,24	Cu ²⁺	[793]
0,4 M HNO ₃	+0,40	Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺	[1556]
HNO ₃ (разб.) с добавкой водно-спиртового раствора *	—0,20	—	[995]
1 M KCN + 2,8%-ный раствор NH ₃ + + 1,5%-ный раствор ЭДТА + + 0,001%-ный раствор мурексида	—0,20	—	[1586]

* Ртутный электрод.

Для определения милли- и микрограммовых количеств серебра применяют метод внутреннего электролиза. В качестве катода используется платиновая сетка, а материалом анода служат более электроотрицательные металлы — Cu, Zn, Pb. Электролиз проводят в сосуде, разделенном диафрагмой на катодную и анодную часть или после покрытия материала анода коллодием. В методе внутреннего электролиза большое значение имеет

правильный выбор маскирующих веществ, рН раствора, материала анода.

При определении серебра в присутствии меди и висмута [1165, 1166] в исследуемый раствор вводят 10-кратный избыток комплексона III и цианида калия, разбавляют раствор до 250 мл, устанавливают рН 9 и в течение 12 час. осаждают сумму серебра и висмута на платиновом сетчатом катоде в паре с цинковым анодом. Осадок растворяют в разбавленной азотной кислоте и в течение 6 час. осаждают серебро с медным анодом. Для определения 10 мг серебра требуется 50 мин. [349], если в качестве анода использовать палочки меди диаметром 5—6 см и длиной 7 см, анолита — насыщенный раствор KCl, а катода — платиновую сетку 27 см².

Известен метод определения серебра внутренним электролизом [1505] со свинцовым или медным анодами, покрытыми коллодием.

40—50 мл раствора, содержащего 1—5 мг серебра, подвергают электролизу в течение 30—35 мин. со свинцовым анодом в присутствии 3—5 мл 20%-ной азотной кислоты и 10 мл 1 М раствора винной кислоты при 90—95° С и начальной силе тока 8—12, а конечной 3—5 ма. Осаждение серебра с медным анодом проводят в течение 40—45 мин. в присутствии 5 мл 20%-ной азотной кислоты с добавкой или без добавки 5 мл 0,1 М раствора комплексона III при рН 0,3—0,5.

Со свинцовым анодом серебро можно определить при соотношении $\text{Ag} : \text{Pb} \leq 1 : 3000$, что было использовано для определения серебра в галеновых препаратах.

При определении с медным анодом допустимо соотношение $\text{Ag} : \text{Cu} = 1 : 300$. Примером использования внутреннего электролиза для определения малых количеств серебра является определение его в товарном свинце [73]. В качестве анода применяют проволоку из меди высокой чистоты, катодом служит платиновый сетчатый электрод. Электроды разделены алуновыми диафрагмами. Концентрация азотной кислоты в растворе должна быть достаточно высокой, чтобы предотвратить соосаждение висмута. Сурьма, мышьяк и олово в тех количествах, которые обычно содержатся в чистом товарном свинце, не влияют на осаждение, если они окислены до высшей степени окисления. Если содержание этих элементов достаточно велико, чтобы образовался осадок, то при растворении пробы вводят минимальное количество фтористоводородной кислоты (до получения прозрачного раствора).

Определение в виде металла после восстановления неорганическими или органическими реагентами. Для весового определения серебра в свежесожденных галогенидах применяют восстановительную смесь гидроокиси натрия и перекиси водорода [32], а при анализе растворимых солей — водный раствор боргидрида натрия NaBH_4 [980], который количественно восстанавливает ионы серебра в слабокислой или нейтральной среде.

Серебро восстанавливается до металла также многими органическими соединениями. К ним относятся гидрохинон [1223], 1-амидино-2-тиомочевина [1255, 1257], фенилсемикарбазид (криогенин) и гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид) [929, 931], пирамидон [930], формальдегид и параформ [67, 749], цитралин [1594], аскорбиновая кислота [835, 1523] и глицерин [800]. Серебро(II) восстанавливают щавелевой кислотой [590]. Некоторые реагенты восстанавливают вместе с серебром и другие электроположительные металлы или осаждают ионы металлов в виде труднорастворимых комплексов и сульфидов. Введение маскирующих веществ повышает селективность определения серебра в виде металла в присутствии других ионов. Например, 1-амидино-2-тиомочевина [1255] осаждают серебро в аммиачной или щелочной среде.

В горячий аммиачный анализируемый раствор вводят избыток 1%-ного раствора реактива, добавляют гидроокись натрия до pH 10,5, нагревают до коагуляции выпавшего осадка, отфильтровывают, промывают водой, высушивают при 105—112° С.

Реактив осаждают ионы никеля в виде соответствующего комплекса, а ионы Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Pd^{2+} и Pb^{2+} — в виде сульфидов, поэтому названные ионы, а также Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Th(IV) , Zr(IV) и Cr^{3+} маскируют комплексом III при pH 10—13 (в присутствии Cr^{3+} и Bi^{3+} при pH 5—6). Ионы трехвалентного железа и алюминия связывают тартратом. Мешающее влияние Pd^{2+} и Au^{3+} устраняется осаждением из кипящих растворов (pH 5—6), содержащих KCN. Ионы Sn^{2+} и Sb^{3+} маскируют сульфидом натрия в присутствии NaOH, а UO_2^{2+} — добавкой Na_2CO_3 . Определению серебра не мешают Pt, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , PO_4^{3-} , Cl^- , F^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_3^- , AsO_4^{3-} , BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , цитрат и тартрат. Цианид-ионы предотвращают осаждение серебра при pH 10—13, поэтому в их присутствии осаждение проводят из кипящих растворов, подкисленных HNO_3 до pH 5,5. При определении 4,5—148,0 мг серебра в 50 мл раствора ошибка не превышает $\pm 0,6\%$. По мнению авторов, описанный метод свободен от ошибок, которые свойственны определению серебра в виде хлорида и связаны с разложением весовой формы и неполным выделением осадка из солянокислых растворов.

При использовании фенилсемикарбазида [929] восстановлению серебра мешают металлы с более положительным стандартным потенциалом, а также галогенид-ионы; не мешают ионы Pb^{2+} и все металлы с более отрицательным стандартным потенциалом. Ошибка определения 0,06—0,16 г серебра в 20 мл раствора составляет $\pm 0,3\%$. При восстановлении серебра формальдегидом [749], получаемым разложением уротропина в щелочной среде, определению серебра мешают Cu, Au, Hg, Bi, которые также восстанавливаются реактивом, и галогенид-ионы. В присутствии пирамидона [930]

восстановлению не мешают Pb, Hg и Au, хлориды, бромиды, иодиды и металлы с более отрицательным стандартным потенциалом.

Таким образом, осаждение серебра в форме металла после восстановления органическими реагентами можно использовать при анализе в отсутствие и в присутствии посторонних ионов; в последнем случае необходимо вводить маскирующие реагенты. Однако методы восстановления органическими реагентами не имеют каких-либо существенных преимуществ по сравнению с гравиметрическим определением серебра в виде хлорида.

Определение в форме малорастворимых соединений с органическими реагентами

Многие органические реактивы осаждают серебро в виде труднорастворимых внутрикомплексных солей; некоторые серу-содержащие реагенты при кипячении с солями серебра осаждают его в виде сульфида. Однако эти органические реактивы не являются специфичными. Поэтому посторонние ионы необходимо маскировать.

В качестве комплексантов часто применяют винную и лимонную кислоты, ЭДТА и другие вещества.

Осаждение бензтриазолом и его производными. Ионы серебра реагируют с аммиачным раствором 1,2,3-бензтриазола (азимидобензол) [725], образуя осадок $\text{AgC}_8\text{H}_4\text{N}_3$. Ионы Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} маскируют динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты в аммиачном растворе. Осадок бензтриазолат серебра не образуется в присутствии ионов железа(II), так как серебро восстанавливается до металла комплексным соединением железа(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Ртуть должна находиться в растворе в степени окисления +2.

К раствору, содержащему 10—100 мг серебра, добавляют 1—10 г ЭДТА (в зависимости от количества сопутствующих элементов). Нейтральный или слабокислый раствор нагревают до 60—90° С и осаждают серебро избытком 2—5%-ного аммиачного раствора реагента (на 10—100 мг серебра берут 10 мл раствора). После полной коагуляции осадок отфильтровывают через тигель, промывают водой, высушивают при 110° С. Фактор пересчета на серебро равен 0,4774. Реагент можно синтезировать [389] в процессе осаждения из *o*-фенилендиамина и NaNO_2 в уксуснокислой среде.

Из производных 1,2,3-бензтриазола предложено применять 6-хлор-4-нитро-1-окси-1,2,3-бензтриазол (I) [784] и 4-нитро-1-окси-1,2,3-бензтриазол (II) [1464].

При pH 3,2—5,8 реагент (I) количественно осаждают серебро в виде ярко-красного соединения состава $\text{AgC}_8\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$; определения мешают Pb^{2+} , Ba^{2+} , Hg^+ и Hg^{2+} . Реагент (II) является более специфичным: осаждению серебра не мешают Na, K, Zn, Cd, Ni, Co, Ba, Ca, Sr, Mg, Pb, Pt, Hg, Cu, Bi, Au, As, Sb, Sn,

Fe, Cr, Mn, Al, Tl, Ti, Ce, Be, UO_2^{2+} , Th, Zr. Гидролиз ионов висмута, сурьмы, олова и титана можно предотвратить добавлением винной кислоты. Весовая форма отвечает составу $Ag_6C_6H_3O_3N_4$, фактор пересчета на серебро равен 0,3759. Методика определения состоит в следующем.

Анализируемый раствор нитрата серебра разбавляют водой до 100 мл, устанавливают рН 3—4 и прибавляют при перемешивании двукратный избыток 0,4%-ного водно-этанольного (1:4) раствора реагента. Осадок выдерживают 30 мин. на кипящей водяной бане, фильтруют через стеклянный фильтр № 3, промывают сначала холодным 0,06%-ным раствором реагента, затем 95%-ным этанолом и сушат при 110—120° С. Продолжительность анализа 1 час.

При определении милли- и микрограммовых количеств серебра гравиметрическим методом можно также применять 2,3-нафто-триазол, образующий при рН 10 с ионами серебра осадок стехиометрического состава с соотношением 1:1 [1629]. Определению 5—100 мкг серебра в присутствии ЭДТА и тартратов мешают только сурьма и иодид-ионы.

Осаждение бензимидазолом и его производными. Водный раствор бензимидазола [820] осаждает в аммиачной среде ионы серебра в виде соединения $AgC_7H_5N_2$.

50 мл слабоазотнокислого раствора $AgNO_3$, содержащего 10—100 мг серебра, нейтрализуют 5%-ным раствором NH_3 до рН 10, нагревают 10 мин. при 60—70° С, прибавляют при перемешивании избыток 1%-ного водного раствора реактива и продолжают нагревание еще 10 мин. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча, промывают 100 мл горячей воды и высушивают при 120° С. Для осаждения 100 мг серебра достаточно 20 мл 1%-ного раствора реактива. Для связывания Cu, Ni, Co, Mn, Mg, Hg, Pb, Zn, Cd, Tl и других элементов прибавляют 2—3-кратный избыток аммиачного раствора комплекса III и проводят осаждение, как указано выше. Ионы Al, Be, Ti, UO_2^{2+} , Th связывают тартратом калия-натрия и осаждают после прибавления раствора NH_3 (1:5).

Этанольный раствор 2-метилбензимидазола осаждает ионы серебра в аммиачном растворе при рН 10 в виде соединения состава $Ag_6C_6H_7N_2$. В присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты определению не мешает Cu, Ni, Co и Mg [1222].

Селективный метод определения серебра с 2-метилмеркапто-бензимидазолом [578] в присутствии комплексантов состоит в осаждении соединения $Ag_6C_6H_7N_2S$ (осадок устойчив до 110° С). При рН 8,4—10,0 в присутствии тартрата натрия и ЭДТА определению 53,7 мг серебра не мешают (в мг): Mn, Ca, Sr, Ba, Mg (300), Co, Ni (250), Ti, Th, Zr (200), Cr, Fe (150), Cu, Pb, Cd, As, Bi, Pt (120), Hg, Zn, Tl, Be, Pd, U, W, Mo, V (100). Ионы Hg(I) должны быть окислены до Hg(II).

К анализируемому раствору прибавляют необходимое количество 10%-ного раствора ЭДТА и тартрата натрия, устанавливают прибавлением NaOH или CH_3COOH значение pH в пределах 8,4—10,0, разбавляют раствор до 150 мл, нагревают до 60—70°С и осаждают серебро прибавлением 0,5%-ного этанольного раствора реактива. Для осаждения 10 мг металла требуется 4—5 мл 0,5%-ного раствора реагента. Раствор с осадком выдерживают 5 мин. при 60—70°С, фильтруют через стеклянный фильтр, осадок промывают горячей водой, содержащей немного этанола, и высушивают при 105—110°С. Для осаждения серебра можно использовать также 2-меркаптобензимидазол [1619а].

Осаждение другими реагентами. Д и а з о а м и н о б е н з о л и *n*- а м и н о а з о б е н з о л [1304, 1306] выделяют серебро в виде осадков.

К нейтральному азотнокислому раствору серебра (0,03—0,1 г серебра) прибавляют по каплям при перемешивании 2—3-кратный избыток 1%-ного этанольного раствора диазоаминобензола, осадок фильтруют, высушивают при 110°С, прокалывают и взвешивают в виде металлического серебра. Ошибка определения $\leq 0,4\%$, при полумикроопределении (0,02—0,002 г Ag) — 1,5%. Осаждение с *n*-аминоазобензолом проводят в водно-этанольной среде, прибавляя эфирный раствор реагента, и заканчивают определение сжиганием осадка до металла. В присутствии Ni, Cd и Cu получаются завышенные результаты; K, Na и Pb определению не мешают.

М е р к а п т о б е н з т и а з о л (каптакс) [1173] осаждает хлопьевидный осадок внутрикмоплексной соли состава $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{NCS}_2$. Избирательность реагента можно значительно повысить введением тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III). В аммиачном растворе комплексона II реагент осаждает только серебро и Hg(II) , а большинство других катионов, за исключением золота и металлов платиновой группы, маскируются. Если присутствуют 4-зарядные ионы металлов и Be, их маскируют винной кислотой.

2-М е р к а п т о - 5 - а н и л и н о - 1,3,4 - т и о д и а з о л [1350] образует с серебром в водно-этанольной среде кристаллический осадок белого цвета состава $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{S}_2$. Разработаны два варианта определения металла: в этанольно-водной среде и в отсутствие этанола.

По первому варианту к 2—10 мл анализируемого раствора прибавляют 10 мл этанола, нагревают на водяной бане и вводят по каплям подогретый раствор реагента (1 г 2-меркапто-5-анилино-1,3,4-тиодиазола растворяют при нагревании в 100 мл этанола, фильтруют и хранят в темной герметически закрытой склянке) до полного осаждения серебра. Фильтруют через фильтрующий тигель, промывают последовательно 50%-ным $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%-ным $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (5—10 мл) и эфиром (3—5 мл). Высушивают в вакуум-экситаторе и взвешивают. Фактор пересчета на серебро равен 0,34124. Для приготовления водного раствора 1 г реактива обрабатывают 40 мл 0,1 N NaOH, разбавляют водой до 100 мл, нагревают и фильтруют; водный раствор реактива

менее устойчив (3—4 дня). Осаждение по второму варианту производят так же, как и по первому, только без этанола; образующийся осадок аморфный. Осадок выдерживают 15 мин., промывают горячей водой и 3—5 мл этанола. Продолжительность определения в этанольной среде 45 мин., в водной — 80 мин., предельная концентрация 8 мг/мл Ag.

Описана методика гравиметрического определения серебра в растворах чистых солей осаждением 2-амино-1,3,4-тио-диазоло-5-тиолом [799] и 2-меркаптобензоксазолом [576].

Спиртовой раствор диаллилдитиокарбамидгидразина (дальзин) [817, 818] при pH 4,7—5,1 осаждает количественно серебро в виде соединения $\text{AgC}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2$.

При определении серебра в смесях с кадмием и висмутом вводят комплексон III. Анализируемый раствор AgNO_3 нейтрализуют раствором Na_2CO_3 , образующуюся муть растворяют добавлением лимонной кислоты, разбавляют водой до 200 мл, добавляют несколько капель индикатора Весслона, этанольного раствора реактива и Na_2CO_3 до окрашивания раствора в серый цвет и коагуляции осадка. Через 1 час осадок отфильтровывают на тигле Гуча, промывают сначала водой, а затем холодным метанолом для удаления избытка осадителя. Осадок высушивают при 75° С и взвешивают. Определение серебра в смесях с цинком и никелем проводят аналогично.

Диэтилдитиофосфорная кислота [622, 1394] осаждает серебро в виде белого осадка состава $\text{AgC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PS}_2$.

Осаждение проводят в 50 мл нейтрального или слабокислого (pH ≤ 1) раствора, содержащего 0,01—0,1 г металла в виде нитрата, к которому прибавляют 1,5—2-кратный избыток осадителя. Осадок фильтруют через тигель № 3 или № 4, промывают 100—150 мл воды, содержащей несколько капель раствора реактива, высушивают 1 час при 105—110° С. Фактор пересчета на серебро 0,36819, ошибка определения $\leq 0,4\%$. Реактив осаждает также Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} (свинец из сильноокислого раствора).

n-Фенилен-ди-(1-тетразолин-5-тион) [512], растворенный в ацетоне, образует с ионами серебра осадок белого цвета состава $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Осадок нерастворим в воде, ацетоне, спиртах, эфире, пиридине и углеводородах.

1—2 мл анализируемого раствора (5—25 мг/мл Ag) разбавляют до 50 мл, прибавляют 4—6 капель концентрированной HNO_3 и 2%-ный раствор реактива в ацетоне или 90%-ном этаноле (по 2 мл на 1 мг Ag), перемешивают, через 15—20 мин. выделившийся осадок отфильтровывают через тигель средней пористости, промывают 50 мл воды и 25 мл ацетона или 90%-ного этанола, высушивают в вакуум-экссикаторе и взвешивают.

Метод позволяет определить 1—50 мг Ag с ошибкой $\sim 5\%$, продолжительность анализа 1 час. Определению мешают Cu, Cd, Au, Rh, Ru и CN^- .

В и с м у т и о л II (калиевая соль фенилдитиобиазолонсульфида) [1169, 1172] осаждает серебро в присутствии NH_4NO_3 из азотнокислых ($\leq 0,2 N$), сернокислых и уксуснокислых ($\leq 0,1 N$) растворов, а также из нейтральных и аммиачных растворов в виде соединения состава $\text{AgC}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2$. Комплексон III, тартраты, цитраты, цианиды и тиосульфаты осаждению не мешают. Реактив при кислотности $\geq 0,1 N$ осаждает только элементы сульфидной группы, поэтому можно отделить серебро от щелочноземельных и редкоземельных элементов, Be, Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Cr, Al, Ce^{3+} , Ti, Zr, Th, UO_2^{2+} , PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} . При pH 5—9 осаждению не мешают все перечисленные выше ионы, а также Fe, Ce(IV), As, Sb, Sn, Bi, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. С применением комплексона III при pH 5—9 серебро отделяют от Pb, Cu, Cd, Tl(I) и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, а также от всех упомянутых выше ионов, за исключением Sn(IV). Осаждению мешают Hg(I), Hg(II), Pt, Pd, Au и иодиды. Мешающее влияние Sn(IV) устраняется одновременным применением комплексона и тартрата, а Pd^{2+} и Au^{3+} маскируют цианидами и тиосульфатом соответственно.

Пример определения серебра в присутствии благородных металлов: к анализируемому раствору, содержащему Os, Ir, Ru и Rh, прибавляют 1 г комплексона III, разбавляют до 125 мл, устанавливают pH в пределах 5—9, нагревают до 50—60° С и при перемешивании прибавляют по каплям 0,5%-ный раствор висмутиола. Осадок сушат при 110—120° С. Применяя тиосульфат натрия при pH 8—9, осаждают серебро в присутствии осмия, иридия, родия и золота. При pH ~6 осаждают серебро из цианидных растворов в присутствии палладия. Отделение и определение в присутствии платины ограничено.

Кроме перечисленных органических реагентов, для гравиметрического определения серебра в виде труднорастворимых внутрикислородных соединений предложены монофенил-, моноаллил-, гидразодикарбонтиоамид [1351], 5-амино-2-*n*-нитрофенилимино-4-тиазолидон [1312], *o*-таллилтиогидантоин [1404], сульфат *S*-метилтиомочевины (осаждает в виде метилмеркаптида серебра CH_3SAg) [1481], *n*-диметил-, *n*-диэтиламинобензилиденроданин [1393], бензиловая кислота [941, 942], меркаптофенилтиотиодиазолон [1171, 1172], *сим-м-ди-м-*, и *сим-м-ди-п-*толилтиовиуловровые кислоты [593], фенилгидразиндитиокарбаминовая кислота [1249], *м*-(меркаптоацетамидо)фенол [1339], ксантогенат калия [1511], танниновая кислота [143] и комплексное соединение серебра с тиомочевинной и пикриновой кислотой состава $[\text{Ag}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ [1510].

Определение в виде сульфида серебра

Существуют методы, основанные на образовании Ag_2S при взаимодействии Ag^+ с серусодержащими органическими реагентами.

Этилентретиокарбонат [513, 514] образует с серебром комплексное соединение состава 1 : 1, которое при выдерживании и нагревании с маточным раствором количественно переходит в сульфид Ag_2S . Осадок сульфида высушивают при 110°C и взвешивают. Метод использован для гравиметрического определения серебра в присутствии больших количеств свинца. Осаждение проводят в присутствии NH_4NO_3 , улучшающего качество осадка; при отношении $\text{Pb} : \text{Ag} > 1$ осадок кипятят с $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. При определении 111,5 мг серебра в присутствии 0,2—22 г свинца максимальная ошибка составляет 0,99%.

Тиомочевина [1504] и **тиоацетамид** [684] при кипячении в щелочной среде осаждают серебро в виде крупнокристаллического, легко фильтрующегося осадка сульфида серебра. Тиоацетамид [994] используют для определения $\geq 0,1$ г/л серебра в тиосульфатных фиксирующих ваннах при $\text{pH} \geq 12$.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Наиболее распространенные титриметрические методы определения серебра основаны на реакциях осаждения, комплексообразования и реакциях окисления-восстановления. В методах титрования по реакциям осаждения в качестве титрантов используют растворы галогенидов, роданидов или цианидов щелочных металлов. Титрование можно вести как без индикатора (метод Гей-Люссака) [1667], так и в присутствии индикаторов — хромата калия (метод Мора) или железоаммонийных квасцов (метод Фольгарда). Последний метод получил наибольшее распространение.

Образующиеся при титровании осадки галогенидов или других труднорастворимых соединений серебра склонны к коллоидообразованию. Поэтому здесь нередко используются адсорбционные индикаторы — органические вещества, которые адсорбируются поверхностью осадков и изменяют свой цвет в точке эквивалентности.

Известны косвенные титриметрические методы определения, основанные на обменных реакциях ионов серебра с цианидным комплексом никеля, сульфидом меди, на восстановлении ионов серебра металлической медью или амальгамами висмута, цинка, кадмия и последующем комплексонометрическом титровании обменивающихся ионов, выделившихся в количестве, эквивалентном содержанию серебра. К непрямым титриметрическим методам относится также осаждение серебра в виде труднорастворимых соединений с органическими или неорганическими реагентами с последующим титрованием избытка осадителя подходящим реагентом или растворение соединения серебра в цианиде калия, избыток которого оттитровывают стандартным раствором нитрата серебра в присутствии иодида калия.

Из методов окисления-восстановления предложено восстанавливать ионы серебра до металла органическими или неорганиче-

скими восстановителями. После этого титруют окисленную форму восстановителя, количество которой эквивалентно содержанию серебра. Конечную точку титрования устанавливают посредством органических окислительно-восстановительных индикаторов. Значительно реже применяются прямые комплексонометрические методы.

Получили также развитие методы титрования серебра с электрохимической регистрацией точки эквивалентности.

Методы титрования с применением индикаторов

Титрование роданидом калия или аммония (метод Фольгарда)

Это один из важнейших титриметрических методов определения серебра. Метод основан на реакции между ионами Ag^+ и SCN^- и образовании малорастворимого осадка роданида серебра по реакции: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$. В качестве индикатора применяют раствор нитрата железа или железоаммонийных квасцов. Образование AgSCN продолжается до тех пор, пока к исследуемому раствору не будет прибавлено эквивалентное содержанию серебра количество раствора NH_4SCN или KSCN .

После точки эквивалентности появляется избыток ионов SCN^- , которые образуют с ионами Fe^{3+} окрашенный в красный цвет комплекс FeSCN^{2+} . Титрование проводят в кислой среде, лучше всего в 0,4—0,6 *N* HNO_3 .

Определению серебра титрованием роданидом мешают Ni, Co, Pb, Cu, Hg и другие металлы, образующие комплексные соединения с роданид-ионами, а также хлориды и сульфиды. В присутствии сульфатов образуется смешанный осадок [531] роданида и сульфата серебра. Кроме того, мешают ионы, связывающие ионы серебра в комплексы, а также окислы азота и нитрит-ионы, окисляющие роданид-ионы. Поэтому окислы азота необходимо предварительно удалить кипячением раствора. Азотная кислота образует с роданистоводородной кислотой окрашенное в красный цвет соединение, мешающее титрованию своей окраской. Под конец титрования происходит коагуляция коллоидного раствора роданистого серебра, и мутный раствор над осадком становится прозрачным.

Поверхность осадка адсорбирует некоторое количество ионов серебра, поэтому окраска роданида железа появляется до достижения точки эквивалентности. Однако эта окраска исчезает, так как ионы серебра постепенно реагируют с роданидом. Титрование прекращают после появления исчезающей при энергичном взбалтывании раствора окраски роданидного комплекса железа. Рекомендовано [483, 687, 1403] перед титрованием роданидом добавлять к раствору 1—2 *мл* бензола, хлороформа или другого не смешивающегося с водой органического растворителя. Органи-

ческий растворитель смачивает поверхность осадка роданида серебра и препятствует взаимодействию осадка с роданид-ионами.

Метод Фольгарда можно применять для определения серебра в смесях, содержащих свыше 50% меди [1479]. Основную массу меди выделяют на колонке сульфогля в Н-форме, промывая ее после адсорбции серебра и меди деминерализованной водой. Ввиду предпочтительного обмена серебра количество удержанных ионов меди незначительное. Затем колонку промывают 6%-ным раствором азотной кислоты и титруют серебро роданидом. Погрешность определения не более $\pm 0,5\%$.

Титриметрическое определение серебра в его сплавах с высоким содержанием меди [1401] основано на предварительном выделении серебра из раствора металлическим алюминием. Осадок серебра растворяют в разбавленной азотной кислоте и титруют NH_4SCN с ионами железа(III) в качестве индикатора.

Анализируемый образец ~ 1 г растворяют в смеси 3 мл конц. H_2SO_4 , 3 мл конц. HNO_3 и 14 мл H_2O и упаривают до белых паров SO_3 . Остаток растворяют в 100 мл воды, вводят примерно 0,03 г алюминиевой фольги и кипятят 15—20 мин. Прозрачный раствор декантируют через бумажный фильтр, выделенное металлическое серебро растворяют в разбавленной азотной кислоте и титруют раствором роданида аммония. Серебро осаждают также в аммиачной среде ацетиленом в виде осадка ацетиленида серебра $\text{CH}\equiv\text{CAg}$ [369], который растворяют в 25%-ной азотной кислоте и титруют роданидом аммония.

Микрограммовые количества серебра [397] определяют титрованием роданидом в тонких пленках, нанесенных катодным распылением на кварцевую или стеклянную пластинки.

Титрование с адсорбционными индикаторами

Известны методы прямого титриметрического определения серебра, основанные на реакциях осаждения с применением цветных, флуоресцентных и окислительно-восстановительных адсорбционных индикаторов. Серебро титруют галогенид-, цианид- или роданид-ионами в присутствии различных цветных индикаторов. Определение серебра [732, 1644] титрованием в щелочной среде цианидом калия с индикаторами *n*-диметиламинобензильденроданином или тиофлуоресцеином заключается в следующем.

К анализируемому раствору [732] прибавляют 5 мл 1 *N* раствора NH_3 и 5 мл 1 *N* NaOH , разбавляют водой до 50—100 мл, вводят 1 мл 0,05%-ного раствора тиофлуоресцеина в разбавленном растворе NH_3 или 1 мл насыщенного метанольного раствора *n*-диметиламинобензильденроданина и титруют 0,01—0,1 *M* раствором KCN до появления голубой окраски (тиофлуоресцеин) или до перехода красной окраски в желтую (*n*-диметиламинобензильденроданин). Ошибка определения в первом случае составляет 0,5%, во втором 0,9%.

В присутствии ионов Ni, Cu, Co и других тяжелых металлов, за исключением Hg, необходимо прибавлять комплексон III. При титровании с *n*-диметиламинобензилиденроданином не мешают ионы Zn, Cd, Ni, а также Pd и Cl⁻-ионы.

В качестве адсорбционных индикаторов при титровании серебра галогенид- и роданид-ионами испытаны 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [1484], *o*,*o*-дизопропоксibenзидин [1488], метаниловый желтый [628], анилиновый синий [107], щелочной голубой [107], *o*-толлидинат меди [1485, 1486], *o*-дианизинат меди или ванадата [1486, 1487], бензидин или бензидинат меди [1486], 3,3"-диэтилбензидин и 3-метилбензидин [571], *n*-этоксихризоидин [1440, 1561], бензолазо-1-нафтиламин [1562], ализаринсульфонат натрия, фенолфталин, феноловый красный, тартразин и кошениль [1286].

Предложено также титровать стандартный раствор нитропруссид натрия [1515] анализируемым раствором соли серебра в присутствии 0,5%-ного раствора эозина в качестве цветного адсорбционного индикатора. В точке эквивалентности осадок нитропруссид серебра коагулирует и окрашивается вследствие адсорбции эозина в красный цвет. При висмутометрическом определении серебра используют хинолин [1479].

Ниже приведены методики определения серебра с метаниловым желтым (4-анилиноазобензол-3-сульфокислота) [628] и *o*-толлидином [1485]. Метаниловый желтый применяют в качестве адсорбционного индикатора при титровании серебра бромидом калия. Индикатор дает отчетливую точку перехода при работе с 0,1—0,01 *N* раствором бромиды. Титрование можно проводить в присутствии азотной кислоты в широком диапазоне кислотности, вплоть до 3 *N* по азотной кислоте. Определению серебра мешают ионы ртути(I) и (II).

Анализируемый раствор соли серебра (50—100 *мл*) подкисляют азотной кислотой, прибавляют 5—8 капель 0,2%-ного водного раствора метанилового желтого и титруют, в зависимости от содержания серебра, 0,1 или 0,01 *N* раствором бромиды калия до перехода желтой окраски в синюю.

o-Толлидин в виде *o*-толлидината меди испытан в качестве адсорбционного индикатора при титровании серебра бромидом или иодидом [1485]. Адсорбируясь на осадке, *o*-толлидинат меди изменяет в точке эквивалентности голубую окраску на желто-коричневую, так как на осадке начинают адсорбироваться избыточные галогенид-ионы, которые десорбируют *o*-толлидинат меди, изменяя соответственно окраску.

К 5—10 *мл* исследуемого раствора серебра добавляют избыток ледяной уксусной кислоты в количестве 5—7 *мл* для 1 *N*, 1 *мл* для 0,01 *N* и 0,5 *мл* для 0,001 *N* раствора серебра. Затем добавляют 1,5 *мл* нитрата меди (4,6 г Cu(NO₃)₂·6H₂O в 100 *мл* воды) и 6 капель 1%-ного спиртового раствора *o*-толлидина. Титруют 0,1 или 0,01 *N* раствором бромиды или иодида до перехода желтой окраски в голубую.

Флуоресцирующие адсорбционные индикаторы

Индикатор	Концентрация индикатора, мг/10 мл	Цвет флуоресценции		Ионы-осадители	Литература
		в начале титрования	в конце титрования		
Флуоресцеин	0,01—0,12	Нет	Желто-зеленая	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	[919, 1071]
Эозин	0,1—0,4	»	Сине-зеленая	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻	[919, 1071]
Сернокислый хинин	0,05—0,15	Синяя	Темно-пурпурная	Cl ⁻	[926]
Тиофлавин S	0,05—0,5	Темно-синяя	Желто-белая	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	[1071]
Примулин	0,04—0,5	Нет	Светло-синяя	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	[919, 1072]
Трипафлавин	0,04—0,05	Желто-зеленая	Светлая	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	[919, 1072]
Родамин 6Ж	0,06—0,1	»	Нет	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	[1072]
1,1-Диметилбензоксапин	Насыщенный метанольный раствор	Нет	Зеленая	CN ⁻	[562]
1,1-Диметилбензтиоцианин	То же	»	»	CN ⁻	[562]
Эритрозин	0,03—0,4	»	Светло-зеленая	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ ,	[1072]
Флоксин	0,2—0,25	»	Желто-зеленая	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , SCN ⁻	[1072]
Умбеллиферрон	0,02—0,15	»	Синяя	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻	[1072]
β-Метилумбеллиферрон	0,04—0,1	»	Нет	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , CrO ₄ ²⁻	[919, 1072]

При использовании в качестве адсорбционного индикатора феносафранина [1487а] на поверхности осадков галогенидов серебра в результате фотохимических процессов образуются двух- и трехзарядные ионы.

В табл. 24 приведены флуоресцентные адсорбционные индикаторы, используемые в титриметрических методах определения миллиграммовых количеств серебра при ультрафиолетовом облучении.

При титровании раствором хлорида натрия или бромида калия рекомендовано использовать флуоресцеин, тиофлавин, примулин, озин и умбеллиферрон, если титруют раствором иодида калия, β -умбеллиферрон в случае хромата калия [919, 1072].

Серебро можно определять методом обратного титрования раствором КJ, используя окислительно-восстановительные адсорбционные индикаторы. Адсорбированные на поверхности осадка AgJ ксиленоловый синий [627] и патентованный голубой (кислотный трифенилметановый краситель) [629] в присутствии в растворе незначительного количества J_2 ведут себя как обратимые редокс-индикаторы. При наступлении конечной точки титрования адсорбированные на поверхности осадка индикаторы окисляются ионами J^+ или JOH с изменением окраски. Серебро служит катализатором образования положительно заряженных ионов иода в реакции $J_2 \rightleftharpoons J^+ + J^-$.

Методы окислительно-восстановительного титрования

Прямые титриметрические методы определения серебра, основанные на реакциях окисления-восстановления, не находят широкого применения. Предложен метод определения серебра, основанный на его восстановлении до металла с помощью титрованного раствора $FeSO_4$ в присутствии фторидов щелочных металлов при рН 4,10—4,65 с использованием в качестве окислительно-восстановительного индикатора вариаминового синего [840] или в присутствии этого же индикатора посредством восстановления аскорбиновой кислотой [835]. Метод использован для анализа монет.

Значительно большее распространение получили косвенные определения по методу окисления-восстановления. Аскорбиновая кислота [556], *d*-сорбоза, *d*-галактоза, *d*-фруктоза, *d*-глюкоза и формальдегид [944] восстанавливают при определенных условиях ионы серебра до металла. Осадок металлического серебра отделяют, растворяют в избытке $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4$ и $4 N H_2SO_4$ и титруют ионы железа(II), количество которого эквивалентно содержанию серебра в анализируемом растворе, стандартными растворами $Ce(SO_4)_2$ или бихромата калия в присутствии *N*-фенилантрапилоевой кислоты [944]. При восстановлении *l*-аскорбиновой кислотой образуется дегидро-*l*-аскорбиновая кислота; избыток восстановителя титруют раствором *N*-бромсукцинимидом в присутствии иодида калия и крахмала [556].

Серебро можно осадить в виде роданида титрованным раствором NH_4SCN , отделить осадок и оттитровать избыток роданида перманганатом калия [453] или сульфатом церия (IV) [1032]. После осаждения AgI стандартным раствором иодида калия избыток последнего оттитровывают перманганатом калия в присутствии силоксена в качестве хемилюминесцентного индикатора [835а].

Методика анализа в последнем случае сводится к следующему. К определяемому раствору, содержащему 50—500 мг серебра, прибавляют избыток 0,1 N раствора KJ, 20 мл 2 N H_2SO_4 и оттитровывают остаток KJ 0,1 N раствором KMnO_4 с силоксеном. Содержание серебра определяют по разности между прибавленным количеством KJ и пошедшим на титрование количеством KMnO_4 . 1 мл 0,1 N раствора KMnO_4 соответствует 10,788 мг серебра.

Осажденное посредством соли Рейнке труднорастворимое соединение серебра $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ разлагают разбавленным раствором NaOH при умеренном нагревании, затем после отделения Ag_2O титруют роданид-ионы раствором иодата в солянокислой среде [23]. Еще один косвенный метод определения серебра основан на осаждении его гексааминокобальтихлоридом и избытком тиосульфата натрия в виде соединения состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ [1650]. Осадок отфильтровывают и определяют в фильтрате избыток $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ иодометрическим титрованием.

Известен титриметрический метод определения серебра, основанный на осаждении его в виде $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и последующем превращении осадка в гексацианоферроат $\text{KAg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при обменной реакции с гексацианоферроатом калия. Содержание Ag рассчитывают по количеству $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, эквивалентному содержанию серебра: ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ титруют стандартным раствором аскорбиновой кислоты в присутствии 2,6-дихлорфенолиндофенола в качестве индикатора [836]. Метод использован для определения больших содержаний серебра (107, 83—539, 40 мг); стандартное отклонение $\pm 0,34\%$. Предложено осаждают серебро меркаптоэтанолом в виде труднорастворимого соединения состава HOCH_2SAg и титровать избыток осадителя в фильтрате или в растворе осадка иодатом калия в присутствии иодистого калия и крахмала [680].

Рассмотренные выше методы титриметрического определения серебра не имеют каких-либо преимуществ перед методами титрования серебра в присутствии адсорбционных индикаторов. Операция фильтрования и промывания осадков приводит к большим затратам времени на анализ.

В титриметрических методах используют также восстановление серебра ионами хрома(III); образующиеся при реакции ионы хрома(VI) оттитровывают стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала [406]. Метод использован для определения содержания серебра(II) в форме AgO в электродах из окиси серебра [626].

Косвенные подометрические методы основаны на титровании серебра стандартным раствором иодида калия в присутствии окислителей — перекиси водорода [1537], бихромата калия [1538], меди(II) [1412], иода [447, 1172]. Точка эквивалентности характеризуется появлением синего окрашивания адсорбционного соединения иода с крахмалом. Титрование можно проводить стандартным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии иода и крахмала [434] или в отсутствие окислителей титрованием избытка иодионов стандартным раствором соли двухвалентной ртути с 1-фенилтиосемикарбазидом в качестве индикатора [176]. Иодометрический метод использован для определения содержания серебра(II) в комплексном соединении с дипиридилем состава $[AgDip_2](NO_3)_2$ [590]. Комплексы серебра(II) могут использоваться в качестве окислителей. Исследовано [1124] окисление органических соединений в воде, диметилсульфоксиде и в смеси диметилсульфоксида и диметоксиэтана пикוליном серебра(II). Толуол окисляется в бензойную кислоту, фенилэтил — в ацетофенон, альдегиды превращаются в соответствующие кислоты, а первичные спирты — в альдегиды.

Комплексонометрическое титрование и другие методы

Комплексное соединение серебра с комплексом III малоустойчиво, поэтому прямое комплексонометрическое определение серебра применяется редко. Прямое титрование возможно в аммиачно-щелочной среде с индикатором — смесью тимолфталексона и диметилтимолового желтого в соотношении 10 : 1 [1064]. Точка эквивалентности характеризуется переходом ярко-синей окраски раствора в светло-желтую.

Методика определения в растворах чистой соли сводится к следующему.

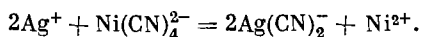
К 5 мл нейтрального анализируемого раствора прибавляют по 5 мл раствора NH_3 (1 : 4), 2 капли 0,1%-ного раствора диметилового желтого и 0,5 мл 0,1%-ного раствора тимолфталексона и титруют 0,1 М раствором комплексона III до изменения окраски раствора.

Метод пригоден для определения серебра в отсутствие посторонних ионов, так как в щелочной среде с комплексом взаимодействуют многие другие металлы.

Гишуровая кислота образует с серебром растворимое в воде комплексное соединение при соотношении компонентов 1 : 1. Это использовано для комплексонометрического определения ультрамалых количеств серебра с индикатором ксиленоловым оранжевым или конго красным [1092]. Переход окраски в точке эквивалентности для ксиленолового оранжевого наблюдается при pH 5,2 от розовой до светло-желтой, а для конго красного — от фиолетовой до красно-фиолетовой. Метод использован для прямого комплексонометрического определения серебра и кадмия

при совместном присутствии. Ошибка определения $2,16 \cdot 10^{-4}$ — $5,4 \cdot 10^{-4}$ мг/л серебра в искусственных смесях составляет 0,5%.

Значительно большее распространение получили непрямые методы. Ионы серебра реагируют с цианидными комплексами никеля или кадмия [155, 1142], количественно замещая названные элементы в этих комплексах, например, по реакции



Реакция обмена протекает количественно также с труднорастворимыми солями серебра. Вытесненные ионы, количество которых эквивалентно содержанию серебра, титруют растворами комплексона III или нитрилтриуксусной кислоты обычным способом. Метод пригоден для определения серебра в растворах чистых солей и в цианистых ваннах для электролитического серебрения. В последнем случае цианид серебра следует предварительно разрушить нагреванием с персульфатом [1082] или упариванием в смеси серной и азотной кислот [1293]. Методика определения в цианистых ваннах [1082] сводится к следующему.

К 5 мл анализируемого раствора прибавляют приблизительно 2 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагревают до прекращения выделения пузырьков газа и оставшийся небольшой желтоватый осадок растворяют в нескольких каплях азотной кислоты (1 : 1) при нагревании. Раствор охлаждают, добавляют 100—150 мл воды, 10—20 мл конц. раствора NH_3 , 5 мл 5%-ного раствора цианида никеля (14 г кристаллического сульфата никеля растворяют в 200 мл воды, прибавляют 13 г цианида калия, раствор фильтруют и фильтрат разбавляют до 250 мл) и титруют 0,05 М раствором комплексона III в присутствии мурексида до перехода желтоватой окраски в пурпурную.

Иногда используют обратное титрование избытка титрованного раствора комплексона III стандартным раствором соли свинца в присутствии 1-(2-пиридилазо)нафтола, например в случае определения серебра в комплексном соединении с фталоцианином [728].

Обменная реакция между ионами серебра и осадком сульфида меди использована для непрямого трилометрического определения серебра [927].

Косвенные комплексометрические методы определения основаны также на реакциях восстановления ионов серебра до металла амальгамами висмута, кадмия, цинка [543] и металлической медью [969]. Переходящие в раствор ионы, количество которых эквивалентно содержанию серебра, титруют раствором ЭДТА.

Существуют косвенные титриметрические методы, в которых осадок хлорида серебра или труднорастворимых соединений серебра с 1,2,3-бензтриазолом [725], висмутиолом [1169] растворяют в избытке титрованного раствора цианистого калия. Избыток последнего оттитровывают стандартным раствором нитрата серебра в присутствии иодида калия.

Известны ацидиметрические приемы определения. Так, при взаимодействии осадков карбоната или гидроксида серебра с тиосульфатом натрия образуются растворимые тиосульфатные комплексы. Выделяющееся при реакции эквивалентное количество соды или щелочи оттитровывают соляной кислотой [819].

В качестве индикатора при экстракционно-титриметрическом определении серебра можно использовать раствор дитизона в CCl_4 или $CHCl_3$. Титрование проводят стандартным раствором иодистого калия [759], диэтилдитиокарбамината натрия в присутствии тиосульфата [1544]. Титрование дитизоном можно проводить экстракционно-фотометрически [888, 1297].

Из сернистых растворов [528] экстрагируют серебро хлороформным раствором дитизона, избыток реагента в экстракте отмывают разбавленным раствором аммиака; экстракт взбалтывают с аммиачным раствором цианида калия и выделившийся дитизон титруют стандартным раствором нитрата свинца. Ошибка определения 0,005—0,03 мг серебра составляет $\pm 2\%$.

При взбалтывании растворов солей серебра с титрованными растворами *n*-диметиламинобензилденроданина и 5-роданин-*N*-метиланилилотриметана [1161] в CCl_4 на границе раздела фаз количественно выделяются осадки соединений серебра с реактивами, что использовано в так называемом методе трехфазного титрования. Титрование ведут до исчезающей при взбалтывании фаз желтой или оранжевой окраски органического слоя. При рН водной фазы 2—5 этим методом можно определить 2—20 *мкг* серебра с ошибкой $\leq 0,2$ *мкг*; продолжительность определения 15—20 мин. Термометрическое титрование серебра цианидом описано в работе [1375].

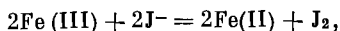
Методы титрования с электрохимической регистрацией точки эквивалентности

Амперометрическое титрование

Амперометрические методы определения основаны главным образом на реакциях образования ионами серебра труднорастворимых осадков с органическими и неорганическими реагентами. В качестве титрантов используются преимущественно органические серусодержащие соединения или иодид-ионы. Титрование проводят с платиновым вращающимся электродом, так как металлическая ртуть взаимодействует с ионами серебра, восстанавливая их до металла. Известны два варианта титрования: катодный, основанный на восстановлении ионов серебра или органического реагента, и анодный, — при котором фиксируется ток окисления иодид-ионов или серусодержащих реактивов на аноде [357].

Ионы серебра восстанавливаются без наложения внешнего напряжения при потенциале ртуть-иодидного электрода, равном $+0,002$ в (потенциал этого электрода относительно нас.к.э.

равен $-0,23$ в). При этом потенциале титрованию раствором КJ не мешают соизмеримые количества Pb(II) и Tl(I), так как они в этих условиях не восстанавливаются. Ионы металлов с положительным потенциалом — Cu(II), Bi(III), Sb(III) и Fe(III) могут восстанавливаться вместе с серебром. Однако в присутствии комплексона III многие металлы не мешают иодидному методу определения без наложения внешнего напряжения [798]. К ним относятся Pb, Cu, Bi, Fe, Zn, Cd, Tl, As и Sb. Мешающее влияние практически любых концентраций Cu(II), Bi(III) и Sb(III) можно также устранить наложением на электроды внешнего напряжения в пределах от 0,4 до 0,45 в (ртуть-иодидный электрод). Hg(II) мешает в соизмеримых и превышающих содержание серебра концентрациях. Из-за близости нормальных электродных потенциалов систем Ag^+/Ag^0 и Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,7996 и 0,77 в соответственно) мешающее влияние железа(III) путем изменения величины внешней э.д.с. устранить не удается. В присутствии ионов железа(III) возможна реакция окисления иодид-ионов



однако равновесие этой реакции смещено влево, вследствие связывания иодид-ионов серебром. Ток восстановления железа(III) устраняют введением фторидов [355]. Катодный метод рекомендован для определения серебра в смазочных маслах, галенитах, сфалеритах, халькопиритах и других минералах и рудах [355, 357].

При титровании серебра раствором КJ точку эквивалентности можно установить биамперометрическим методом с двумя платиновыми или ртутными электродами, накладывая на них поляризующее напряжение около 50 мв [1052, 1061]. Метод рекомендован для определения серебра и ртути в амальгаме серебра.

Можно проводить титрование растворами, содержащими хлорид- или бромид-ионы, при потенциале $+0,05$ в, при котором эти ионы диффузионных токов не образуют [643] без внешнего источника тока, с накоротко замкнутыми насыщенным каломельным электродом и платиновым электродом. Конечная точка титрования наблюдается более четко в присутствии спирта или ацетона. Однако этот метод не имеет особых преимуществ перед иодидным. Титрование хлоридом без наложения внешней э.д.с. с серебряным амальгамированным индикаторным электродом и иодид-хроматным электродом сравнения использовано при анализе посеребренных деталей, сплавов серебра и цианидных электролитов для серебрения [136].

Известны и другие методы титрования неорганическими ионами, например молибдатом натрия при pH 7,3 [943] или пированадатом натрия при pH 7—8 [1428]. Точку эквивалентности фиксируют по току восстановления серебра на ртутном капельном электроде при $-0,3$ в (наос.к.э.). Молибдат- и пированадат-ионы в указанных условиях электрохимически неактивны. Точные результаты могут быть получены лишь при высокой концентрации серебра

в растворе. Можно титровать и растворами ферроцианида, роданида или нитропруссиды натрия на фоне 0,1 *M* нитрата калия при потенциале ртутного капельного электрода от $-0,3$ до $-0,5$ в (нас.к.э.) [1037].

Титрование раствором соли Fe(II) в присутствии комплексона III осуществляется без наложения внешнего напряжения при pH 4,0—6,0 (нас.к.э.) [1356]. Комплексон III связывает ионы железа(III), понижая тем самым потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , что облегчает восстановление ионов Ag ионами Fe(II). Удовлетворительные результаты получены при соотношении серебро : комплексон III в пределах от 1 : 2 до 1 : 0,5. При этом можно определить 5 мг Ag в присутствии максимально 200 мг Pb и по 50 мг Cu, Bi или Cd [1356].

Косвенный метод определения основан на осаждении серебра селенистой кислотой при pH 7—8 и последующем амперометрическом титровании избытка последней гипобромитом натрия [786].

Титрование по току окисления избыточных иодид-ионов на платиновом аноде осуществляется при потенциале $+1,0$ в по отношению к ртутно-иодидному электроду [251, 356]. При pH 2—2,5 определению не мешают 1000-кратные количества Cu, Fe, Zn, Pb, Mn; мешающее влияние ионов палладия устраняется переводом его при pH 4—5 в аммиачный или пиридинатный комплексы [359, 399]. При pH 1—2 в сернокислой среде определяют сумму палладия и серебра [359], а добавлением аммиака до pH 4—5 титруют серебро, так как палладий при этом не осаждается иодидом. Если присутствует ртуть, то ее оттитровывают комплексоном III с танталовым электродом на фоне 0,1—0,5 *N* серной или азотной кислот при $+1,2$ в (нас.к.э.); после этого изменяют потенциал электрода до $+0,8$ в и титруют серебро иодидом [439].

Титрование по методу окисления иодид-ионов использовано для определения серебра в рудах, концентратах [141, 251, 356, 359], черновой меди [301], фармацевтических препаратах.

В табл. 25 приведена сводка органических реактивов, которые применяются для амперометрического титрования серебра. Точку эквивалентности устанавливают как по току катодного восстановления серебра или органического реактива, так и по току реактивов на аноде. Кроме того, описано амперометрическое титрование растворами дитизона [264], тиосалициловой кислотой [391], тиопиридином [390], 1-фенилтетразолин-5-тионом [1526], тетрафенилбором [974] и метилпроизводными 8-оксихинолина [44]; эти методы имеют ограниченное применение на практике.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрические методы титрования основаны на реакции образования малорастворимых простых или комплексных соединений серебра с органическими и неорганическими осадителями. Из титрантов используют преимущественно серусодержащие

Амперометрическое титрование серебра органическими реагентами

Титрант	Фоновый электролит	Электродный процесс и потенциал	Характеристика метода	Объект анализа	Литература
Диэтилдитиокарбаминат натрия	Раствор аммиака	По току окисления реагента при 0,4 в (нас. к.э.) на Pt-электроде	В присутствии комплекса III и винной кислоты определению не мешают Zn, Ni, Co, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn(II). Мешают Bi(III) и Hg(II), поэтому в их присутствии Ag выделяют в виде AgCl	Отходы сульфидного производства, концентраты цинкового и свинцовых производств, лекарственные препараты	[222]
Тиоацетамид	Аммиачный буфер, pH 5,6	По току восстановления Ag на Hg-капельном электроде при -0,4 в (нас. к.э.)	—	Растворы чистых солей	[1360]
Меркаптофенилтиотиадиазолон; меркаптобензтиазол	Комплекс III с добавкой желатина, pH 5—8	Без наложения внешней э.д.с. (ртуть-иодидный электрод и вращающийся Pt-электрод). По току восстановления Ag	Определению мешают Cl-ионы, Hg, Au и некоторые металлы платиновой группы	То же	[1174]
Меркаптобензтиазол	NH ₄ NO ₃ , ацетатный или янтарноборатный буфер, pH 3—7	По току окисления реагента на Pt-электроде при 0,4 в (нас. к.э.)	В присутствии аммиака определению не мешают Cl-ионы, Ni, Zn и Cu в количестве, равном содержанию Ag. При большом содержании Cu серебро осаждают в виде AgCl, растворяют в аммиаке и титруют реактивом	»	[414]

Титрант	Фоновый электролит	Электродный процесс и потенциал	Характеристика метода	Объект анализа	Литература
1-Фенил-2,4-дитиобиурет (этанольный раствор)	H_2SO_4 или HNO_3 , pH 5,6	То же при 0,5 <i>v</i> (нас.к.э.)	Определению мешают Cl-ионы, Hg, Au и Cu, 50—500-кратный избыток Fe, Ni, Co, Pb, Al, Zn, Sb, As, Bi, Cr, Mn и Rh	Растворы чистых солей	[417]
2,4-Дитиобиурет	H_2SO_4 или HNO_3 , pH 0—2	То же	То же	То же	[417]
Тиомочевина	0,1—0,2 <i>N</i> H_2SO_4	По току окисления реактива на вращающемся Pt-электроде при 1,2 <i>v</i>	—	»	[189]
Этилентиомочевина	0,1—0,2 <i>N</i> HNO_3	То же при 1,00 <i>v</i> (нас.к.э.)	—	»	[416]
Оксалат калия	0,1 <i>M</i> KNO_3 , pH 3,6—4,7	То же при 0,9—1,0 <i>v</i> (нас.к.э.)	Титрование проводят в присутствии спирта (1:1)	»	[415]
2-Меркаптобенз-оксазол	Ацетатный буфер с добавкой желатина	По току восстановления Ag на Hg-капельном электроде при —0,3 <i>v</i> (нас.к.э.)	Определению не мешает 4—5-кратный избыток Pb, Co, Ni, Cd, Zn, Mn, As(III), Sb(III), Bi(III), Hg(I) и (II). Мешающее влияние Cu устраняется прибавлением KCN.	—	[574]
	То же	То же	Определение Ag возможно в отсутствие Fe	Сплавы, содержащие Mn и Al	[575]

Титрант	Фоновый электролит	Электродный процесс и потенциал	Характеристика метода	Объект анализа	Литература
Бензимидазол-2-илметантиол	Ацетатный буфер, pH 4—6	То же при $-0,2$ в (нас. к.э.)	Определение не мешают Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Ni, As, Sb, Bi. Мешают Cu, Pd, Hg(I) и (II), Pt(IV) и ≥ 2 -кратные количества Fe	Сплавы серебра	[577]
Унитиол	$0,001-0,5 N HNO_3$	По току окисления реактива на вращающемся Pt-электроде при $0,8$ в (нас. к. э.)	Не мешают 1000-кратные количества Pb, Cd, Zn, Bi. Железо связывают прибавлением фторида или пирофосфата, медь — введением 30—50-кратного избытка Bi. В присутствии Pd титруют сумму Pd и Ag, а затем осаждают Ag в виде AgCl.	Растворы серебра в присутствии палладия	[358]
3-Фенил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирон	Ацетатный буфер, pH 4—6; $1 M KNO_3$	По току восстановления реактива на Hg-капельном электроде при $-0,25$ в (нас. к. э.)	—	Металлический индий	[45]
Этилксантогенат натрия	Смесь аммиачно-тарtratного раствора с KNO_3 , pH 7—9	По току восстановления Ag на вращающемся Pt-электроде при $0,5$ в	—	Растворы серебра в присутствии свинца	[789]
Тиомочевина	$0,2-1 M HNO_3$	По току окисления реактива на вращающемся Pt-электроде при $1,0-1,1$ в (нас. к. э.)	Титрованию не мешают < 10 г/л Zn и Cd, < 5 г/л Fe(III), < 1 г/л глицерина, CH_3CHO , $HCHO$	Растворы серебра в присутствии 250 г/л меди	[76]

Таблица 25 (окончание)

Титрант	Фоновый электролит	Электродный процесс и потенциал	Характеристика метода	Объект анализа	Литература
Тиомочевина	1 М HNO_3	То же при 0,1 в	Определению не мешают 200-кратные количества Cu . Анодная волна реактива образуется также на фоне 0,01 М растворов HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и 0,1 М раствора KCl	Сплавы Cu—Ag , растворы серебра в присутствии ртути	[418]
Гуанилтиомочевина	Раствор, рН 2,5—7,0	То же при 0,95—1,0 в (нас. к.э.)	Титрованию не мешают 1000-кратный избыток Zn , 100-кратный Pb , Ni , Cd , Fe и Al . В присутствии Hg сначала титруют сумму Hg и Ag , а затем осаждают Ag в виде AgCl и титруют Hg . Содержание Ag находят по разности. Мешают Bi и Sb	Производственные материалы	[374]
Аскорбиновая кислота	Аммиачный раствор, рН 6,5—7,0	Биамперометрическая система с двумя Pt -электродами и поляризуемым напряжением 50 мВ	Титрование Tl(III) проводят на фоне 0,1—1,0 N H_2SO_4 (100 мВ), а затем при рН 6,5—7,0 титруют Ag	Раствор серебра в присутствии таллия (III)	[1492]

соединения, образующие малорастворимые комплексы или осаждающие серебро в виде сульфида. Значительно реже используются реакции окисления-восстановления. В качестве индикаторных электродов служат серебряный, сульфид-серебряный и некоторые другие.

Методы осадительного титрования

Титрование тиаоацетамидом и тиобензамидом. В аммиачной среде [11] тиаоацетамид осаждаёт серебро в виде сульфида.

Навеску 0,1—0,2 г металлического серебра растворяют в минимальном количестве азотной кислоты, раствор упаривают почти досуха для удаления окислов азота, остаток растворяют в небольшом количестве воды и переносят в колбу емкостью 100 мл; 10 мл полученного раствора помещают в ячейку для титрования (сульфид-серебряный индикаторный электрод и нас. к. э. сравнения), прибавляют 20 мл смеси 0,2 N NH₄OH, 0,2 N NaNO₃, 0,03 N Ca(NO₃)₂ и титруют на холоду раствором тиаоацетамида.

При определении серебра в сплавах с медью сначала титруют серебро в аммиачной среде, затем прибавляют гидразингидрат и титруют медь. Реагент осаждаёт также свинец и таллий. Аналогично тиаоацетамиду можно титровать водно-спиртовым раствором тиобензамида [10].

Серебро можно осаждать в аммиачном растворе стандартным раствором тиаоацетамида и потенциометрически оттитровывать избыток последнего раствором иода [1466]. Описано также титрование серебра в кислой среде [1467]. Определению не мешают десятикратные количества Cd, Zn, Pb, Co и Fe. Титрование тиомочевинной см. [479].

Титрование диэтилдитиокарбаминатом натрия. Известно два варианта — титрование с вращающимся сульфид-серебряным индикаторным электродом, чувствительным к реактиву [281], и титрование с серебряным индикаторным электродом, чувствительным к ионам серебра [1584]. При титровании по второму способу внутрикомплексное соединение экстрагируют смесью спирта и эфира. Адсорбцию осадка на серебряном индикаторном электроде устраняют добавлением в анализируемый раствор нитрата калия. Хорошие результаты получены при титровании смеси серебра с медью, свинцом и цинком, а при титровании в смеси с медью, кадмием и цинком резкие скачки потенциала наблюдаются только для серебра и меди.

К 25 мл ~0,01 M нейтрального раствора нитрата серебра добавляют 25 мл воды, 2 г нитрата калия, 20 мл C₂H₅OH и 25 мл эфира и титруют 0,1 M раствором диэтилдитиокарбамината натрия, размешивая раствор после каждой добавки титранта до полной экстракции образующегося карбамината.

Определение по первому варианту проводят на фоне аммиачного буферного раствора с рН 10. При титровании 39—100 мг

серебра ошибка $\leq 2\%$. Можно определять серебро в присутствии цинка, а также суммарное содержание серебра и меди.

Титрование растворами алкилксантогенатов и арилдитиокарбаминатов. Определение основано на образовании труднорастворимых внутрикомплексных соединений серебра. Титруют спиртовыми растворами реагентов с серебряным индикаторным электродом и насыщенный каломельным электродом сравнения [48]. Оптимальные интервалы рН при титровании растворами бутил-, гексил- и нонилксантогенатом калия и дибутил- и дибензилдितिокарбаминатом натрия составляют 2,2—6,0; 1,8—6,0; 1,7—6,0; 3,9—6,0 и 1,3—6,0 соответственно. Скачок потенциала в точке эквивалентности увеличивается с ростом молекулярного веса реагентов. Возможно раздельное титрование серебра и таллия в смесях.

Серебро, а также медь и свинец можно раздельно потенциометрически титровать ксантогенатами нормального жирного ряда, начиная от метилксантогената [153]. С повышением молекулярного веса увеличивается устойчивость ксантогенатов в кислой среде.

Титрование раствором дитиоамида. Индикаторным электродом служит серебряный электрод. Для связывания мешающих ионов в анализируемый раствор вводят фторид натрия, комплексон III и бифталат калия [1034б]. Этим методом можно определять серебро в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$ со стандартным отклонением 1,26—0,03%. Определению не мешают Zn, Cu(II), Cd, Co, Pb и Ni; Hg(II) и Fe ухудшают форму кривой титрования. В отсутствие комплексона III можно титровать сумму Ag(I) и Cu(II) [1035] в их смесях, содержащих 1—99% серебра.

К анализируемому раствору добавляют 1 г бифталата калия, 0,5 г фторида натрия, разбавляют водой до 100 мл и титруют раствором дитиоамида с 2—3-минутными промежутками между добавлением порции титранта для установления равновесного потенциала. После каждого титрования серебряный электрод механически очищают от окисной пленки погружением в 0,05 M раствор роданида калия на 1 мин. и ополаскивают водой.

При малых содержаниях серебра в пробе не удается получить двух раздельных скачков потенциала, поэтому проводят два параллельных титрования. В один раствор вводят 0,1 г комплексона III для связывания меди и титруют серебро более разбавленным раствором титранта. Во втором титровании (без комплексона) определяют сумму серебра и меди.

В области концентраций серебра $1 \cdot 10^{-5}$ — $6,4 \cdot 10^{-3}\%$ и $1 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-4}\%$ меди в смеси средняя ошибка определения составляет 1,21 и 0,82% соответственно. Определению не мешают 0,1% Fe(III), 0,04% Co и Ni, 0,002% Pb, а также Cd и Zn в количествах, обычно содержащихся в серебряных сплавах. Hg, Au и Pt необходимо предвзительно отделить.

Титрование тиогликолевой кислотой. Используют платиновый индикаторный электрод и нас.к.э. сравнения. На кривой потен-

циометрического титрования наблюдается два скачка потенциала, соответствующие образованию соединений состава $\text{AgSCH}_2\text{COOAg}$ и $(\text{AgSCH}_2\text{COOH})_2\text{AgSCH}_2\text{COOAg}$ [380]. Точку эквивалентности устанавливают по первому скачку потенциала, так как при этом определению серебра не мешает медь. Метод позволяет определить серебро при концентрации 10^{-1} — 10^{-4} г-ион/л, что использовано для анализа сплавов серебра с медью. Применение производных тиогликолевой кислоты для потенциометрического определения серебра и меди см. [343].

Титрование раствором диметилдимеркаптопирона. Метод основан на образовании малорастворимого соединения с соотношением компонентов 1 : 1 [17]. Титруют с серебряным электродом в кислотном растворе, 0,1—1 *N* по серной кислоте, или в ацетатном и янтарнокислом (смесь янтарной кислоты и буры) буферных растворах с pH 2—4. Определению не мешают Cu, Bi, Se, Te, Hg в ≤ 10 -, 8-, 5-, 3- и 2-кратных количествах соответственно. Метод применен для определения серебра в сплавах с медью.

Растворяют 0,2—0,5 г сплава при нагревании в 2—5 мл HNO_3 (1 : 1), раствор разбавляют, кипятят для удаления окислов азота и снова разбавляют до 100—250 мл. К аликвотной части раствора добавляют 3 мл 2,5 *M* раствора нитрата калия, разбавляют до ~30 мл 0,5 *N* H_2SO_4 и титруют 0,01 *M* раствором диметилдимеркаптопирона. Ошибка определения составляет 0,7%.

Титрование растворами триазолов и сульфатриазолов. Серебро титруют с серебряным электродом и насыщенным каломельным [699] или ртутно-сульфатным [221] электродом сравнения растворами бензтриазола или бромбензтриазола [221]; в последнем случае наблюдается более отчетливый скачок потенциала. Величина скачка потенциала в кислой среде меньше, чем в нейтральной, однако достаточна для определения конца титрования (500—700 мВ). Наиболее благоприятной средой для титрования является 0,05—0,1 *N* HNO_3 . Определению серебра не мешают 100-кратные количества свинца, цинка, никеля и кобальта. При введении комплексона III титрование серебра раствором бромбензтриазола в нейтральной или слабоаммиачной среде возможно в присутствии Cu, Co, Ni, Zn, Tl и Pb при соотношении 1 : 200. Cl^- определению не мешают; мешают J^- , CN^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Ошибка титрования колеблется в пределах 0,02—0,04 мг при содержании серебра 0,5—2,5 мг. Метод применен к анализу сплава серебра, содержащего медь и никель, а также для анализа свинцово-серебряной руды, содержащей Zn и Cu [221]. Потенциометрическое титрование серебра в нейтральной или слабощелочной среде раствором 1,2,3-бензтриазола в присутствии комплексона III см. [965].

Титрование раствором сульфатриазола основано на образовании в слабощелочной среде малорастворимого соединения серебра [699]. Наибольший скачок потенциала наблюдается при pH 6,1 и температуре 20° C. Метод малоселективный, определению мешают

Pb, Hg, Cu, Cd, Sb, Bi, Zn, Ni и Co. Титриметрическое определение с 2-меркаптобензтиазолом см. [1490]; определение в медно-серебряном сплаве титрованием раствором гексаиосемикарбазидного производного циклотрифосфата триена см. [491]. Титрование спиртовым раствором 2-меркапто-5-анилино-1,3,4-тиодиазолом см. [1349].

Титрование раствором иодида калия. Из неорганических реагентов чаще всего применяется иодид калия. Титрование проводят в аммиачной [426, 481] или щелочной среде в присутствии 4-сульфоамидобензойной кислоты [845]. В качестве индикаторных электродов служат серебряный или другие электроды. При анализе вторичных сплавов, содержащих палладий и платину, серебро вначале осаждают в виде хлорида, осадок растворяют в аммиаке (1 : 1) и титруют иодидом калия [426]. При анализе медицинских препаратов — протаргола и колларгола — железо, медь и свинец связывают винной кислотой [482]. Посредством иодида калия можно определять ультрамикроколичества серебра [755, 1141, 1445, 1669].

Титрование иодидом калия с двумя платиновыми индикаторными электродами [440] на фоне ацетатного буферного раствора при силе тока 2,0 мка позволяет определять серебро при концентрации $3,7 \cdot 10^{-5}$ — $3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ошибка определения составляет $\leq 4,5\%$.

В тартратно-аммиачной среде серебро титруют иодидом калия с платиновым индикаторным электродом (анод) и катодом в виде Pt-проволоки, опущенной в раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ [1212]. После точки эквивалентности индикаторный электрод за счет избытка I^- деполаризуется и ток резко возрастает. Погрешность метода в отсутствие железа(III), меди(II) и свинца составляет $\leq 1\%$, а в присутствии 10-кратных количеств железа(II) и 20-кратных количеств меди(II) и свинца $< 0,5\%$.

При определении микро- и полумикроколичеств серебра [1047] можно осаждать его в виде AgI и титровать избыток иодид-ионов стандартным раствором нитрата ртути(II). В качестве индикаторного электрода применяют амальгаму серебра. При определении от 6,5 мкг до 30 мг серебра средняя ошибка равна $\pm 0,27\%$. В присутствии ЭДТА определению не мешает до 56 мг меди(II). Возможно также титрование в цианидных растворах. В этом случае ошибка определения невелика в присутствии до 32 мг Pb, Cu(II), Ba, Sr, Ca, Zn, Co, Ni, Cr(III), Cd, In и до 22 мг Mg.

Перед титрованием серебра растворами иодида или цианида калия [845] многие металлы можно отделить 4-сульфамидобензойной кислотой.

Некомпенсационное титрование раствором иодида калия проводят [1395] с биметаллической системой электродов, один из которых золотой, а второй — угольный. Ни один из элементов, обычно присутствующих в серебряных сплавах, кроме палладия, определению серебра не мешает.

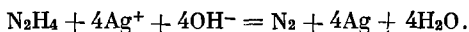
Описано потенциометрическое определение серебра осаждением его в виде подата [1368], хлорида [58], бромиды и цианида [845]. Описано титрование хлоридом с dilatометрической индикаторной точки эквивалентности [1634].

Титрование нитропруссидом натрия. В слабокислом растворе реактив образует осадок $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. В качестве индикаторного электрода используют серебряную проволоку, а электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод [1513, 1514]. Титрование проводят 0,1 М раствором нитропруссиды натрия: для коагуляции образующегося коллоидного осадка в раствор вводят нитрат натрия. $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Sb}(\text{III})$ маскируют комплексоном III [1514].

Анализируемый раствор, содержащий нитрат серебра и по 0,01—0,2 г солей названных металлов (NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- и $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$), разбавляют водой до 125—150 мл, прибавляют 7—8 г нитрата натрия, 0,8—1,5 г комплексоны III и титруют 0,1 N раствором реактива при 380 мв. Ошибка определения ~3%. Метод рекомендован для анализа медных сплавов [152].

Методы окислительно-восстановительного титрования

В сильнощелочной среде гидразин восстанавливает серебро до металла по реакции [844]



Чтобы устранить осаждение окиси серебра в щелочной среде, в титруемый раствор вводят натриевую соль 4-сульфамидобензойной кислоты.

К 5 мл анализируемого раствора (0,1 М по нитрату серебра) прибавляют равный объем 0,1 N раствора соли 4-сульфамидобензойной кислоты. Выделившийся осадок растворяют в избытке раствора гидроокиси натрия, раствор разбавляют водой до 70—80 мл и титруют 0,1 N раствором сернистого гидразина с платиновым индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения в атмосфере азота или после удаления кислорода сульфитом натрия. В последнем случае вместо насыщенного каломельного электрода используют Pt-электрод, погруженный в раствор NaOH и Na_2SO_3 с концентрацией, равной их концентрации в анализируемом растворе.

В растворе фосфорной кислоты при концентрации серебра ≥ 5 моль/л последнее титруют стандартным раствором соли железа(II) по реакции окисления-восстановления с применением индикаторного серебряного электрода и сульфат-серебряного электрода сравнения [95]. Восстановительная способность ионов железа(II) сильно возрастает в щелочной среде при связывании последних в комплекс с триэтанолламином. Потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ достигает $-1,01$ в (нас.к.э.) [1670]. На фоне 0,5 М триэтанолламина и 0,5 М раствора гидроокиси натрия ошибка определения

0,05—0,005 мг серебра составляет $\pm 3\%$. Индикаторный электрод — платиновая проволока, электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод. Титрование проводят в инертной атмосфере. Описано прямое окислительно-восстановительное титрование раствором гидрохинона [583], косвенное титрование этим же реагентом [612], потенциметрическое титрование раствором ЭДТА по реакции комплексообразования [4527].

Другие методы титрования

Макро- и микроколичества серебра можно титровать солью Рейнке в кислой и аммиачной среде [25]. При этом осаждаются соединения $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$. Определению не мешают большие количества никеля, цинка, алюминия и равные количества железа. Мешающее влияние меди маскируют пирофосфатом натрия.

Серебро титруют раствором комплексного соединения меди $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ [4273] с образованием комплексного соединения $[\text{Ag}_2\text{J}_4][\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$. Растворимость этого соединения равна $5,03 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

К анализируемому раствору, содержащему 0,0054—0,043 г серебра, прибавляют избыток твердого иодида калия до растворения образовавшегося вначале осадка иодида серебра. Затем вводят индикаторный серебряный электрод (второй электрод — никелевая проволока) и титруют 0,0074 M раствором реактива. Ошибка определения $\leq 0,21\%$.

Описано потенциметрическое титрование ионов водорода, выделяющихся при взаимодействии ионов серебра с метилзамещенными роданина [146], определение с парой электродов Sn — Sb [1162].

В методе потенциметрии нулевой точки [1176, 1370] применяются два идентичных полуэлемента из Ag/AgCl-электродов. Электроды помещают в полуэлементы, наполненные фоновым электролитом, к которому они нечувствительны. В полуэлемент сравнения добавляют известное количество определяемого иона. Анализируемый раствор вводят в другой полуэлемент и титруют стандартным раствором титранта до нулевой разности потенциалов.

При определении серебра в сплавах с медью поступают следующим образом. 0,5 г пробы растворяют в 3 мл HNO_3 (1 : 1), раствор упаривают до 1 мл и разбавляют водой до 100 мл, добавляют 1 M NaOH до pH 3—5, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят водой до метки. При содержании серебра до 25% раствор перед определением разбавляют 10 M H_2SO_4 в 2,5 раза, при больших количествах — в 10 раз. Затем по двум стандартным растворам с содержанием серебра 0,05 мг/мл устанавливают нулевую точку по нуль-инструменту, заменяют стандартный раствор анализируемым и в зависимости от показаний прибора либо разбавляют анализируемый раствор 10 M H_2SO_4 , либо разбавляют раствором, содержащим

0,1 мг серебра, до нулевого отсчета прибора. До концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л медь определению не мешает.

Описано потенциометрическое титрование относительно нулевой точки с кулонометрической генерацией ионов серебра [815, 816].

Титрование с ионоселективными электродами

Стеклянные электроды, чувствительные к ионам серебра, можно применять в методах потенциометрии и потенциометрического титрования.

Потенциал стеклянного электрода (27% Na_2O , 8% Al_2O_3 , 65% SiO_2) линейно зависит от логарифма концентрации ионов серебра до 10^{-6} моль/л [901] и не изменяется в присутствии катионов двухвалентных металлов; ионы натрия действуют в 80 раз слабее, а калия — в 220 раз слабее, чем катионы серебра. Хорошие результаты получены при титровании серебра раствором хлорида магния. Ионы меди(II), свинца(II) и кадмия не мешают определению при соотношении 50 : 1. Потенциал электрода, однако, зависит от рН. Стеклянный электрод использован также в качестве индикаторного на серебро при титровании ортованадатом натрия при рН 8—9 [1427]. Электрод из стекла ВН68 [1196] при выдерживании в течение нескольких суток в 0,1 М растворе нитрата серебра приобретает свойства серебряного электрода. По чувствительности и скорости установления равновесия при изменении концентрации серебра он превосходит реакцию на ионы натрия. При рН 6,0 с этим электродом можно определить до 10^{-6} г-ион/л ионов серебра. Электроды, изготовленные из алюмосиликата лития и алюмосиликата натрия, также реагируют на изменение концентрации ионов серебра в растворе [667]. Потенциал первого электрода зависит линейно от концентрации ионов серебра в растворе и не зависит от концентрации ионов натрия и калия при 1000-кратном избытке последних.

Мембранный электрод из сульфида серебра [1244] пригоден для прямого потенциометрического определения $4,63 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л серебра с ошибкой 0,2%.

Электрод из пластиковой мембраны, импрегнированный дитизоном, является индикаторным при потенциометрическом титровании серебра аскорбиновой кислотой [1107], оксалатом натрия, иодидом и гексацианоферроатом калия [1106]. Для связывания ионов цинка, свинца, меди и никеля при определении иодидом калия в анализируемый раствор вводят нитрат натрия [1106]. Ошибка титрования 10^{-3} — 10^{-1} г-ион/л серебра составляет $\leq 3,7\%$. Титрованию оксалатом мешают сульфаты натрия, магния, индия и меди, а при определении с гексацианоферроатом калия — этанол, ацетон, диоксан (~25%). Нитрат натрия уменьшает скачок потенциала в точке эквивалентности.

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрический метод не нашел широкого распространения для прямого определения серебра в различных материалах. Он иногда применяется при определении серебра по методу осаждения, например посредством титрования *n*-аминоазобензолом [1305], 2-меркапто-5-анилино-1,3,4-тиодиазолом [1349], сульфатазолом [699], оксалатом лития [1079], ортованадатом натрия [1427].

При высокочастотном титровании в качестве титрантов рекомендованы аскорбиновая кислота [839], тетрафенилборнатрия [1241], 2-меркаптобензтиазол [1168], висмутол [1168], галогенид-, SCN⁻-, CN⁻- и CrO₄²⁻-ионы [606, 1095, 1168, 1424].

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для фотометрического определения малых количеств серебра наибольшее распространение получили методы с применением органических реагентов. Многие из них образуют с серебром малорастворимые в воде внутрикисплексные соединения, извлекающиеся органическими растворителями, что позволило разработать чувствительные экстракционно-фотометрические методы.

Некоторые реагенты образуют в водном растворе с ионами серебра труднорастворимые мелкодисперсные окрашенные взвеси (псевдорастворы), которые при определенных условиях можно фотометрировать. Фотометрируют также суспензию серебра, образующуюся после восстановления серебра органическими реагентами до металла.

Наибольшее распространение в фотометрических методах определения серебра получили дитизон, *n*-диметиламинобензалиденроданин и его производные, тиурамат меди как наиболее избирательные и чувствительные реагенты. Перспективным является фотометрирование окрашенных трехкомпонентных комплексов.

Разработаны также косвенные приемы фотометрического определения, основанные на обменных реакциях.

Часть описанных в литературе органических реактивов не находит практического применения из-за низкой чувствительности, малой избирательности или невысокой устойчивости, а также из-за сложности проведения анализа.

Роданиновый метод

n-Диметиламинобензалиденроданин (*n*-диметиламинобензалроданин) реагирует с ионами серебра с образованием в кислой и нейтральной средах труднорастворимого в воде соединения, окрашенного в красно-фиолетовый цвет, и соединения фиолетового цвета в щелочной среде [554]. При прямом определении серебра измеряют оптическую плотность окрашенной в красно-фиолетовый цвет коллоидной суспензии роданата серебра в кислой среде

[237]. Молярный коэффициент погашения при 450 *нм*, по данным [237], равен $2,0 \cdot 10^4$, а по данным работы [345a], при 595 *нм* он составляет $2,3 \cdot 10^4$. Максимумы поглощения комплекса и реактива расположены при 475 *нм*, но оптическая плотность комплекса выше. Светопоглощение комплекса серебра с реактивом разные авторы рекомендуют измерять при различных длинах волн.

Интенсивность окраски псевдоразтворов комплексного соединения зависит от кислотности, концентрации реактива и времени выдерживания перед измерением оптической плотности раствора [522, 707]. Оптимальная кислотность фотометрируемого раствора должна соответствовать 0,05 *N* концентрации азотной кислоты ($\text{pH} \sim 1,8$) [237, 707, 1532]. При оптимальной концентрации реактива (0,001—0,002%) максимальная окраска развивается через 5 мин. и постоянна в течение 30 мин., а затем ослабевает. Температуру окрашенных растворов также следует поддерживать постоянной, так как ее колебания оказывают влияние на интенсивность окраски. Тем не менее соблюдение постоянных условий позволяет достичь большой точности анализа.

Соли-электролиты в больших концентрациях влияют на интенсивность окраски, изменяя размеры частичек коллоидной суспензии роданата серебра [707]. Поэтому серебро рекомендуется вначале выделить из раствора, а затем определять с реактивом или вводить в раствор стабилизаторы суспензии (защитные коллоиды) — желатин, гуммиарабик, глицерин, крахмал, сахарозу или ацетон. Реагент используют обычно в виде этанольного раствора. Применяют также растворы реагента в ацетоне, однако последний влияет на прочность золя как реактива, так и роданата серебра. При высокой концентрации ацетона в растворе происходит коагуляция комплексного соединения, а при низкой концентрации — коагулирует и осаждается реагент. Оптимальная концентрация ацетона в растворе составляет 5% [237].

Определению серебра в кислом растворе мешают ионы Au, Hg, Pt, Pd, Cu(I); не мешают ионы Cu(II). Анионы, образующие с серебром труднорастворимые соединения, понижают чувствительность реакции, поэтому в растворе не должно быть галогенид- и роданид-ионов.

Методика определения серебра в растворе в отсутствие посторонних ионов сводится к следующему [237]: анализируемый раствор должен содержать не более 120 *мг* серебра и столько азотной кислоты, чтобы ее концентрация после разбавления до 50 *мл* соответствовала 0,05 *N* раствору. К раствору добавляют 1 *мл* 1%-ного раствора гуммиарабика и разбавляют водой до 30—40 *мл*. Затем прибавляют 2,5 *мл* 0,03%-ного раствора *n*-диметиламинобензилдиэтилендиамин в ацетоне, доводят раствор водой в мерной колбе до 50 *мл* и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют через 5 мин. при длине волны 450 *нм* (синий светофильтр), используя в качестве раствора сравнения холостую пробу. Этим методом определяют 0,06—9 *мг* серебра в 1 *л* раствора с точностью 3% [1438].

Для повышения избирательности определения вводят комплексообразующие вещества или предварительно отделяют серебро от сопутствующих элементов. Так, при определении серебра в галените, сфалерите и халькопирите [236] серебро отделяют от Fe, Co, Cu и Ni на анионите ЭДЭ-10П в Cl-форме. Можно предварительно выделить серебро из азотнокислых растворов цементацией на цинковой стружке [28]. При определении серебра в рудах ионы Fe, Cu, Co, Zn, Al и Pb маскируют комплексоном III, а серебро осаждают в слабощелочной аммиачной среде спиртовым раствором *n*-диметиламинобензилиденроданина [1393]. После отделения осадка серебра и удаления избытка реактива промыванием спиртом роданинат серебра растворяют в щелочном растворе дианнистого калия и измеряют оптическую плотность желтого раствора анионной формы роданина при 460 нм. Метод применяется для определения 50 мкг серебра; хлориды и нитраты не мешают определению, мешает палладий.

Для устранения мешающего влияния хлорид-ионов серебро определяют в аммиачной среде [705]; избыток ионов ртути маскируют комплексоном III. При анализе биологических материалов определению 0,25—100 мкг серебра в аммиачной среде не мешают ~450 мг/л хлорида натрия, Pt, Cu(II), Cu(I) и Hg(II) при концентрации $<10^{-4}$ г-ион/л. Ошибка определения 2% [705].

Наряду с *n*-диметиламинобензилиденроданином используются также его аналоги, например *n*-диэтиламинобензилиденроданин, который имеет аналогичные аналитические свойства [345а, 1252, 1253, 1393], и роданин [1038]. Из производных роданина исследован также 5-(2,6-диметил-4-пиранилидин)роданин [146], образующий с серебром устойчивое комплексное соединение с соотношением компонентов 1:1. Максимум поглощения комплекса находится при 330 нм, закон Бера соблюдается для концентраций серебра 5—40 мкг/мл. Преимуществом реагента по сравнению с приведенными выше является его большая растворимость в воде и меньшее поглощение реактива при 330 нм. Фотометрирование проводят при pH 1,73; определению серебра не мешают ионы Ni, Cd, Al, Cu, Zn, Pb, Fe(II) и Co; мешают Hg и Fe(III).

Реактив используют также для микрогетерометрического титрования серебра в аммиачной среде в сплавах и растворах; конечную точку титрования находят графически в координатах, «оптическая плотность — объем» [616]. Для связывания мешающих ионов рекомендовано вводить комплексанты.

При фотометрическом определении серебра с *n*-диметиламинобензилиденроданином его можно коллектировать на фильтровальной бумаге, пропитанной ацетоновым раствором реактива [437, 940], или сначала обработать бумагу раствором дитизона в хлороформе, а затем определить серебро в остатке фотометрически с реактивом [438].

Роданиновым методом определяют серебро в рудах [791, 1252, 1253, 1393, 1532], металлическом свинце [739], уране [132а, 768],

меди [1392], свинцово-сурмяных сплавах [261], соединениях тория [978], отходах металлургической промышленности [26] и других объектах [474, 863, 1420].

Серебро образует с 2-тио-5-кето-4-карбэтокси-1,3-дигидропири-мидоном [1649] окрашенные псевдорастворы, которые при определенных условиях можно фотометрировать, однако метод мало-селективный.

Определение в виде тройных комплексов

Высокочувствительные и перспективные фотометрические методы определения серебра основаны на реакциях образования окрашенных трехкомпонентных комплексов. При взаимодействии серебра с 1,10-фенантролином и бромпирогаллоловым красным при рН 7 образуется интенсивно-голубой комплекс [766]. Максимум поглощения тройного соединения находится при 635 нм, молярный коэффициент погашения равен $5,1 \cdot 10^4$. Избирательность реакции можно повысить введением в раствор комплекса на III.

Для определения серебра к 40 мл анализируемого раствора, содержащего 1—10 мкг серебра, прибавляют 1 мл 0,1 М раствора комплексона III, 1 мл 0,001 М раствора 1,10-фенантролина и 1 мл 20%-ного раствора ацетата аммония. Затем прибавляют 2 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора бромпирогаллолового красного и спектрофотометрируют при 635 нм в 4-сантиметровой кювете. Средняя ошибка определения $\pm 1,6\%$.

Уран и торий маскируют фторидом, а ниобий — перекисью водорода. Определению мешают только золото(III), цианид- и тиосульфат-ионы. Этим методом определяют серебро в черновой меди [293] после отделения серебра от основы тетрафенилборатом. Тройной комплекс можно экстрагировать нитробензолом и измерять оптическую плотность экстракта [767].

Серебро можно определить также в виде окрашенного трехкомпонентного комплекса с 1,10-фенантролином и сульфарсазеном (H_3A) при рН 11 [364a]. При 630 нм оптическая плотность окрашенного соединения пропорциональна содержанию серебра в интервале концентраций 0,2—1,5 мкг/л. Тысячекратные количества Tl(I), Tl(III), Cu, Hg, Ni, Co, Fe(III), Mn(II), Zn, Cd, Pb и Sn(IV) в присутствии комплексона III определению не мешают. Из анионов мешает нитрат-ион, а также ионы, связывающие серебро прочнее, чем фенантролин. Не мешают сульфат-, хлорид- и ацетат-ионы. Для предварительного отделения серебра от мешающих ионов можно использовать экстракцию в виде дитизоната.

Фотометрирование окрашенных комплексов двухвалентного серебра

Среди прямых фотометрических методов определения серебра в водных растворах следует отметить методы, основанные на образовании окрашенных растворов соединений серебра(II). Ионы серебра(I) в присутствии некоторых комплексообразующих веществ — 1,10-фенантролина, 2,2"-дипиридила, пиридина, пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты легко окисляются до ионов серебра(II) с образованием интенсивно окрашенных растворов. Так, персульфат калия [886а] окисляет серебро до Ag(II), которое образует окрашенные комплексы с 2,2"-дипиридилем и терпиридином (трипиридилем) с максимумами поглощения при 450 и 465 нм соответственно. Закон Бера соблюдается при концентрации серебра 2,0—20 и 0,5—30 мкг/мл; окраска растворов устойчива 2,5 и 5 час. соответственно. Определение с помощью 2,2"-дипиридила (0,03 M спиртовой раствор) проводят в ацетатном растворе с pH 3—5 в присутствии реактива Каю; в качестве раствора сравнения используют холостую пробу.

При определении с трипиридилем к пробе добавляют 1 мл насыщенного раствора персульфата калия и 0,5 мл буферной смеси с pH 3 (3 г ацетата натрия и 118 мл ледяной CH_3COOH в 1 л раствора), вводят 0,25 мл 0,03 M спиртового раствора реактива, нагревают 10—15 мин. при 41—43° C, разбавляют водой до 10 мл, выдерживают 1 час и фотометрируют.

Закон Бера для дипиридилатного комплекса серебра(II) соблюдается в интервале концентраций серебра 0—15 мкг/мл при длине волны 420 нм [1611]. Ошибка определения < 5%. Определению 0,25 мг серебра не мешают (в мг): цинк(3), кадмий(28), висмут(30), торий(40) и лантан(35); мешают элементы, образующие с реактивом окрашенные или нерастворимые комплексы (Cu, Ni, Co, Tl, Hg, Pb). Окраска аналогичного соединения серебра с 1,10-фенантролином менее устойчива.

Растворы анионного комплексного соединения серебра(II) с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой [960, 1348] окрашены в интенсивный оливково-зеленый цвет и имеют максимум поглощения при 572 и 920 нм. Воспроизводимые значения оптической плотности растворов получаются в том случае, если их предварительно нагреть при 35—40° C на водяной бане в течение 10—15 мин. Оптическая плотность раствора постоянна в области pH 2—5.

Для определения серебра [960] свободный от галогенидов раствор, содержащий < 25 мг серебра, нейтрализуют, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора с pH 3 и 5 мл 5%-ного раствора пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты, предварительно нейтрализованной раствором едкого натра. Затем прибавляют персульфат аммония и нагревают на водяной бане, как указано выше. По охлаждении раствор разбавляют водой до 100 мл и фотометрируют при 572 нм.

Закон Бера соблюдается для растворов с концентрацией серебра 2—250 *мкг/мл*. При определении 2 *мкг/мл* ошибка составляет ~3%, а при содержании 10—250 *мкг/мл* — 0,1—0,5%.

Другие фотометрические методы

Для спектрофотометрического определения пригоден окрашенное соединение серебра с пиррогаллоловым красным [764]. Максимум светопоглощения раствора комплекса находится при 390 *нм*, оптимальное значение рН для развития окраски равно 7,0—7,5. Закон Бера соблюдается для растворов с концентрацией серебра $\leq 0,85$ *мкг/мл*. Катионы Hg, Pb, Ca, Cu, Al и Mg мешают определению, однако их влияние можно устранить добавлением комплексоны III в количестве, эквивалентном их содержанию в растворе. Галогенид-ионы мешают определению.

Для определения серебра в растворе, содержащем меньше 86 *мкг* серебра, прибавляют необходимое количество комплексоны III, 1 *мл* 0,001 *М* раствора нитрата натрия, разбавляют водой до ~11 *мл*, добавляют 0,5 *мл* $1 \cdot 10^{-4}$ *М* раствора пиррогаллолового красного и оставляют на 90 мин. для развития окраски. Затем раствор разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют при 390 *нм*. Ошибка определения ~5%.

При использовании бромпиррогаллолового красного поступают аналогичным образом, только оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при 440 *нм*. Количество маскирующего реагента, необходимое для связывания мешающих ионов, находят титрованием аликвотной части раствора (без предварительного удаления серебра) комплексоном III.

Микроколичества серебра определяют также в виде окрашенных соединений с 2-тиогидантоином, 5,5-диметил-2-тиогидантоином [145] и 2,3-нафтотриазолом [1629]. Максимумы светопоглощения 2-тиогидантоина и его комплексного соединения с серебром при рН 2,51—7,14 находятся соответственно при 259 и 280 *нм*. Закон Бера соблюдается при концентрации серебра ≤ 50 *мкг/10 мл*. Определению 2 *мкг* Ag не мешают (в *мкг*): Cu(II) (5,8), Ni (8,7), Cd (18,5), Pb (15,6), Fe(II) (3,3), Al(III) (2,1) и Zn(II) (5).

5,5-Диметил-2-тиогидантоин более растворим в воде, чем незамещенный 2-тиогидантоин, и имеет максимум светопоглощения в более длинноволновой области спектра. При рН 10,5 (буферный раствор, содержащий метенамин и NaOH) в присутствии ЭДТА и тартратов можно определить серебро в интервале его концентраций 1—30 *мкг/мл* по желтой окраске его комплекса с 2,3-нафтотриазолом. Молярный коэффициент погашения комплекса равен $1 \cdot 10^3$ при 436 *нм*. Определению мешают только сурьма и иодиды.

Кумалиновая кислота [145] в щелочной среде образует с серебром окрашенный комплекс с максимумом светопоглощения при 275 *нм*. Наибольшая разность в светопоглощении комплекса и реактива наблюдается при 265 *нм*, что рекомендовано для спектрофотометрического определения 1—10 *мкг* серебра.

Можно фотометрировать окрашенный в интенсивно-фиолетовый цвет пиридиновый раствор соединения серебра с солью Рейнке [1628], соединение с *o*-толлидином [198, 200] и другие соединения [71, 818], что имеет второстепенное значение в фотометрических методах. Мало избирательными являются реакции образования окрашенных соединений серебра с 2-амино-6-метилтио-4-пиримидинкарбоновой [733] и рубановодородной кислотами [1646, 1647].

Описано спектрофотометрическое определение по желтой окраске комплексного соединения серебра с толуол-3,4-дитиолом в присутствии додецилсульфоната натрия как поверхностно-активного вещества [821], по желтой окраске соединения с 1-амидино-2-тиомочевинной в щелочной среде [1256].

В некоторых методах измеряют интенсивность поглощения или рассеивания света дисперсными системами — взвесьями трудно-растворимых комплексных соединений серебра в растворе, золя металлического серебра и коллоидного раствора сульфида серебра. Для нефелометрического определения предложен *бис*-(1,3-ди)-2''-пиридил-(1,2-диаза-2-пропенато)кобальтиперхлорат [572]. Перхлорат катионного комплекса кобальта(II) с пиридин-2-альдегид-2-пиридилгидразином состава $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_4)_2]\text{ClO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ образует с нитратом серебра при pH 3,1—10,8 нерастворимый продукт присоединения, пригодный для нефелометрического определения.

К анализируемому раствору, содержащему 10—110 $\mu\text{г}$ серебра и доведенному до pH 3—10, приливают 10 мл 1 *M* перхлората натрия, 10 мл раствора комплекса *бис*-(1,3-ди)-2''-пиридил-(1,2-диаза-2-пропенато)кобальтиперхлората с концентрацией 0,25 г/л , разбавляют до 50 мл , выдерживают 30 мин . при (20 \pm 1)° C и измеряют оптическую плотность на нефелометре.

Определению мешают палладий, ртуть(I) и (II), однако их можно связать прибавлением раствора комплексона III. Из анионов мешают галогениды, ацетат- и тиосульфат-ионы.

Описан нефелометрический метод определения серебра при осаждении его в виде хлорида [588] и титрованием раствором хлорида натрия с нефелометрическим определением точки эквивалентности [851].

Аскорбиновая кислота в нейтральной среде восстанавливает ионы серебра до металла [279], что использовано для нефелометрического и турбидиметрического определения 5—100 $\mu\text{г}$ серебра. Соли тяжелых металлов определению не мешают, мешает свободная азотная кислота.

Можно фотометрировать окрашенный в светло-желтый цвет раствор золя металлического серебра, образующийся после восстановления избытком сахарозы при pH 11,2 [956], тиосульфатом натрия [1020] и тиосульфатом в присутствии желатина [1215]. Следы ионов меди стабилизируют устойчивость золя серебра, полученного восстановлением окисью углерода из щелочных раство-

ров комплексного соединения серебра с *n*-сульфамидом бензойной кислоты [737].

Серебро можно фотометрически определить в виде сульфида после добавления к аммиачному раствору сероводородной воды, предварительно выделив серебро в анализируемом образце в виде хлорида [1097].

При турбидиметрическом определении серебра фотометрируют суспензию рубеаната серебра или сульфида серебра, выделенного в аммиачной среде [211а].

К анализируемому раствору прибавляют 2 мл 0,5%-ного раствора желатина, 2 мл 1 М гидроокиси аммония (если серебро определяют в виде сульфида), вводят 3 мл 0,01 М этанольного раствора рубеановодородной кислоты, разбавляют водой до 50 мл и фотометрируют с синим светофильтром в 15-миллиметровых кюветах. Ошибка при определении ≤ 5 мг серебра в 50 мл составляет $\leq 8\%$.

Можно измерять оптическую плотность коллоидного сульфида серебра, полученного при пропускании сероводорода через метиленхлоридный раствор комплекса сахарината серебра с три-*n*-бутиламмонием [1666]. Этот метод был использован при определении серебра в металлическом свинце.

Определение серебра нефелометрическим и другими методами см. в работах [579, 639, 729, 750, 1017, 1569, 1631].

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Дитизоновый метод

Дитизон (дифенилтиокарбазон, азокраситель) является одним из наиболее чувствительных органических реактивов, используемых при экстракционно-фотометрическом определении малых количеств серебра. Экстракцию проводят четыреххлористым углеродом, хлороформом и некоторыми другими неполярными растворителями. Растворы дитизона в CCl_4 и CHCl_3 интенсивно окрашены в зеленый цвет. В табл. 26 приведены значения констант распределения и растворимости [127]. При $\text{pH} < 7$ реагент практически не растворяется в воде.

Как слабая двухосновная кислота дитизон в зависимости от pH образует в водном растворе однозарядные ионы HDz^- и двухзарядные — Dz^{2-} . Таким образом, при взаимодействии с ионами серебра в кислой среде при избытке реагента образуется первичный (кислый) дитизонат состава AgHDz (кетодитизонат), а в щелочной среде при недостатке дитизона — вторичный Ag_2Dz (энольный дитизонат) [869]. На образовании в кислой среде (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4) интенсивно окрашенного в оранжево-желтый цвет однозамещенного дитизоната серебра AgHDz , растворимого в неполярных органических растворителях, основано экстракционно-фотометрическое определение серебра.

Константы распределения и растворимость дитизона в органических растворителях

Растворитель	S_0 , моль/л при 20° С	$\lg P_{\text{HNA}} + P_{\text{KNA}}$
Изоамиловый спирт	$9,5 \cdot 10^{-2}$	11
Хлороформ	$9,5 \cdot 10^{-2}$	10,58, 5,9*
Бензол	$1,65 \cdot 10^{-2}$	9,09
Четыреххлористый углерод	$3,1 \cdot 10^{-2}$	8,80, 4,04*

* Приведены значения $\lg P_{\text{HNA}}$.

Раствором дитизона в CCl_4 можно быстро и количественно экстрагировать серебро из сильноокислой среды при $\text{pH} < 1$, даже 8 N по серной кислоте. Максимум поглощения комплекса в CCl_4 находится при 462 нм [263], а реактива — при 620 нм . Молярный коэффициент погашения экстракта окрашенного соединения в CCl_4 при 462 нм равен $3,05 \cdot 10^4$ [237], а по данным [747, 1001] — $(27,2 \pm 1,8) \cdot 10^3$ и $(29,9 \pm 0,5) \cdot 10^3$ соответственно. Молярный коэффициент погашения хлороформного экстракта дитизоната серебра при 465 нм равен $(29 \pm 1) \cdot 10^3$. Вторичный дитизонат Ag_2Dz окрашен в пурпурный цвет и практически нерастворим в органических растворителях (растворимость $< 10^{-6}$ моль/л). Этот комплекс при избытке дитизона и подкислении водного раствора легко переходит в соединение AgHDz [1581] желтого цвета. Оно устойчиво в 5%-ном растворе едкого натра и не переходит в Ag_2Dz при взбалтывании с CCl_4 [869]. Вторичный дитизонат не имеет практического значения при определении серебра фотометрическим методом.

Экстракционно-фотометрический метод определения серебра с дитизоном выполняется по методу одноцветной или смешанной окраски. Устойчивость AgHDz к действию щелочей используется для удаления избытка реагента из органической фазы взбалтыванием с разбавленным раствором аммиака; окрашенный органический раствор дитизоната фотометрируют по методу одноцветной окраски [869]. По методу смешанной окраски фотометрирование проводят при определенной длине волны, в максимуме поглощения дитизоната или свободного реактива [869]. Если в растворе присутствуют ионы меди, то вместо дитизона в качестве экстракционного реагента можно использовать дитизонат меди, так как последний прочнее, чем дитизонат серебра. Смешанная окраска в этом случае изменяется более резко, от фиолетовой до желтой. Этот способ не требует удаления ионов меди из анализируемого раствора.

Избирательность дитизонатного метода можно повысить введением в раствор комплексообразующих веществ [226, 837, 838]. Фотометрическому определению серебра с дитизином не мешают 100 000-кратные количества Cu , Bi , Zn , Cd и Pb , если их маскировать комплексоном III [837, 838, 879]. В присутствии комплексоном III при pH 4—5 [92] экстрагируют Ag , Hg , Au из растворов, содержащих большие количества Cu , Bi , Zn , Cd , Ni и Pb ; нагревание при pH 4,7 до кипения в течение 2 мин. этого раствора, содержащего Au и Hg , приводит к восстановлению золота до металла. Содержание серебра определяют методом одноцветной или смешанной окраски.

Ниже приведена методика определения серебра по методу одноцветной окраски [869]. Метод используется в присутствии в исследуемом растворе щелочных и щелочноземельных металлов, а также Mg , Al , Zn , Sb , As , Pb и Cd , которые не мешают определению в кислой среде.

Для анализа 5 мг очищенного дитизона растворяют в 100 мл очищенного CCl_4 . Для промывания экстракта применяют аммиачную воду (1 : 1000), которая не должна давать заметного окрашивания слоя CCl_4 при встряхивании с раствором дитизона. В делительную воронку помещают 10 мл раствора, содержащего 1—10 мкг серебра, и подкисляют 1 мл 4 N азотной или серной кислоты. Прибавляют 5 мл раствора дитизона и встряхивают 1—2 мин. После отстаивания и разделения фаз органическую фазу сливают в другую делительную воронку. Экстракцию повторяют малыми порциями раствора дитизона до полного удаления серебра из водного раствора, пока зеленая окраска дитизона не будет изменяться. Затем промывают водную фазу 1—2 мл чистого CCl_4 .

Объединенные экстракты промывают 1—2 раза 5—10 мл 0,1 N H_2SO_4 для удаления из экстракта металлов, реагирующих с дитизином в щелочной среде, иначе они будут мешать на следующей стадии при промывании CCl_4 раствором аммиака. После этого для удаления избытка дитизона органическую фазу встряхивают с двумя порциями (по 5 мл) аммиачного водного раствора; последняя порция промывного раствора должна быть бесцветной; если она имеет желтоватый оттенок, промывание повторяют. Разбавляют экстракт дитизоната серебра до определенного объема чистым CCl_4 и определяют оптическую плотность при 460 нм или сравнивают интенсивность окраски со стандартными растворами дитизоната серебра. Перед определением оптической плотности для удаления воды органический слой фильтруют через сухой бумажный фильтр.

Определение по методу смешанной окраски сводится к следующему.

Растворяют 10 мг дитизона в 1 л перегнанного CCl_4 и применяют стандартный 0,001%-ный раствор серебра в 0,1 N серной или азотной кислоте. 50—20 мл анализируемого раствора, подкисленного серной кислотой до 0,5 N концентрации, переносят в плоскодонную колбу с притертой стеклянной пробкой. Прибавляют 2 мл раствора дитизона на каждые 1—5 мкг серебра и энергично встряхивают раствор в течение 15 сек. После отстаивания и раз-

деления фаз сравнивают окраску органического слоя с окраской серии стандартных растворов, полученных аналогичным образом. Окраску необходимо сравнивать на фоне белой бумаги при хорошем освещении.

Содержание серебра можно определить и фотометрически. В этом случае встряхивают подкисленный раствор серебра, содержащий до 25 мкг металла, с 10 мл раствора дитизона 30 сек. Если концентрация серебра не превышает 15 мкг, то для большей точности анализа применяют 5 мл раствора дитизона. После отстаивания и разделения фаз органическую фазу сливают в кювету для фотометрирования и измеряют оптическую плотность раствора с оранжевым или желтым светофильтром. Содержание серебра находят по калибровочному графику, построенному в аналогичных условиях.

Если анализируемый раствор содержит медь, тогда в качестве реагента можно пользоваться дитизонатом меди [345а]. Раствор дитизона (0,001%-ный) в CCl_4 встряхивают с небольшим избытком разбавленного раствора серно-кислой меди в 0,05 N H_2SO_4 в течение 1—2 мин. Органический слой промывают 0,01 N H_2SO_4 для удаления взвешенных капель водного раствора сульфата меди. 5—20 мл анализируемого раствора, подкисленного серной кислотой до 0,5 N концентрации, переносят в плоскодонную колбу со стеклянной пробкой. Прибавляют 2 мл раствора дитизоната меди на каждые 0,5—5 мкг серебра и встряхивают 2 мин. Сравнивают окраску органической фазы с аналогично приготовленными стандартами. При фотометрическом определении подходящий объем подкисленного раствора серебра, содержащего 2—10 мкг металла, встряхивают в делительной воронке в течение 2 мин. с 5 мл раствора дитизоната меди в CCl_4 . Измеряют оптическую плотность органического слоя с желтым светофильтром. Содержание серебра находят по калибровочному графику, построенному в аналогичных условиях. Сравнение окрасок в двухцветном методе можно проводить также колориметрическим титрованием.

Разновидностью двухцветного метода является так называемый «реверсионный» метод. Серебро при оптимальных условиях экстрагируют раствором дитизона в органическом растворителе и отмыывают избыток реагента водным раствором аммиака. Затем реэкстрагируют металл при таких условиях, когда освобождающийся дитизон полностью остается в органической фазе. Количество свободного дитизона в органической фазе пропорционально содержанию серебра. Оптическую плотность органической фазы измеряют при 620 или 460 нм в максимуме поглощения H_2Dz , по оптической плотности находят содержание серебра. Для разрушения дитизоната серебра применяют роданид калия в кислой среде [712, 1314], этилксантогенат калия при pH 3—4 [468а], хлорид натрия [135].

Серебро с дитизоном определяют также безэкстракционными методами в водной или водно-неводной средах. В растворе пирофосфата [6] (растворяют дитизон в 0,1 N пирофосфате натрия при pH ~ 10) определению не мешают Tl, As(III) и (V), Al, Bi, Te, Pb, U, Zn, Ni, Co, Mo, Cu и Cr; измеряют интенсивность окраски розово-красной суспензии соединения серебра с дитизоном.

Серебро и никель в аммиачном растворе образуют с дитизоном устойчивые комплексы, поэтому определению не мешают Pb, Mn, Zn, Cd и Cu [1016]. Окрашенный в красный цвет аммиачный раствор дитизоната серебра фотометрируют при 562 нм. Реагент добавляют в виде 0,005%-ного спиртового раствора. Закон Бера соблюдается при концентрации серебра 0,1—1,0 ч. на 1 млн. Присутствие 50-кратного избытка меди и золота на фоне комплексона III определению серебра не мешает [957]. Можно определять серебро дитизоном в водно-ацетоновой среде с чувствительностью 0,5 мкг в 4 мл анализируемого раствора [231], измеряя оптическую плотность раствора относительно раствора дитизона в ацетоне при 465 нм или при 603 нм относительно воды.

Дитизон используют также при экстракционном титровании [1441].

Серебро можно определить экстракционно-фотометрическим методом также с аналогом дитизона — 1,5-ди-(2'-нафтил)тиокарбазоном (динафтизон) [29, 394]. Растворы реагента в CHCl_3 и CCl_4 имеют синий цвет с максимумом поглощения при 648 нм. Молярный коэффициент погашения динафтизата серебра в хлороформе при 505 нм равен $4,75 \cdot 10^4$ [394], т. е. почти в 2 раза выше, чем для дитизоната.

Ниже приведена методика определения серебра с этим реактивом [394].

Экстракция динафтизата серебра происходит в широких пределах концентрации водородных ионов (от 1 N H_2SO_4 до pH 9—10). В аммиачной среде, содержащей комплексон III, с реактивом практически реагируют только серебро и ртуть(II). Влияние ионов ртути(II) можно устранить реакцией серебра 0,5 N HCl .

Реакстракт упаривают досуха и сухой остаток прокалывают на плитке с закрытой спиралью 30 мин. Золу растворяют в нескольких каплях конц. HNO_3 , раствор нейтрализуют аммиаком до pH 8—9, вводят 1 мл 5%-ного раствора комплексона III и встряхивают 1 мин. с 5 мл 0,0005%-ного раствора реактива в CHCl_3 . При содержании серебра >3 мкг встряхивают с 5 мл 0,001%-ного раствора динафтизона.

Экстракт отделяют и измеряют оптическую плотность при 505 нм, применяя в качестве раствора сравнения раствор, полученный в холостом опыте. Содержание серебра находят по калибровочному графику, полученному в аналогичных условиях для серии растворов от 0,5 до 2,5 мкг серебра в 5 мл.

Определение можно проводить также методом визуального титрования, применяя для определения 0,1—1 мкг серебра 2 мл 0,0005%-ного раствора реактива в CHCl_3 . Чувствительность определения 0,1 мкг.

Метод использован для определения примеси серебра в селене ($\geq 2 \cdot 10^{-6}\%$) и теллуре ($\geq 2 \cdot 10^{-6}\%$); он включает экстрагирование суммы серебра и ртути 0,001%-ным раствором реактива в CHCl_3 из аммиачного раствора (pH 8—9) селенитов и цитратно-аммиачного раствора теллуридов.

В работе [29] динафтизон использован для определения $(4,6-5,4) \cdot 10^{-8}$ г-экв суммы тяжелых металлов, в том числе и серебра, в особо чистых соляной и азотной кислотах реверсионным методом. Для реакстрации использован этилксантогенат калия. Определения следовых количеств серебра с реактивом см. также в работе [808].

Экстракция тройных комплексов

Некоторые чувствительные методы определения серебра основаны на экстракции трехкомпонентных комплексов различными органическими растворителями и фотометрировании экстрактов.

Серебро образует с 1,10-фенантролином и эозином в растворах с рН 3—10 трехкомпонентный комплекс, экстрагируемый нитробензолом [830]. Максимум поглощения комплекса находится при 550 *нм*, молярный коэффициент погашения равен $5,5 \cdot 10^4$, для водных растворов — $3,5 \cdot 10^4$. Закон Бера для экстракта соблюдается в пределах концентраций серебра 0,1—2,0 *мкг/мл*. Введение комплекса III значительно повышает избирательность метода. Так, 3000-кратные количества As, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Hg, Mo(VI), Os, Pb, Pt, Rh, а также $C_2O_4^{2-}$, J^- , HPO_4^{2-} , F^- , S^{2-} и SCN^- определению не мешают. Мешают Ir(IV) и цианид-ион.

К 3—20 *мл* анализируемого раствора, содержащего ~50 *мкг* серебра, приливают 1 *мл* 0,1 *М* раствора комплекса III, 1 *мл* $1 \cdot 10^{-3}$ *М* раствора 1,10-фенантролина, 1 *мл* фосфатного буферного раствора (рН 8) и 15 *мл* раствора эозина (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин). Экстрагируют образующийся комплекс серебра 25 *мл* нитробензола в течение 1 *мин.* и после выдерживания в течение 5 *мин.* фазы разделяют. Экстракт фотометрируют при 550 *нм*.

Фенантролиновый комплекс серебра с бромпирагаллоловым красным экстрагируется нитробензолом из нейтральной среды. Максимум светопоглощения тройного комплекса находится при 590 *нм*, молярный коэффициент погашения равен $3,2 \cdot 10^4$ [767]. Для связывания цианид-, роданид- и иодид-ионов в раствор вводят ионы ртути(II), избыток которых маскируют комплексом III. Определению мешают только тиосульфат-ионы и золото (III).

Для построения калибровочного графика в делительную воронку емкостью 100 *мл* последовательно вводят 1—5 *мл* 10^{-4} *М* нитрата серебра (10—50 *мкг* серебра), 1 *мл* 20%-ного ацетата аммония, 5 *мл* фенантролина (49,56 *мг* в 250 *мл* воды), 1 *мл* 0,1 *М* комплекса III, 1 *мл* 1 *М* нитрата натрия и доводят водой до постоянного объема. Затем вводят 20 *мл* нитробензола и встряхивают 1 *мин.* Через 10 *мин.* экстракт отделяют в другую воронку, прибавляют 25 *мл* 10^{-4} *М* раствора бромпирагаллолового красного (13,96 *мг* реактива + 2,5 *г* ацетата аммония в 250 *мл* воды), встряхивают 1 *мин.*; через 30 *мин.* сливают экстракт в сухой стакан, содержащий 5 гранул сухого едкого натра, перемешивают 1 *мин.* для просветления жидкости и спектрофотометрируют при 590 *нм*, используя холостую пробу в качестве раствора сравнения.

К ацализируемому раствору, содержащему 10—50 *мкг* серебра, прибавляют комплексон III в количестве, достаточном для связывания посторонних катионов. В присутствии < 250 *мкг* золота (III) к раствору добавляют бромид в количестве, необходимом для образования AgBr_4^{3-} . Если в растворе присутствуют цианид-, роданид- и иодид-ионы, то их связывают ионами ртути(II), избыток которых маскируют комплексом III. Затем к раствору добавляют 1 *мл* 20%-ного раствора ацетата аммония и далее поступают, как описано выше.

Трехкомпонентный цианидный комплекс серебра с бриллиантовым зеленым в слабокислой среде экстрагируется бензолом [235]. Максимум оптической плотности комплекса находится при 640 *нм*, закон Бера выполняется для концентраций серебра 0,05—0,9 *мкг/мл*.

Цианидный комплекс серебра с кристаллическим фиолетовым также экстрагируется бензолом; максимум светопоглощения экстракта трехкомпонентного комплекса расположен при 600 *нм* [1183].

Другие методы

4,4"-бис-(Диметиламино)тиобензофенон [726, 727] образует красно-фиолетовый комплекс, экстрагируемый изоамиловым спиртом или *n*-гексаном. Ввиду значительной светочувствительности комплекса и малой избирательности метод не получил широкого применения. Ионы серебра окисляют раствор сульфата этилоксиэтил-*n*-фенилендиамина с образованием семихинона, окрашенного в красный цвет. В присутствии α -нафтола соединение экстрагируется диэтиловым эфиром.

Диэтилдитиокарбамат серебра в CCl_4 окрашен в желтый цвет, а экстракция комплексного соединения происходит в пределах рН 4—11. Молярный коэффициент погашения соединения при 340 *нм* равен $5,4 \cdot 10^3$ [620, 1533]. Закон Бера соблюдается в пределах концентраций серебра 2—40 *мг/мл*. Тартрат-, цитрат-, борат-, фосфат-ионы, гликоль и комплексон III в пределах рН 4—11 экстракции не мешают. В присутствии цианида калия экстракция неполная, вместе с серебром экстрагируется ртуть. Экстракция внутрикомплексного соединения диэтилдитиокарбамината серебра используется для прямого экстракционно-фотометрического определения ≥ 10 *мкг* серебра [1533], для определения примесей в фосфоре высокой чистоты [182].

Пиридиновые растворы комплексного соединения окрашены в светло-желтый цвет, а максимальное светопоглощение этих растворов наблюдается при 560 *нм* [809, 1190, 1596]. На этом основании разработан избирательный метод определения серебра с чувствительностью 0,008 *мкг/см³*.

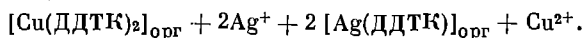
Серебро можно определять фотометрически в неводных средах. Ионы серебра реагируют с эквимолярной смесью *m*- и *n*-фенилендиаминов по реакции окислительного сочетания с образованием

красителя, похожего в структурном отношении на индамин [1380], что использовано для определения серебра в спиртовых растворах. Можно экстрагировать серебро *n*-бутиламинсалицилатом в метил-изобутилкетоне и фотометрировать экстракт после добавления к нему спиртового раствора пирогаллолового красного [763]. Фотометрировать можно также пиридиновые растворы комплекса серебра с α , β , γ , δ -тетрафенилпорфином [803] или экстрагировать бензолем комплексное соединение двухвалентного серебра с указанным реагентом или с α , β , γ , δ -тетрафенилхлором [802]. Однако эти методы не имеют каких-либо преимуществ перед описанными выше.

Косвенные методы

Косвенный экстракционно-фотометрический прием определения серебра основан на обменных экстракционных реакциях. Наибольшее распространение получили обменные межфазные реакции серебра с хлороформными или другими растворами диэтилдитиокарбамината меди, бензольными растворами внутрикомплексных соединений меди с тетраэтилтиурамдисульфидом (меркупралат, дикупраль) и тетраметилтиурамдисульфидом (тиурат меди).

Серебро образует с диэтилдитиокарбаминатом натрия прочное, хорошо экстрагируемое хлороформом внутрикомплексное соединение. При встряхивании хлороформного раствора диэтилдитиокарбамината меди с водным раствором соли серебра с рН 3,7 последнее количественно переходит в экстракт и окраска органической фазы слабеет, так как при этом образуются более прочные комплексы серебра [181, 1083]:



Определению мешают ртуть и бромиды. Метод использован при анализе минералов, содержащих медь [1567]. Влияние больших количеств меди, затрудняющих реакцию обмена, устраняют введением комплексона III. Определению не мешают большие количества Co, Ni, Fe, Pb и Zn, но мешают Pb и Au.

В делительную воронку вводят анализируемый раствор, добавляют по каплям 50%-ный раствор ацетата натрия до рН 3—4 (универсальная индикаторная бумага) и прибавляют 20 мл ацетатного буфера с рН 3,71. Общий объем раствора составляет ~100 мл. Экстрагируют хлороформным раствором диэтилдитиокарбамината меди 2 раза по 5—10 мл в течение 5 мин. Объединенные хлороформные экстракты разбавляют чистым хлороформом до 25 мл и фотометрируют с синим светофильтром, используя в качестве раствора сравнения SnCl_2 . Содержание серебра находят по калибровочному графику, построенному в аналогичных условиях.

Для определения можно применять также бензольные растворы диэтилдитиокарбамината меди, из которых серебро при рН ~ 8 количественно вытесняет медь [442].

При взбалтывании водного раствора соли серебра с бензольным раствором тетраэтилтиурамдисульфида меди происходит понижение интенсивности окраски желто-коричневого комплекса меди [1015, 1211, 1313]. Тысячекратные количества Fe(III), Al, As(V), Sn(IV), Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ti(IV), W(VI), Pb²⁺, Mn(II), Co(II), Mo(VI), Cd²⁺, Tl(I), Ni(II), Ba²⁺, Cr(III), V(V), Cu(II), Th(IV) определению не мешают; Sb(III), Bi(III) и Hg(II) влияют на результаты определения.

Другой косвенный метод [72] основан на вытеснении ионами серебра эквивалентного количества ионов меди из бензольного раствора комплексного соединения тетраэтилтиурамдисульфида меди (тиурамат) и обесцвечивании окраски последнего. Реакцию можно проводить в широком интервале pH раствора (от 1 до 12). Чувствительность определения 0,5 *мкг* серебра. Определению мешают ртуть и свободная азотная кислота, другие металлы в 1000-кратном избытке не мешают. Метод применен для анализа свинца.

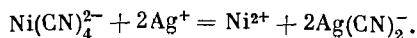
Серебро можно также определять по обменной реакции с дитионатом меди, по ослаблению вишнево-красной окраски раствора последнего в CCl₄ в присутствии ионов серебра [549].

Ионы серебра понижают оптическую плотность окрашенного комплексного соединения нильского голубого с иодид-ионами [1139], молярный коэффициент погашения которого при 626 *нм* равен около 5·10⁴.

Пробу разлагают любым подходящим способом, раствор дважды упаривают с серной кислотой почти досуха, остаток разбавляют водой, устанавливают pH 2—3 и доводят до постоянного объема. К 1—10 *мл* полученного раствора, содержащего 5—35 *мкг* серебра, прибавляют 10 *мл* раствора иодида калия, содержащего 60 *мкг* иодид-ионов, 10 *мл* 0,005%-ного раствора нильского голубого в 0,25 *N* H₂SO₄. Раствор разбавляют до 50 *мл* и экстрагируют тремя порциями по 5 *мл* хлороформа. Объединенные экстракты разбавляют чистым хлороформом до 25 *мл* и измеряют оптическую плотность при 626 *нм* в кювете толщиной 1 *см*. Закон Бера соблюдается для хлороформных растворов с концентрацией серебра 0,2—1,4 *мкг/мл*; стандартное отклонение составляет 0,017 *мкг/мл*.

Определению мешает ртуть(I). Присутствие ≤ 1 *мг* AsO₄³⁻, Bi³⁺, VO₃³⁻, Ca²⁺, Cd²⁺, CH₃COO⁻, C₂O₄²⁻, Co²⁺, Fe³⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, NH₄⁺, Pb²⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Zn²⁺; ≤ 0,8 *мг* Al³⁺, Tl⁺; ≤ 0,6 *мг* Cu²⁺; ≤ 0,4 *мг* CrO₄²⁻ и Ni²⁺; 0,3 *мг* Mn²⁺; 0,12 *мг* C₄H₄O₆²⁻; ≤ 0,1 *мг* NO₃⁻; ≤ 0,003 *мг* Cl⁻ определению серебра не мешают.

Разработаны косвенные методы определения серебра, основанные на вытеснении серебром ионов никеля из его цианидного комплекса по уравнению



Измеряют интенсивность окраски диметилглиоксимата никеля в аммиачно-пиридиновой среде [1482, 1489] или окраску комплексного соединения никеля с 4-(2-пиридилазо)резорцином [300]. В первом случае интенсивность окраски диметилглиоксимата никеля измеряют при 400 *нм*, что позволяет определить 0,002 *мг* серебра в галогенидах серебра, растворимых соединениях серебра и в воде. Во втором случае определение проводят при 496 *нм*; калибровочный график прямолинеен в интервале концентрации серебра $5 \cdot 10^{-6}$ — $1,95 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*.

Аналогичный метод основан на вытеснении ионами серебра стехиометрического количества ионов железа(II) в реакции с феррицианидом калия [519] и последующем фотометрическом определении железа(II) с 2,2"-дипиридилем. Метод рекомендован для определения серебра в галените. Мешают Fe(II) и Fe(III) и Hg(II).

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Люминесцентные методы определения серебра по распространности уступают фотометрическим и экстракционно-фотометрическим методам. Известны экстракционно-флуориметрические методы, основанные на измерении интенсивности люминесценции экстрагирующихся трехкомпонентных комплексов серебра, например бензольных экстрактов ионного ассоциата бромидного комплекса серебра с родамином 6Ж [392] или с бутилродамином С [309, 346, 480]. Для устранения помех от присутствия Bi, In, Sn, Zn, Cd, Ni, Pb, Fe, Mn и Tl серебро предварительно отделяют экстракцией раствором дитизона в бензоле из кислой среды.

Флуоресцирует также экстракт ионного ассоциата фенантролина серебра с анионом эозина в различных растворителях [217]. Наибольшая яркость свечения наблюдается при 580 *нм*, если экстрагировать соединение смесью хлороформа и ацетона из водных растворов с pH 6. В присутствии комплексона III определению мешают лишь большие количества Fe, In и Co, от которых серебро отделяют экстракцией бензольным раствором дитизона. Калибровочный график линеен в пределах 0,5—10 *мкг* серебра в 5 *мл* экстракта. Метод использован при определении серебра в минеральном сырье с содержанием 0,3—0,5 *г/т* серебра [218].

Серебро в водных растворах определяют по тушению флуоресценции [831]. Спектр возбуждения раствора эозина имеет максимум при 300 *нм*, спектр флуоресценции — при 545 *нм*. Максимальное тушение флуоресценции в присутствии серебра и 1,10-фенантролина наблюдается при pH 3—8. В присутствии комплексона III определению не мешают в 100-кратном избытке Al(III), Au(III), Cu(II), Fe(III), K⁺, Mg²⁺, Mn(II), Na⁺, NH₄⁺, Pb(II), Ru(IV), Sn(II), U(VI), Zn(II), а также Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, S²⁻; в равных количествах Pt(IV), Ir(IV) и Br⁻. Мешают определению Pd(II), CN⁻. Калибровочный график линеен при концентрациях серебра 0,1—1 *мкг* в 25 *мл* раствора. Интенсивность

флуоресценции измеряют при 560 нм, возбуждая флуоресценцию светом с длиной волны <550 нм.

Тушение флуоресценции щелочных растворов 2,3-нафтотриазола [1629] позволяет определить 0,025—0,1 мкг/мл серебра. Максимумы возбуждения и флуоресценции находятся при 362 и 406 нм соответственно. Определению не мешает присутствие ≤ 1 мкг/мл хлорид-, иодид- и бромид-ионов. Возможно также определение 0,1—2 мкг/мл серебра методом флуориметрического титрования.

В присутствии персульфата калия ионы серебра образуют растворимое в воде флуоресцирующее внутрикомплексное соединение с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой [1411]. Максимум возбуждения флуоресценции продуктов реакции находится при 375 нм, а максимум флуоресценции — при 485 нм. Интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации серебра в интервале 12,5—5000 нг/мл. Определению 0,4 мкг серебра не мешают такие количества веществ: 10—20 мкг Co, Ni и Fe(III), 1 мкг Cu, Hg, Pd и Cl⁻. Увеличивают флуоресценцию Zr и Hg. Предполагают, что флуоресценция возникает при взаимодействии серебра(III) с реактивом.

К раствору, содержащему 0,1—10 мкг серебра, прибавляют 1 мл 10^{-4} М раствора 8-оксихинолин-5-сульфокислоты, устанавливают рН 1,5—3,5, прибавляют 5 мл 0,1 М раствора персульфата калия, разбавляют до 10 мл и через 60—80 мин. измеряют флуоресценцию раствора.

Метод атомной флуоресцентной спектроскопии в воздушно-пропановом, воздушно-водородном пламени [761, 832] и смеси пропана и ацетилена с воздухом [1627] позволяет определять микроколичества серебра. При возбуждении паров серебра светом высокоинтенсивной лампы с полым Ag-катодом наблюдается резонансная флуоресценция атомов серебра при 328,1 и 338,3 нм [1627]. Область определения концентраций серебра 0,01—10 мкг/мл в водных растворах и 0,0005—10 мкг/мл после обогащения экстракцией серебра в виде салицилата ди-*n*-бутиламмония метилизобутилкетонам. Чувствительность прямого определения серебра $5 \cdot 10^{-6}$, а с обогащением — $4 \cdot 10^{-6}$ мкг/мл. Ионы Ca, Fe, Hg, Na, K, Cu, Pb и Zn при концентрации 1 мг/мл определению 1 мкг/мл серебра не мешают; Al снижает результаты определения. При освещении пламени дуговой Хе-лампой чувствительность определения составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$ [1189], а для пламени смеси водорода и воздуха чувствительность равна 0,001 мкг/мл [832].

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

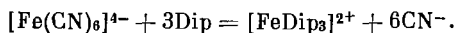
Высокочувствительные методы определения ультрамикроколичеств серебра основаны на каталитическом действии ионов серебра в реакциях разложения некоторых веществ, а также в реакциях окисления раствором персульфата калия органических и неорга-

нических соединений. В качестве активаторов в реакциях окисления органических веществ используются амины, повышающие чувствительность определения серебра. Каталитические методы пока не нашли еще широкого применения для прямого определения серебра в различных материалах.

В табл. 27 приведена краткая характеристика важнейших каталитических реакций окисления органических соединений с участием серебра, предложенных для его количественного определения.

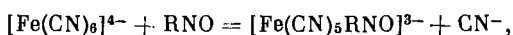
Для хемилюминесцентного определения 10^{-6} — 10^{-7} г/мл серебра измеряют суммарную интенсивность света, выделяющегося в реакции люминола с H_2O_2 , которая катализируется ионами серебра [21]. Оптимальные условия проведения реакции: pH 13,5, концентрация люминола $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л и перекиси водорода 0,02 моль/л. Метод проверен при определении серебра в насыщенном растворе хлорида серебра.

Среди других типов каталитических реакций следует указать на гомогенно-каталитическое действие ионов серебра в реакциях замещения лигандов во внутренней сфере комплексных соединений. Серебро катализирует [1087] реакцию замещения цианид-ионов в гексацианоферроате молекулами 2,2"-дипиридила вследствие образования ионами серебра прочных комплексов с цианид-ионами. Реакция протекает по уравнению



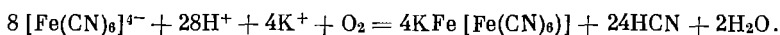
Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл. Реакция катализируется также ионами золота и ртути.

Реакция замещения типа



где RNO — 4-нитрозофенол, 4-нитрозорезорцин или 4-нитрозотимол, катализируется ионами серебра [206]. Максимумы светопоглощения окрашенных продуктов реакции равны 590, 620 и 590 нм соответственно. Рубеановодородная кислота, ЭДТА и $H_2C_2O_4$ являются ингибиторами каталитической реакции; ионы ртути(II) катализируют реакцию. Тиомочевина и тиосемикарбазид увеличивают скорость реакции в 1,5—2,5 раза и изменяют также положение максимумов поглощения продуктов реакции. На основании реакции замещения с 4-нитрозофенолом разработан метод определения 2—5,3 мкг серебра на фотографической бумаге.

Гексацианоферроат-ион в водном растворе подвергается полной акватации [297]. Растворенный в воде кислород окисляет железо(II) и образует с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ коллоидный раствор берлинской лазури. Реакция катализируется ионами серебра. Общее уравнение реакции имеет вид:



Реакция тормозится в присутствии иодид-ионов и цианид-ионов.

Каталитические методы определения серебра

Реагенты и условия определения	Чувствительность, <i>мкг/мл</i>	Примечание	Литература
<i>n</i> -Фенетидин (0,1%-ный солянокислый раствор) + сульфат марганца (10^{-2} <i>мкг/мл</i>) + $K_2S_2O_8$ (0,2%-ный раствор)	2·10 ⁻⁶	—	[647]
Сульфаниловая кислота (2·10 ⁻³ <i>моль/л</i>) + 2,2"-дипиридил ($1,6 \cdot 10^{-3}$ <i>моль/л</i>) + $K_2S_2O_8$ (2·10 ⁻² <i>моль/л</i>); рН 4,2—4,4	4·10 ⁻⁴	Определению 1 <i>мкг</i> Ag в 25 <i>мл</i> раствора не мешают 2,5 <i>мкг</i> Ir(IV); 5 <i>мкг</i> Ag(II); 10 <i>мкг</i> Au(III), Pd(II) и Cu(I); 50 <i>мг</i> Cd, Ni и As(V); 50 <i>мкг</i> Mn(II); 100 <i>мкг</i> Pt(IV), Ru(VI), Os(VIII); Fe(III), Zn и Tl(IV); 1000 <i>мкг</i> Tl(I) и Pb. Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале 4·10 ⁻⁴ —3·10 ⁻³ <i>мкг/мл</i>	[636]
Сульфаниловая кислота (2·10 ⁻³ <i>моль/л</i>) + этилендиамин ($1,85 \cdot 10^{-3}$ <i>моль/л</i>) + $K_2S_2O_8$ (2·10 ⁻³ <i>моль/л</i>); рН ~8,3	3,5·10 ⁻²	Определению мешают 100 <i>мкг</i> Tl; 50—100 <i>мкг</i> As(V), Te(IV), Ru(III), Pt(IV), Cu, Cd, Zn и Pb; 5—10 <i>мкг</i> Pd, Fe, Au, Hg и Mn; 2,5 <i>мкг</i> Ir(IV); 0,2 <i>мг</i> Co и Ni	[635]
Пирокатехиновый фиолетовый (6·10 ⁻⁶ <i>моль/л</i>) + 2,2"-дипиридил (0,005%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ (0,04 <i>моль/л</i>); боратный буфер с рН 7,25	2·10 ⁻⁴	Определению не мешают 1000-кратные количества SeO_3^{2-} , F ⁻ , TeO_4^{2-} и Fe(III). Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале 1,2·10 ⁻³ —2,0·10 ⁻⁴ <i>мкг/мл</i>	[497]
Пирокатехиновый фиолетовый (6,18·10 ⁻⁶ <i>моль/л</i>) + $K_2S_2O_8$ (0,04 <i>моль/л</i>); боратный буфер с рН 7,25	1·10 ⁻¹ — 5·10 ⁻²	В отсутствие активатора определению серебра мешают галогенид- и роданид-ионы, гексацианоферрат-ионы, комплексон (III), перекись водорода. Ионы Pb(II) также катализируют реакцию	[494, 497]
Катион ИРЕА (динатриевая соль <i>n</i> -нитродиазонаминоазобензолдисульфокислоты) (2,9·10 ⁻⁶ <i>моль/л</i>) + пиперазин (0,02%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ (2·10 ⁻² <i>моль/л</i>); рН 9,25	5·10 ⁻³	Определению не мешают 1000-кратные количества Na, K, Ca, Mg, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , TeO ₄ ²⁻ и 100-кратные количества NH ₄ ⁺ , Co ²⁺ , Cl ⁻ , AsO ₄ ³⁻ ,	[493]

Реагенты и условия определения	Чувствительность, <i>мкг/мл</i>	Примечание	Литература
Катион ИРЕА ($2 \cdot 10^{-6}$ <i>моль/л</i>) + 2,2'-дипиридил (0,015%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ ($3,6 \cdot 10^{-2}$ <i>моль/л</i>); рН 4,75	1 $\cdot 10^{-4}$	Р ₂ O ₇ ⁴⁻ , SeO ₃ ²⁻ . Каталитическая реакция прекращается в присутствии S ²⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻ , J ⁻ , Br ⁻	[496]
Катион ИРЕА ($2,9 \cdot 10^{-6}$ <i>моль/л</i>) + 2-амино-2-метилпиридин (0,01%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ ($4 \cdot 10^{-2}$ <i>моль/л</i>); боратный буфер с рН 9,2	2 $\cdot 10^{-3}$	Определению не мешают Cr(III), Cr(IV), Cd, Al, Zn и Ni, а также NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , SiO ₃ ²⁻ , TeO ₄ ²⁻ , SeO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ и CO ₃ ²⁻ в ≤ 1000 -кратном количестве; Mg, Pb, Cu, Fe(III), MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , Be ⁻ , S ²⁻ , JO ₄ ⁻ в 100-кратном количестве. Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ <i>мкг/мл</i> . Относительная ошибка определения 5,1%	[500]
Катион ИРЕА ($2,9 \cdot 10^{-6}$ <i>моль/л</i>) + 3-ацетилпиридин (0,6%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ ($4 \cdot 10^{-2}$ <i>моль/л</i>); боратный буфер с рН 8,7	2 $\cdot 10^{-2}$	Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале $2,9 \cdot 10^{-2}$ — $1,5 \cdot 10^{-1}$ <i>мкг/мл</i> .	[500]
<i>м</i> -Катион ($2,4 \cdot 10^{-6}$ <i>моль/л</i>) + пиридин (0,4%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ (0,04 <i>моль/л</i>); рН 7,5	8 $\cdot 10^{-8}$	Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале 0,008—1 <i>мкг/мл</i>	[498]
Катион ИРЕА ($7 \cdot 10^{-4}$ <i>моль/л</i>) + пиридин (1,25 <i>моль/л</i>) + $K_2S_2O_8$ (0,1 <i>моль/л</i>); боратный буфер с рН 9,3	2 $\cdot 10^{-3}$	Комплексон III и ионы, образующие осадки с серебром, останавливают реакцию. Медь значительно ускоряет реакцию. Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале 0,2—0,01 <i>мкг/мл</i> .	[499]

Таблица 27 (окончание)

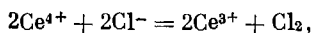
Реагенты и условия определения	Чувствительность, <i>мкг/мл</i>	Примечание	Литература
<i>m</i> -Каддион ($2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л) + 2,2"-дипиридил (0,015%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ (0,04 моль/л); рН 8,2	8·10 ⁻⁴	Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале 0,0008—0,008 <i>мкг/мл</i> ; ошибка определения 11%	[498]
Сульфарсазен ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) + пиридин (1%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ (0,04 моль/л); рН 8,9	5·10 ⁻³	Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале 0,005—0,22 <i>мкг/мл</i> ; ошибка определения 8,7%	[498]
Сульфарсазен ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) + 2,2"-дипиридил (0,015%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ (0,036 моль/л)	2·10 ⁻⁴	Определению не мешают 1000-кратные количества Se, Te, Cr(III), Fe и Ni; 100-кратные количества Sn и Pb. Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале 0,0002—0,0026 <i>мкг/мл</i> ; ошибка определения 25,2%. Определению мешают цианид-, сульфит-, роданид-, оксалат-ионы и другие ионы, образующие с серебром труднорастворимые соединения	[498]
<i>m</i> -Сульфарсазен ($5,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л) + пиридин (1%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ (0,04 моль/л); рН 8,9	3·10 ⁻²	Скорость реакции линейно зависит от концентрации серебра в интервале 0,03—0,3 <i>мкг/мл</i> ; ошибка определения 19%	[498]
Прямой зеленый ЖХ ($6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) + этилендиамин (0,04%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ ($3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); рН 9,0—9,2	5·10 ⁻⁴	Метод использован для определения растворимости металлического серебра в бидистилляте	[495]
Прямой зеленый ЖХ ($6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) + $K_2S_2O_8$ ($3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); рН 9,0—9,2	1·10 ⁻¹	То же	[495]
Прямой зеленый ЖХ ($6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) + триэтилентетрамин (0,01%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ ($3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); рН 9,0—9,2	2·10 ⁻⁴	»	[495]
Тропеолин О ($4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) + 2,2"-дипиридил (0,005%-ный раствор) + $K_2S_2O_8$ (0,02 моль/л); боратный буфер с рН 6,75	6,5·10 ⁻⁵	Определению не мешают 1000-кратные количества SeO_3^{2-} и TeO_4^{2-} . Метод использован для определения растворимости металлического серебра в воде и для определения произведения растворимости хлорида серебра	[492]

Определение серебра проводят при 40° С в ацетатном буферном растворе с рН 3,7 при содержании серебра, превышающем 0,02 мг/мл. Определению мешают ионы ртути и золота.

Каталитически активным в реакции разложения гексацианоферроат-иона с образованием берлинской лазури является также комплекс серебра с тиомочевинной [298], что использовано для определения $\geq 0,02$ мг/мл серебра. Выделяющиеся в результате этой реакции ионы железа(II) определяют по окраске с 2,2'-дипиридиллом при рН 3,2 и 60° С [1087]. Ошибка определения при содержании серебра в растворе $2 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л составляет $\leq 8,2\%$.

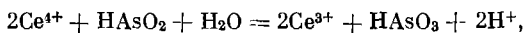
В каталитических методах определения серебра используются также реакции окисления-восстановления неорганических соединений.

Так, реакция окисления хлорид-иона церием(IV), протекающая по уравнению



катализируется соединениями серебра [921a]. Чувствительность определения равна 1 мг.

Реакция



катализируемая иодид-ионами, в присутствии ионов серебра замедляется [646, 647]. При постоянном количестве иодид-ионов в растворе уменьшение скорости реакции прямо пропорционально концентрации серебра. На этом основании разработан метод определения 0,005—0,05 мг серебра. Ингибирующее действие проявляют также ионы Hg(II).

Церий-арсенитная [505, 630] и иодат-арсенитная [632] каталитические реакции использованы для определения малых количеств серебра в так называемом методе каталитического титрования.

Принцип каталитического титрования состоит в следующем [505].

Смешивают растворы KJ и исследуемого раствора серебра, взятых в микромолярных концентрациях с таким расчетом, чтобы KJ оставался в избытке. Определенный объем этого раствора помещают в один из отростков смесителя, а в другие два отростка наливают соответственно растворы H_3AsO_3 и $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ в H_2SO_4 . После перемешивания растворов определяют скорость каталитической реакции по изменению оптической плотности со временем. По графику зависимости «время — логарифм оптической плотности» находят тангенс угла наклона полученной прямой. Затем строят график в координатах «объем прибавленного раствора иодида калия — тангенс угла наклона прямой». Точку эквивалентности находят по пересечению полученной прямой с горизонтальной линией, соответствующей концентрации иодида серебра 10^{-8} моль/л (растворимость AgI в воде). Предложенным методом можно титровать при концентрации серебра в растворе порядка $n \cdot 10^{-6}$ моль/л. Каталитическое титрование серебра основано

также на каталитическом участии иодид-ионов в индикаторной церий-антимонитной реакции в присутствии ферроина [631]. Точка эквивалентности характеризуется изменением окраски раствора от зеленой до красной.

Церий-арсенидную реакцию [1621] можно применить для термометрической индикации точки эквивалентности в титровании по методу осаждения с помощью специально сконструированной автоматической аппаратуры.

Принцип метода состоит в следующем [1619а]: 0,5 мл анализируемого раствора, содержащего 50—1000 мкг серебра, смешивают в сосуде Дьюара с 1 мл 2 N H_2SO_4 , 1 мл воды, 0,1 мл 1,3 N раствора $NaAsO_2$ (pH ~9) и 0,1 мл 0,4 N раствора $Ce(SO_4)_2$ в 1 N H_2SO_4 . Сосуд закрывают тефлоновой пробкой с термистором, включают регистрирующее устройство и титруют 0,01 N раствором КJ со скоростью 50 мкмл/мин до появления отчетливого излома на кривой «расход титранта — температура». Метод позволяет определить с удовлетворительной точностью 1 мкг серебра. Ионы $Hg(II)$ и $Pd(II)$ могут быть определены аналогичным образом.

Восстановление коллоидной двуокиси марганца сульфит- или хлорид-ионами катализируется солями серебра [245, 420].

К 5 мл раствора, содержащего 2,5 мкг серебра [420] и нагретого до 40° С, прибавляют 1 мл 0,005 M раствора сульфата марганца и 2 мл 0,002 M раствора перманганата калия. Через 10 мин. вводят 4 мл 6 N HCl , выдерживают 20 мин. при 40° С и фотометрируют при 460 нм в 10-миллиметровой кювете. Определению не мешают по 10 мкг/мл NO_3^- и $Hg(I)$, по 1 мкг/мл $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ и Mg ; мешают при содержании 10 мкг/мл ионы $Cu(II)$, Pb и $Hg(II)$.

Серебро катализирует реакцию окисления $Mn(II)$ до MnO_4^- персульфат-ионами [1102, 1261, 1262, 1415, 1589]. Между количеством окисленного марганца и концентрацией серебра в растворе существует линейная зависимость в пределах 0,02—0,2 мкг/мл. Определенной концентрации серебра соответствует предельное количество ионов марганца(II), которое может быть полностью окислено до перманганата [1102]. В случае более высоких концентраций марганца(II) последний реагирует с перманганатом с образованием нерастворимой двуокиси марганца. Метод рекомендован для определения серебра в металлургическом свинце [1102] и в геологических материалах [1261, 1262].

Описано определение серебра по ингибиторному действию в присутствии тиомочевины на каталитическое участие фермента β -фруктофураносидеазы (инвертазы) в реакции инверсии сахарозы [1206], а также микрокалориметрическое определение по ингибиторному действию серебра на катализируемую оксидазой реакцию между глюкозой и кислородом [1637].

Определение кинетическим методом по каталитическому эффекту в реакции между Ce^{4+} и $H_2PO_4^-$ см. в работе [288].

Описано потенциометрическое титрование серебра раствором КJ в присутствии Ce^{4+} и As(III) с индикацией конечной точки по резкому изменению потенциала вследствие исчезновения из раствора ионов Ce^{4+} , реагирующих с As(III) при избытке иодид-ионов [1620].

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Полярографические методы

Потенциал нулевого заряда φ_N серебряного электрода при комнатной температуре в 0,1 *N* растворе нитрата калия равен $-0,05$ в по отношению к нормальному водородному электроду и $-0,22$ в по отношению к насыщенному каломельному электроду [185]. Серебро является более благородным металлом, чем ртуть, поэтому на фоне некомплексообразующих электролитов потенциал восстановления серебра на ртутном электроде более положительный, чем потенциал анодного растворения ртути ($E = +0,4$ в по отношению к нас. к. э.). Наблюдаемый на практике потенциал восстановления серебра в этих условиях относится к потенциалу анодного растворения ртути [162], т. е. истинный потенциал восстановления серебра на капельном ртутном электроде определить невозможно. При использовании в качестве анода донной ртути волна восстановления серебра начинается от нулевого значения приложенной э. д. с. В растворах нитратов и перхлоратов щелочных металлов диффузионный ток восстановления серебра хорошо выражен и пригоден для аналитических целей.

Адсорбированная на поверхности ртутного электрода пленка бромида свинца характеризуется [1248] селективной проницаемостью к различным деполаризаторам, в том числе и к ртути. Она тормозит восстановление ртути и не влияет на процесс восстановления серебра. Это использовано для определения серебра в присутствии ≤ 5 -кратного избытка ртути на фоне 1 *M* раствора $\text{NaBr} + 10^{-3}$ *M* раствора свинца по $i-t$ -кривой, снятой при $-0,27$ в. Измерение диффузионного тока проводят в конце жизни капли. В присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ *M* раствора свинца определению серебра не мешает 75-кратный избыток ионов ртути.

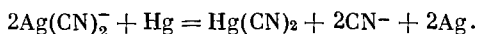
Более четко диффузионные токи восстановления серебра выражены при полярографировании на фоне комплексообразующих электролитов — растворов роданида или цианида калия, тиосульфата натрия, смеси растворов сегнетовой соли, хлористого аммония и аммиака, и других, что имеет важное практическое значение. Так, комплексный ион тиосульфата серебра при 0,01—0,1 *N* концентрации тиосульфата натрия в растворе дает хорошо выраженные волны [32, 1080]. Катодная волна восстановления серебра с $E_{1/2}$ от 0 до 0,1 в появляется также на фоне 0,2 *M* раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0,1$ *M* раствор $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1$ мл 0,2%-ного раствора желатина при pH 9 [1292]. На этом фоне можно определить

10^{-6} г-экв/мл серебра. Фон при нулевом потенциале образует полярографическую волну, высота которой зависит от ряда факторов, в частности от концентрации электролитов и щелочи, полноты удаления кислорода, анодного растворения ртути и др. Высота волны не пропорциональна концентрации серебра, поэтому необходимо составлять калибровочные графики. В качестве фона рекомендовано также применять смесь 0,05—0,5 М раствора тиосульфата натрия, 0,1 М раствора нитрата натрия и 0,2 г желатина [709].

Серебро полярографируют в аммиачном растворе [710]. Железо отделяют аммиаком, а в присутствии цинка, кадмия и меди серебро осаждают в виде AgCl , а затем полярографируют. Малые количества серебра концентрируют электролизом. Волну меди можно подавить добавлением KCN.

Хорошая полярографическая волна с $E_{1/2}$ при $-0,3$ в (нас. к. э.) наблюдается при восстановлении цианидного комплекса серебра в отсутствие избытка цианид-ионов [1423]. На полярограмме образуется максимум, однако следующий за ним диффузионный ток выражен хорошо. В качестве фона применяют фосфатный буфер с pH 6,7 [1110], в растворе которого серебро образует анодно-катодную волну с $E_{1/2} = -0,18$ в (нас. к. э.) при соотношении катодного и анодного токов, равном 1 : 1. Величины диффузионных токов контролируются диффузией и пропорциональны концентрации $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в растворе в области $6,5 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Потенциал полуволны смещается с повышением концентрации комплекса и pH к отрицательным значениям.

При избытке цианид-ионов анодный диффузионный ток возрастает пропорционально концентрации цианида, что связано с реакцией



Полярограмма комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ является результатом наложения процесса анодного растворения ртути на катодное восстановление $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. При pH 9 на фоне 0,2 М KCN + 0,1 М Na_2SO_3 + + 1 мл 0,2%-ного раствора желатина катодная волна восстановления серебра наблюдается в пределах 0—0,1 в [1292].

Избыток цианид-ионов можно связать добавлением соли никеля [1110] или при помощи формальдегида [325]. В первом случае наблюдается четкая волна с $E_{1/2}$ от $-0,26$ до $-0,28$ в (нас. к. э.), соответствующая восстановлению $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ с присоединением одного электрона [765]. Волна пригодна для аналитических целей в интервале концентраций серебра $1,4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Определению серебра не мешают все обычные анионы, 10-кратный избыток $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и 2-кратный избыток $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{II})$, а при pH 6,5 не мешают также $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Bi}(\text{III})$ и $\text{Th}(\text{IV})$. Мешающее влияние ионов Pb^{2+} можно устранить прибавлением избытка ЭДТА (при pH 6,5—7,0). Ионы $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ связывают в невосстанавливающиеся комплексы избытком KCN. Мешает определению

Tl(I). Определение серебра на аммиачно-сульфитном фоне с добавками NaCN см. в работе [1005].

На фоне 6—7 *N* раствора нитрата натрия на полярографическую кривую восстановления ионов серебра накладывается первая волна восстановления ионов меди [673]; большие количества последней связывают цианидом калия, после чего волна меди исчезает.

На фоне 1 *M* KJ + 0,2 *M* тартрат калия-натрия + 0,1%-ный раствор камфоры диффузионный ток серебра при $-0,7$ в (нас. к. э.) пропорционален концентрации серебра в интервале 0,1—2 *моль/л* [1474]. Определению серебра не мешает 10 *г-ион/л* Fe(III) и Pb(II), до 8 *г-ион/л* Bi(III) и Cu, до 5 *г-ион/л* Sb(III), до 4 *г-ион/л* Zn и до 2 *г-ион/л* Cd, Sn(IV) и Sb(V); потенциалы полуволн этих элементов смещены до $-1,2$ в.

Для полярографирования $5 \cdot 10^{-6}$ *M* раствора серебра в качестве фонового электролита рекомендована смесь 1 *M* раствора KNO₃ и 1 *M* раствора KSCN. Диффузионный ток измеряют при $-0,400$ в (нас. к. э.) [706].

При pH 9 на фоне смеси 1,64 *M* раствора KSCN, 0,1 *M* раствора Na₂SO₃ и 1 *мл* 0,2%-ного раствора желатина катодная волна восстановления серебра наблюдается при $E_{1/2}$ в пределах 0—0,1 в. На этом фоне можно определить 10^{-8} *г-экв/мл* ионов серебра [1292].

На платиновом микроэлектроде [162] в растворе нитрата калия с добавкой 0,01%-ного раствора желатина величина диффузионного тока прямо пропорциональна концентрации серебра в области $6 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Диффузионный ток сильно зависит от концентрации нитрата калия и азотной кислоты в растворе; без желатина наблюдается медленно растущий ток и отсутствие постоянной области диффузионного тока. Полярографирование следует проводить в отсутствие растворенного кислорода. В качестве фона при полярографировании с платиновым вращающимся электродом изучен аммиак и глицерин [339], на платиновом игольчатом электроде — смесь NH₄OH и NH₄Cl [142] и концентрированные растворы фосфорной кислоты [94].

Численные значения потенциалов полуволн восстановления серебра на платиновом вращающемся микроэлектроде [1476] по отношению к потенциалу нас. к. э. приведены в табл. 28.

Серебро можно полярографировать также на угольных электродах методом инверсионной вольтамперометрии с предварительным электролитическим накоплением из растворов различных фоновых электролитов [60, 240, 463, 829, 849, 1096, 1231, 1322]. Чувствительность определений достигает $2,5 \cdot 10^{-9}$ *г-ион/л*. Ионы металлов, более электроотрицательных, чем серебро, определению не мешают.

Существуют косвенные полярографические методы, в которых серебро вытесняет полярографически активные ионы из их комплексных соединений или малорастворимых осадков [134, 331 1083].

Потенциалы полуволи восстановления серебра

Состав полярографируемого раствора	$E_{1/2}$, в
$1 \cdot 10^{-5} M AgNO_3 + 0,1 M KNO_3$	+0,225
$1 \cdot 10^{-5} M AgNO_3 + 0,1 M NaOH$	+0,200
$1 \cdot 10^{-4} M Ag(CN)_2^- + 1 \cdot 10^{-5} AgOH CN + 0,1 M NaOH$	-0,150
$5 \cdot 10^{-5} M AgNO_3 + 0,1 M Na_2S_2O_3$	-0,100
$5 \cdot 10^{-5} M AgNO_3 + 2,10^{-4} M KCN + 0,05 M Na_2SO_3$	-0,450
$2 \cdot 10^{-4} M Ag(CN)_2^- + 5 \cdot 10^{-5} M Ag(SO_3)_2^{3-} + 0,1 M Na_2SO_3$	-0,250

Вторая группа косвенных методов основана на уменьшении анодной волны хлорид- или сульфид-ионов при добавлении серебра [581, 758, 1654], на осаждении серебра избытком сelenистой кислоты и полярографировании остатка ионов селена(IV) [788]. Полярографически активным является хиноидное соединение 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты, образующееся при окислении последней ионами серебра в щелочной среде [509]. При pH 9,5 хиноидное соединение образует обратимую двухэлектронную волну восстановления, высота которой пропорциональна концентрации серебра в интервале $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; при меньших концентрациях волна плохо выражена и непригодна для аналитических целей. Определению серебра мешают Cu, Fe и Au(III). Метод использован для анализа биологических материалов [509].

Серебро определяют также методами осциллографической и переменного-токовой полярографии и методом анодной вольтамперометрии с предварительным накоплением.

В табл. 29 помешена сводка этих и других методик полярографического определения серебра на различных фонах в наиболее важных материалах.

Кулонометрический метод

Метод основан на осаждении серебра при контролируемом потенциале катода на платиновом или других электродах. Электролиз проводят на фоне комплексообразующих веществ, а также из растворов кислот и других соединений и определяют количество электричества, затраченное на электрохимический процесс. С использованием меченых атомов установлено, что электролитически серебро можно осаждать при содержании $5 \cdot 10^{-10}$ г. Серебро определяют кулонометрически в присутствии меди и висмута при потенциале катода 0,1—0,15 в на фоне 0,4—0,5 M HClO₄ или HNO₃ [1503]. При определении ~ 4 мкг Ag стандартное отклонение составляет 0,039 мг.

На фоне 1 M раствора KNO₃ серебро осаждают на платиновом катоде при -0,40 в (ртуть-сульфатный электрод) [559].

Полярографическое определение серебра

Фоновый электродит	Тип полярографии	Характеристика метода	Объект анализа	Литература
0,1 М тиомочевина + 0,1 М H ₂ SO ₄	оп	СИ: Pb, Zn, Cd, Bi. ПИ: Cu. МО: от меди осаждением AgCl	Сплавы и руды	[1653]
47%-ный раствор HJ	кл	МО: Au(III) восстанавливают до металла	Золото	[1150]
5 г/100 мл KCl + 2 мл 2%-ного раствора желатина	кл	Полярография на Pt-микроэлектроде при скорости вращения 350 об/мин. Потенциал восстановления равен 0,13 в (нас. к. э.). Цианидный комплекс серебра разрушают, переводя его в хлоридный комплекс	Электролитные ванны для серебрения	[402]
KCN + 0,1 М фосфатный буфер с рН 6,7 + 4·10 ⁻³ М раствор никеля(II)	кл	СИ: Hg. МО: по разности между катодным и анодным током определяют содержание ртути. Мешающее влияние избытка цианид-ионов маскируют ионами никеля	Цианидные растворы	[1410]
1 М Na ₂ S ₂ O ₃ + 4 мл 0,1%-ного раствора желатина	кл	Высоту волны измеряют при -0,77 в (нас. хлор-серебряный электрод). СИ: Cu, Ni, Co, Zn при концентрации < 2·10 ⁻⁴ моль/л	Электролитные ванны для серебрения	[1053]
1 М KSCN + 4 мл 0,1%-ного раствора желатина	кл	Высоту волны измеряют при -0,76 в (нас. хлор-серебряный электрод). СИ: Co, Ni, Zn при концентрации < 4·10 ⁻⁴ моль/л. ПИ: Cu	То же	[1053]
0,05 М KSCN	анп	Накопление при -0,4 в на графитовом электроде. Ч: 2·10 ⁻⁶ %	Металлический свинец	[51]
0,5 М HNO ₃ + 0,1 М 2,2"-дипиридил	кл	Анодное окисление серебра на Pt-микроэлектроде. СИ: Cu, Zn, Mn, Fe, Pb, Cd, Co, Hg. ПИ: Th, Ni. Ч: 1·10 ⁻⁵ моль/л	—	[1284]

Таблица 29 (продолжение)

Фоновый электролит	Тип полярографии	Характеристика метода	Объект анализа	Литература
1 M NaNO ₃ ; 1 M HNO ₃ ; 1 M CH ₃ COOH; 1 M KSCN + 1 M NaNO ₃ ; 1 M NH ₄ Cl + 2 M NH ₃	пт	Изучено поведение на стационарных Pt- и Au-электродах и на вращающемся Pt-электроде. Максимальная чувствительность наблюдается в аммиачном, азотнокислом и ацетатном растворах и на вращающемся Pt-электроде. Определение рекомендовано на фоне 0,5—1 M HNO ₃ . СИ: Ag, Pb, In, Ga = 1 : 50 : 50 : 1; незначительные количества Sb и Sn. Полярографируют от -0,4 до +0,4 в относительно Pt-пластинки	Полупроводниковые сплавы	[228]
0,5 N H ₂ SO ₄	пт	При взаимодействии с ионами серебра в растворе образуется Mo(V). Полярограмма состоит из двух пиков, соответствующих восстановлению Mo(V) до Mo(III). Калибровочный график линеен в области концентраций серебра 7,7·10 ⁻⁵ —1,2·10 ⁻³ моль/л. Капельный Hg-катод и Mo-анод. МО: Pb осаждают в виде сульфата	Полупроводниковые сплавы Pb—Ag и In—Ag	[110, 227]
0,1 M сульфосалициловая кислота	оп	Биметаллическая система электродов, серебряный катод и молибденовый анод	—	[545]
HNO ₃ и KSCN	апн	Накопление при -0,4 в на стационарном Hg-электроде	Азид свинца	[313]
0,1 M NH ₄ Cl + 0,1 M раствор NH ₃ + 0,1 M комплексон III	кл	Вытеснение серебром висмута из его этилдитиокарбамилатного комплекса. СИ: Mn, As, Zn, Cd, Pb. МО: Cu связывают цианидом	Бронза, галенит	[1083]

Фоновый электролит	Тип полярографии	Характеристика метода	Объект анализа	Литература
0,5 M CH_3COONa , pH 4	апн	Накопление на Pt-катоде с последующим анодным растворением осадка. Интервал потенциалов от 0 до 0,4 в. Скорость изменения напряжения 200 мВ/мин. СИ: соизмеримые количества Fe, Hg и Cu. Ч: $5 \cdot 10^{-6}\%$	Нитрат свинца, тиомочевина	[53]
0,5 M KNO_3 + 0,5 M KSCN + 1 г Na_2SO_3	кл	Растворяют осадок AgCl в смеси фонового электролита и полярографируют в пределах 0—0,2 в. Определяемый минимум $\sim 0,001\%$	Металлический свинец	[958]
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + комплексон III, pH 3,2	кл	Серебро выделяют в виде AgCl , осадок растворяют в аммиаке, раствор встряхивают с раствором диэтилдитиокарбамината меди в этилацетате и полярографируют вытесненную медь в интервале от —0,15 до 0,75 в (нас.к.э.). Определяемый минимум 0,03 мг/100 мл	Сплавы Cu—Ag и Cu—Ag—Au	[134]
0,01 M раствор NH_3 + 0,001 M NH_4NO_3	апн	Накопление на электроде из угольной пасты при —0,4 в в течение 5—20 мин.; скорость изменения потенциала растворения 0,5 в/сек. В интервале концентраций серебра 10^{-10} — 10^{-7} моль/л сила тока пропорциональна концентрации. Ошибка при определении $1,1 \cdot 10^{-5}\%$ серебра равна $0,39 \cdot 10^{-6}\%$	Олово, мышьяк, арсенид галлия, гальванические покрытия	[462]

Таблица 29 (окончание)

Фоновый электролит	Тип полярографии	Характеристика метода	Объект анализа	Литература
10 M HNO ₃	оп	На вибрирующем Pt-электроде серебро образует зубец при 1,0 и 1,6 в. При определении 10 ⁻² —10 ⁻³ моль/л серебра пригоден метод осциллополярографического титрования. При содержании 10 ⁻⁴ —10 ⁻⁸ моль/л применяют предварительный электролиз 5—10 мин. при силе тока 6 ма. СИ: Pb, Hg, Au, Fe, Cu, Zn	—	[1608]
0,1 M KSCN	апн	Предварительное накопление на графитовом электроде при —0,8 в (ртутно-сульфатный электрод). СИ: Pb. МО: Hg удаляют прокаливанием остатка выпаренного раствора образца после разложения азотной кислотой. Ч: 10 ⁻⁷ %	Свинец	[160]
1 M KSCN+0,1 M комплексон III	апн	Предварительное накопление на графитовом электроде в течение 20 мин. при —0,8÷—0,9 в. МО: ртуть экстрагируют совместно с серебром 0,001%-ным раствором дитизона в CCl ₄ ; серебро отделяют от ртути реакстракцией раствором KSCN и комплексона III. Ч: 4·10 ⁻⁸ %	Свинец высокой чистоты	[161]
0,1 M Na ₂ S ₂ O ₃	оп	Пилообразный режим напряжения. Анализ подвергается остаток после отделения основной массы отгонкой GeCl ₄ с HCl. Ч: 5·10 ⁻⁵ %	Германий высокой чистоты	[96]

Примечание. апн — полярография с накоплением (амальгамная, пленочная); оп — осциллографическая; кл — классическая; пт — полярография переменного тока; ПИ — препятствующие определению ионы; СИ — сопутствующие ионы, в присутствии которых можно выполнить определение; Ч — чувствительность; МО — методы отделения или маскирования мешающих ионов.

Кулонометрическим методом определяют серебро в щелочной среде восстановлением на платиновом или никелевом катоде из соединений окиси или гидроокиси [1601]. Количество электричества определяют медным кулонометром. В меньшей степени используются методы кулонометрического титрования.

Электрогенерированные ионы серебра широко используются в кулонометрическом титровании по методу осаждения [608, 731, 1105, 1534]. В качестве титрантов можно использовать также электролитически генерированные ионы серебра(II) [778, 1207].

Изучено влияние комплексантов, площади электродов, объема, концентрации и способа обработки электродов на осаждение серебра на электродах из благородных металлов [608, 674, 936, 937, 1358, 1399].

Субмикrogramмные количества серебра определяют кулонометрическим растворением металла, предварительно осажденного на электроде в виде пленки [1148].

Миллиграммовые количества серебра титруют кулонометрически электрогенерированным моноэтиленгликолем [1214] и цианид-ионами [535] с потенциометрическим определением конечной точки титрования. Кулонометрическое титрование иодид-ионами можно проводить в расплаве нитратов лития и калия при 430 °K [1198].

Кулонометрический метод определения миллиграммовых количеств серебра в сочетании с внутренним электролизом при заданном потенциале состоит в следующем [1278].

Анализируемый раствор помещают в катодное отделение ячейки, состоящей из двух сосудов, разделенных диафрагмой. В одном сосуде находится нитрат висмута и электрод — насыщенная амальгама висмута, в другом — катод в виде золота. При замыкании цепи серебро отлагается на катоде с 100%-ным выходом по току. Количество прошедшего электричества определяют при помощи интегратора тока, включенного в цепь. Относительная ошибка определения 0,5—2 мк серебра составляет $\pm 3\%$.

В замкнутой на гальванометр ячейке $\text{Cu (амальгама)} \mid \text{HNO}_3, \text{Cu(NO}_3)_2 \parallel \text{HNO}_3, \text{KNO}_3, \text{Ag}^+ \mid \text{Pt}$ серебро осаждается на платиновом электроде [277]. Калибровочный график, характеризующий зависимость силы тока, измеренной через 10 мин. после начала электролиза, от содержания серебра, имеет вид прямой линии в пределах содержания Ag^+ от 30 до 250 мкг. Метод пригоден для определения серебра в присутствии 20-кратных количеств меди(II).

РАДИОАКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Теоретически рассчитанная чувствительность определения серебра методом нейтронной активации при потоке тепловых нейтронов $1,8 \cdot 10^{12}$ нейтрон/см²·сек для радионуклида ^{110}Ag с $T_{1/2} = 24$ сек. равна $1 \cdot 10^{-6}$ мкг, а для ^{108}Ag с $T_{1/2} = 2,3$ мин. — $5 \cdot 10^{-3}$ мкг. Чувствительность можно повысить в 10 раз, если использовать более интенсивные потоки тепловых нейтронов, например

$2 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см²·сек. Чувствительность определения по β -счету после радиохимического выделения ^{108}Ag равна $5 \cdot 10^{-3}$ мкг [425]. Серебро определяют в облученных нейтронами образцах γ -спектрометрически измерением наведенной активности образующихся короткоживущих радиоизотопов ^{110}Ag и ^{108}Ag с энергией γ -лучей 0,66 и 0,62 Мэв соответственно. Облучение, как правило, производят тепловыми нейтронами. Облучают нейтронами с энергией 2,8 Мэв от нейтронного генератора [1618], от Ra—Be-источника — с активностью 50—250 мюри [1290], или от Po—Be-источника с активностью 3 юри по ^{210}Po [345]. При определении серебра в свинце, висмуте и сульфиде цинка облучение нейтронами проводят в реакторе при потоке $3 \cdot 10^{11}$ нейтрон/см²·сек [272, 292, 1289], а в рудах и минералах — при $8 \cdot 10^{12}$ нейтрон/см²·сек [1439]. Облучение в ядерном реакторе производят также при определении микропримесей серебра в кадмии и алюминии после выделения серебра электролизом [1187].

Активационному определению серебра мешают большие количества кадмия вследствие протекания ядерной реакции $^{110}\text{Cd}(n, p) ^{110m}\text{Ag}$ [1158, 1159, 1187]. Поэтому перед облучением нейтронами серебро отделяют от кадмия электролизом или другими методами.

Описано активационное определение измерением β -активности изотопов ^{110}Ag и ^{108}Ag после облучения [65, 752, 904, 1518].

Для определения 10^{-3} — 10^{-6} г серебра методом изотопного разбавления его выделяют электролизом из раствора, содержащего ^{110}Ag . Электролиз ведут в двух идентичных электролитических ячейках, включенных в цепь последовательно. В одной из них находится стандартный раствор изотопа ^{110}Ag , а в другой — изотоп и раствор исследуемого образца. Затем измеряют радиоактивность катодного осадка и ячейки, содержащей пробу, активность которой меньше в результате разбавления нерадиоактивным изотопом. Наиболее хороший выход по току получается на фоне 0,5—1,0 М $\text{KNO}_3 + 0,02$ — $0,06$ М HNO_3 при pH 1—4. Определению не мешает Cu(II), Cd и Ni [1408, 1409].

Описано определение методом субстехиометрического изотопного разбавления экстракцией дитизоната [1109, 1540], диэтилдитиокарбамата [445], при осаждении серебра в виде сульфида и других соединений [1093, 1521].

Экстракционно-радиометрическое титрование серебра дитизоном основано на использовании в качестве индикатора ^{110}Ag [814], а титрование осаждением в виде иодида проводится с индикатором ^{110}Ag или ^{131}J [172а, 1573]. В последнем случае измеряют активность раствора над осадком. Измеряют также интенсивность отраженного β -излучения для индикации точки эквивалентности при титровании серебра хлорид- или гексацианоферроат-ионами [1574].

Косвенный радиометрический метод основан на осаждении серебра с фосфатом циркония действием избытка ^{131}J , используемого в качестве радиоактивного индикатора. По убыли активности

^{131}J в растворе над осадком рассчитывают содержание серебра в растворе [1363, 1364]. Можно осаждать серебро в виде иодида, меченного ^{131}J , с коллектором $\text{Be}(\text{OH})_2$ и измерять активность осадка [971]. Для маскирования сопутствующих элементов вводят комплексоны III.

К слабокислотному анализируемому раствору прибавляют избыток комплексона III, 1 мл 1%-ного раствора сульфата бериллия и примерно двойной избыток 0,02—0,0002 М раствора индикаторного КJ. Затем 0,1 М раствором КОН устанавливают рН 7 (по бромтимоловому синему), через несколько минут осадок отфильтровывают, высушивают и измеряют его γ -активность.

Метод позволяет определить 1—500 мкг серебра с относительной ошибкой $\pm 4\%$. Определению не мешает 1000-кратный избыток Cu, Fe, Rh, Cd, Zn и Bi.

Серебро осаждают в виде иодида, меченного ^{131}J , на полоске фильтровальной бумаги, а избыток осадителя отделяют от осадка электрофорезом. Определение заканчивают измерением радиоактивности осадка на полоске бумаги [1243].

Экстракционно-радиометрический метод определения серебра основан на экстракции его в виде диэтилдитиофосфата, содержащего радиоактивный ^{32}P . Экстракцию проводят CCl_4 из раствора сегнетовой соли. Метод использован для определения серебра в галените, сфалерите, свинцовых концентратах и других материалах. Чувствительность метода 0,1 мкг/мл [3, 4].

Радиохимическим методом (с помощью ^{110}Ag) изучено поведение серебра на различных стадиях его определения по методу королька [852].

Подробные сведения о радиоактивационном определении серебра в производственных и других материалах приведены в приложении I к главе VI.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Эмиссионные методы

Эмиссионный спектр серебра состоит из большого числа линий. Наиболее чувствительные линии в спектре приведены в табл. 30 [117].

Характерным для спектра серебра является концентрация значительной части энергии излучения в двух резонансных линиях 3280,68 и 3382,89 Å, благодаря чему они появляются в спектре проб при весьма малой концентрации и позволяют определять его с большой чувствительностью. Остальные линии серебра значительно слабее и используются реже. Линии, рекомендованные для количественного определения серебра, приведены в табл. 31 [137].

Аналитические линии, представленные в табл. 31, получены на кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-28. Приведенную чувствительность определения следует рассматривать как

Чувствительность спектральных линий серебра [117]

Длина волны, Å	Интенсивность		Наиболее чувствительные линии
	дуга	искра	
5465,5	1000 R	500 R	U ₄
5209,4	1500 R	1000 R	U ₃
3382,9	1000 R	700 R	U ₂
3280,7	2000 R	1000 R	U ₁
2437,8	60	500	V ₂
2246,4	25	300	V ₁

Примечание. U₁ — наиболее чувствительная линия нейтральных атомов; U₂ — следующая за ней чувствительная линия и т. д.; V₁ — наиболее чувствительная линия ионизированных атомов; V₂ — следующая за ней по чувствительности линия; R — самообращенная линия.

ориентировочную, так как она должна уточняться в зависимости от состава анализируемых проб и условий работы.

При наличии в пробах большого количества меди и цинка на линии Ag 3280,68 Å налагается интенсивный фон от близко расположенных линий Cu 3274,97 и Zn 3282,33 Å. В этих случаях определение серебра можно вести только по линии Ag 3382,89 Å [137]. Однако и эта линия непригодна для анализа проб, обогащенных сурьмой, вследствие соседства линии Sb 3383,15 Å [1582]. Определение серебра в минералах, содержащих одновременно сурьму и медь (или цинк), например в блеклых рудах, на спектрографе средней дисперсии представляет трудную задачу. Задача упрощается при использовании дифракционного спектрографа ДФС-13. Чувствительность анализа на этом приборе составляет

Таблица 31

Аналитические линии серебра

Длина волны, Å	Энергия нижнего, уровня, эв	Энергия верхнего, уровня, эв	Чувствительность в угольной дуге, %	Мешающие линии
3280,68	0,00	3,78	0,0001	Mn 3280,76 (≥3%). Fe 3280,26
3382,89	0,00	3,36	0,0001	Sb 3383,14 (>1%)
5209,07	3,66	6,04	0,1—0,03	Cr 5208,44 (≥0,03%)
5465,49	3,78	6,04	0,1—0,03	—
2437,79	4,86	9,94	~0,5	—
2721,77	3,75	8,30	~1	Ca 2721,64 (>1%)

$1 \cdot 10^{-5}\%$. Кроме того, линии 5209,07 и 5465,49 Å, расположенные в видимой области, появляются начиная с концентрации 0,005—0,01%, что удобно для определения повышенных (0,01—1%) содержания серебра [137].

При определении серебра пробы разбавляют в соотношении от 1 : 2 до 1 : 10 буферной смесью, состоящей из угольного порошка с добавлением 20% Li_2CO_3 , 0,03% Sn и 0,02% Ge. Олово и германий используются в качестве внутренних стандартов. Анализ проводят на спектрографах ДФС-8 или ДФС-13. Источник возбуждения — дуга постоянного тока (10—12 а). Аналитические пары линий для области концентраций 0,00002—0,03% Ag: Ag3280,68 — Sn3330,62 и Ag3280,68 — Ge3269,49.

В зависимости от концентрации серебра в анализируемом объекте используют различные аналитические линии. При определении 10^{-5} — $10^{-8}\%$ серебра с предварительным концентрированием определение производят по линии серебра 3280,68 Å [42, 188, 1656]. При содержании серебра $3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ в нержавеющей стали определение ведут по линии Ag3382,89 — Fe3098,19 Å [1643], а при анализе солевых растворов с содержанием 0,004 мг/мл серебра — по линии Ag2437,80 Å [1506].

Приведена сводка спектральных методов определения серебра в чистых веществах [361].

Полезными в практическом отношении являются таблицы аналитических линий [147] и атлас спектров элементов [338].

Увеличение чувствительности спектрального определения серебра при наложении на разряд в дуге постоянного тока внешнего неоднородного магнитного поля достигнуто в работе [1089]. Определение серебра спектральным методом см. также [125, 286, 306, 422, 827, 909, 1442]. Рентгеноспектральное определение в фотоэлементах см. [883], а с помощью рентгеновского микроанализатора в минералах — [174]. Сводка последних работ по спектральному определению серебра в производственных материалах помещена в приложении II к главе VI. Масс-спектральный анализ нанogramмовых количеств серебра см. [89].

Атомно-абсорбционные методы

Для серебра наиболее чувствительной является линия поглощения при 3281 Å. Абсолютный предел обнаружения серебра атомно-абсорбционным методом равен $1 \cdot 10^{-9}$, а эмиссионной пламенной спектроскопией — $3 \cdot 10^{-9}$ г. Чувствительность определения в воздушно-светильном пламени длиной 10 см составляет $5 \cdot 10^{-6}\%$, а в эмиссионном методе по линии 3383 Å в воздушно-водородном пламени — $4 \cdot 10^{-6}\%$ [893].

В пламени светильного газа с воздухом и источником излучения лампы полого катода калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации серебра в растворе состоит из двух прямолинейных ветвей в области 10—100 и 200—

1300 *мкг/мл*; в участке 100—200 *мкг/мл* прямолинейная зависимость отсутствует. Средняя погрешность определения при концентрации 10—100 *мкг/мл* равна 8%, а при концентрациях 200—1300 *мкг/мл* снижается до 1%. Ионы Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Al, Mn, Zn, Co, Ni, Cu, Bi, Pb и Hg в 100-кратном избытке не влияют на результаты определения больших количеств серебра [1048].

При атомизации в воздушно-пропановом пламени, просвечиваемом лампой с полым катодом, рабочий интервал концентраций серебра составляет $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$, чувствительность $10^{-5}\%$ [600]; по данным [78, 1378], чувствительность равна 0,05 и 0,15 *мкг/мл* соответственно. При содержании серебра 22 *г/т* ошибка определения в синтетических образцах колеблется от 2,0 до 0,9% [928]. При использовании газоразрядной лампы, заполненной аргоном или неонем, чувствительность определения составляет 0,20 *мкг/мл* [79].

Чувствительность атомно-абсорбционного определения серебра можно повысить концентрированием экстракцией или реэкстракцией комплексов серебра [714]. Некоторые органические растворители повышают чувствительность определения серебра. Четыреххлористый углерод и хлороформ нельзя использовать для непосредственного распыления экстрактов в пламя горелки [826]. В метилизобутилкетоне достигается 3-кратное увеличение чувствительности по сравнению с водными растворами; *n*-бутилацетат и изоамиловый спирт оказывают меньшее влияние [1553]. Серебро при концентрации 0,001—0,01 *мкг/мл* определяют непосредственным фотометрированием экстракта в виде комплекса с салициловой кислотой и ди-*n*-бутиламином в метилизобутилкетоне [570].

Определение микрограммовых количеств серебра в суспендированных частицах основано на отделении серебра фильтрованием суспензии через мембранный фильтр, озолении, переведении в раствор обработкой азотной кислотой, экстракции серебра раствором триизооктилфосфата в метилизобутилкетоне, реэкстракции соляной кислотой и фотометрировании реэкстракта в пламени [714].

В воздушно-ацетиленовом пламени, используя лампу с полым катодом, определяют серебро фотометрированием экстракта дитизоната в этилпропионате с чувствительностью $2 \cdot 10^{-3}$ *мкг/мл* [1414]. В прямых атомно-абсорбционных методах применяют также пламя бутана с воздухом [1571]. Приводится обзор атомно-абсорбционных методов определения серебра [1175, 1391]. В эмиссионной фотометрии в пламенах ацетилен—кислород и водород—кислород используются линии Ag3280 и 3383 Å [273, 781, 1652]. Линия Ag3383 Å совпадает с линией Ni3381 и не может быть полностью отделена от линий кобальта в области 3354—3405 Å, а линия Ag3280 Å — от линии Cu3274 Å [781].

В смеси аргон—водород—воздух чувствительность обнаружения серебра в пять и более раз выше, чем достигаемая с помощью водородно-кислородного пламени [1652].

Методики определения серебра в различных материалах атомно-абсорбционным методом приведены в приложении III к главе VI.

Глава V

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для отделения серебра от сопутствующих элементов применяются реакции осаждения, электролитические методы, экстракционные методы и хроматография. Другие методы применяются сравнительно редко и не имеют большого значения.

Серебро легко отделить от большинства других элементов периодической системы осаждением в виде хлорида или сероводородом. Осаждение сероводородом является групповым методом отделения элементов четвертой аналитической группы от элементов других групп. Значительно чаще применяется осаждение серебра в виде хлорида. Таким путем серебро можно отделить от всех других элементов, за исключением свинца, ртути(I), таллия(I), меди(I), которые также образуют нерастворимые хлориды; в осадке могут быть частично основные соли сурьмы и висмута. Для отделения от свинца, висмута и сурьмы осадок хлорида серебра можно перевести в раствор действием аммиака и снова осадить раствором соляной кислоты. Нередко необходимо проводить повторное пересаживание. Ионы $Tl(I)$ предварительно окисляют до $Tl(III)$ обработкой раствором смеси соляной и азотной кислот.

Мешающее действие ртути(I) и меди(I) устраняют окислением этих ионов до двухвалентного состояния раствором азотной кислоты. Необходимо также предварительно разрушить цианиды, тиосульфаты и сульфиты, в присутствии которых хлорид серебра не осаждается.

Микроколичества серебра отделяют от ряда элементов и концентрируют их нередко другими методами. Известны методы выделения серебра соосаждением с металлическими никелем, свинцом, алюминием, палладием, элементарным теллуром. В качестве коллекторов служат осадки карбоната кальция или фосфата кальция, иодид таллия и др. Для концентрирования серебра и его отделения от мешающих элементов рекомендуется применять многие органические соосаждители. Описаны методы соосаждения серебра с применением в качестве коллектора дитизона, диэтилдитиокарбамината меди, *л*-диметиламинобензилиденроданина, оксихинолина, тионалида и некоторых других органических соединений.

Электролиз применяется для отделения Ag от Cu, Sb, As, Bi, Pt, Pb, Se, Zn, Sn, Mo, W, Al. Отделение серебра от меди не представляет больших затруднений: его можно проводить из азотнокислых, уксуснокислых, сернокислых растворов, а также из растворов, содержащих различные комплексообразующие реагенты. В присутствии Mo и W наилучшим электролитом является смесь азотной и фтористоводородной кислот.

Широко распространены экстракционные методы разделения. Чаще всего применяется экстракция серебра в виде комплексов с дитизином и его производными. Таким путем серебро можно отделить вместе с медью и ртутью от катионов всех других элементов. При необходимости отделить примеси от основы экстрагируют диэтилдитиокарбаминаты серебра вместе с небольшими количествами других элементов. Реже применяется извлечение посредством дибутылфосфорной кислоты и ее аналогов — купферона, бензоилфенилгидроксиламина, оксихинолина и некоторых других реагентов, образующих экстрагируемые органическими растворителями комплексы. В последнее время широко используются методы извлечения в виде тройных комплексов типа амин-серебро-анион (неорганический или органический). В качестве амина часто используется триоктиламин и другие алифатические амины, а переводение серебра в ацидокомплекс осуществляется посредством цианидов, роданидов, тиосульфатов, нитратов. Экстрагируются также комплексы серебра с некоторыми красителями, например комплексы с бромпирогалловым красным и др.

Хроматографические методы разделения основаны на применении ионообменной, бумажной и тонкослойной хроматографии. В ионообменных методах разделения серебро поглощают на колонке, заполненной анионитом или катионитом. В первом случае серебро переводят в анионные цианидные, хлоридные, нитратные и другие комплексы. Этим способом серебро можно выделить из раствора и отделить его от ряда катионов, например от Cu, Pb, Zn, Cd, Bi и др.

На катионитах различных марок серебро отделяют от Fe, Ni, Co, Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Hg, Tl, Au, элюируя серебро после поглощения катионитами растворами нитратов, тиосульфатов, роданидов, сульфитов, нитритов, хлоридов щелочных металлов. Применяются также электрохроматографические методы разделения.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И СООСАЖДЕНИЯ

Отделение серебра в виде сульфида. Сероводород осаждает из нейтральных, аммиачных, щелочных или кислых растворов сульфид серебра черного цвета. Это дает возможность отделить серебро от катионов первой, второй и третьей аналитических групп; вместе с серебром осаждаются также сульфиды металлов четвертой и пятой аналитических групп. Осадок сульфида серебра нерастворим в полисульфидах щелочных металлов или аммония,

в то время как сульфиды мышьяка, олова и сурьмы в них растворимы. Таким образом, осаждение сероводородом является групповым методом отделения серебра совместно с катионами четвертой группы [73]. Этим методом пользуются редко, так как лучше выделить серебро в виде хлорида серебра. Если необходимо применить описанный способ, можно пользоваться следующей методикой.

Анализируемый раствор, 0,3 *N* по соляной или серной кислоте, помещают в колбу, снабженную двумя отверстиями. Через одно отверстие вставляют согнутую под прямым углом трубку, один конец которой находится вблизи дна колбы. Пропускают медленный ток сероводорода до тех пор, пока после закрытия второго отверстия пробки и взбалтывания колбы пузырьки газа не будут больше появляться в растворе. Осажденные сульфиды отфильтровывают, промывают горячей водой, переносят в фарфоровую чашку и прибавляют 5—10 *мл* раствора полисульфида натрия или аммония. Чашку накрывают часовым стеклом и слегка нагревают короткое время при постоянном взбалтывании. Разбавляют 10 *мл* воды, фильтруют и промывают горячей водой. Осадок представляет сульфиды серебра и других катионов четвертой группы.

Из разбавленных серноокислых или азотноокислых растворов можно осадить следы серебра сероводородом, используя в качестве коллаторов сульфиды меди или ртути(II) [1536].

Для отделения серебра от свинца можно применить осаждение сульфидом кадмия.

Анализируемый азотноокислый раствор, содержащий около 50 *мг* серебра и 10000-кратное количество свинца и имеющий рН 1,4—2,4, пропускают через слой целлюлозы, смешанной с 8% сульфида кадмия. Целлюлозу помещают в трубку диаметром 18 *мм* и высотой 150 *мм*, вставленную на резиновой пробке в стеклянный фильтрующий тигель. Нижний конец колонки прижимают к бумажному фильтру, лежащему на дне тигля. Содержимое колонки предварительно промывают 0,01 *N* HNO_3 . Анализируемый раствор пропускают со скоростью 5 *мл/мин*. Серебро осаждается в виде резкой черной зоны, а свинец проходит в фильтрат. Слой целлюлозы промывают 100—150 *мл* 0,01 *N* HNO_3 и выдавливают из колонки. Сульфид серебра растворяют в четырех порциях 7 *N* HNO_3 объемом 20 *мл* при небольшом нагревании, раствор после охлаждения фильтруют через стеклянный фильтр № 4. Осадок промывают 10 *мл* 10%-ного раствора NH_3 и немного водой. Соединенные фильтраты содержат все серебро в виде AgNO_3 [1662]. В этом растворе серебро можно затем определить весовым методом в виде AgCl или титриметрически. Присутствие больших количеств железа(III) приводит к частичному окислению CdS , вследствие этого серебро выделяется в виде сульфида незначительно.

Для осаждения сульфида серебра можно также применить раствор тиомочевины [565]. Минимальные значения рН полного осаждения сульфидов различных металлов тиомочевинной следующие: Pb^{2+} — 10; Bi^{3+} и Hg^{2+} — 9; Cu^{2+} и Cd^{2+} — 8; Ag^+ — 7;

As^{3+} , Sb^{3+} и Sn^{2+} образуют растворимые тиосоли. Ионы Zn , Ni , Co , и Fe(III) в слабощелочной среде образуют гидроокиси, превращающиеся в сульфиды только после длительного нагревания. Гидроокись марганца в этих условиях превращается в MnO(OH)_2 . Количественное осаждение сульфида серебра совместно с сульфидом кадмия и меди может быть проведено следующим образом.

10 мл анализируемого раствора, содержащего 20—300 мг металла, разбавляют 100 мл воды, добавляют 20 мл 0,5 N раствора тиомочевины и 100 мл 0,1 N NaOH, выдерживают при перемешивании 5 мин., нагревают и фильтруют. Остальные названные выше металлы осаждаются при этом не полностью.

Сульфиды металлов по убывающей растворимости располагаются в следующий ряд: $\text{MnS} > \text{FeS} > \text{ZnS} > \text{NiS} > \text{CoS} > \text{PbS} > \text{CdS} > \text{Bi}_2\text{S}_3 > \text{CuS} > \text{Ag}_2\text{S} > \text{HgS}$.

На основании этого ряда можно проводить осаждение сульфидов металлов не только сероводородом, но также применяя в качестве реагентов твердые сульфиды металлов. Каждый член этого ряда, действующий на следующий член ряда, взятый в виде растворимой соли, выделяет из него соответствующий сульфид, сам переходя при этом в раствор. Так, например, серебро можно выделить в виде сульфида из раствора, действуя на этот раствор твердым сульфидом меди, висмута или любого другого металла, стоящего в приведенном ряду левее серебра [386].

Отделение серебра в виде хлорида. Как уже было сказано, серебро можно отделить этим методом почти от всех других катионов металлов, за исключением Pb , Pd , Hg(I) , Cu(I) и Tl(I) , хлориды которых также нерастворимы; кроме того, в присутствии сурьмы и висмута осадок будет содержать некоторое количество этих элементов из-за гидролиза, приводящего к образованию нерастворимых основных солей. При отсутствии этих ионов, а также ионов тиосульфата и цианида, образующих с серебром комплексы, отделение может быть проведено следующим образом [73].

Раствор, содержащий 0,1—0,2 г серебра в 200—400 мл HNO_3 (1 : 99), нагревают до 70°C и медленно прибавляют $\sim 0,2$ N HCl при постоянном перемешивании до прекращения выделения осадка. Прибавления слишком большого избытка кислоты следует избегать. Нагревают, пока осадок не осядет на дно, дают остыть до 25 — 30°C и осторожно приливают к прозрачной жидкости над осадком еще немного раствора соляной кислоты, чтобы убедиться в полноте осаждения. Раствор рекомендуется оставить в темном месте на ночь или на несколько часов. После этого отфильтровывают осадок через стеклянный тигель и промывают его декантацией 0,01 N HCl. Осаждение хлорида серебра может быть также выполнено в перхлоратных растворах [1219].

Для отделения серебра от рутения, родия и палладия рекомендуется [782] следующая методика.

Анализируемый раствор, содержащий около 10 мг Ru, Rh, Pd и Ag, разбавляют водой до 5 мл, прибавляют 2 мл 1 N HCl и нагревают до коагуляции осадка AgCl, который затем отфильтровывают, промывают 5 мл 0,1 N HCl, осадворяют в растворе NH₃, переосаждают HCl и вновь отфильтровывают. Фильтрат содержит платиновые металлы.

При осаждении хлорида серебра раствором соляной кислоты происходит соосаждение микропримесей не только Tl(I), Pb и Bi, образующих нерастворимые хлориды или основные соли, но также Tl(III) и Cd; в то же самое время ионы Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ и In³⁺ не адсорбируются. Адсорбция обусловлена отрицательным зарядом осадка, образующегося в присутствии избытка соляной кислоты [1010, 1011]. Двукратное переосаждение при нагревании обеспечивает полное отделение соосажденных микропримесей.

Серебро можно отделить от многих других элементов также осаждением в виде бромида серебра, причем избыток осадителя должен быть небольшим. При отделении микроколичеств серебра этим методом можно применять в качестве коллектора бромиды ртути(I), таллия(I) или свинца [1020]. Для отделения от серебра свинец рекомендуется [1604] осаждать либо фосфатом аммония, либо иодидом калия в слабоаммиачном растворе, содержащем тартрат аммония.

Отделение и концентрирование серебра соосаждением на металлах. Распространен метод выделения следовых количеств серебра осаждением с элементарным теллуrom, образующимся при прибавлении хлорида олова(II) к анализируемому раствору, содержащему теллуриит-ионы. Миллиграммовые количества серебра этим способом количественно отделяются от больших количеств Fe(III), Ni, Co, As, Pb и других элементов. Вместе с серебром на теллуре осаждаются также золото и платина. От этих металлов серебро легко отделить, растворяя осадок в азотной кислоте. В присутствии 0,2 г меди осаждение серебра неполное, если его первоначальное количество в растворе превышает 5 мкг. В этом случае остаток серебра легко осаждается после добавления теллурита к фильтрату после первого осаждения. Методика анализа сводится к следующему.

Анализируемый раствор, содержащий от 0,5 до 25 мкг серебра в 50 мл, должен быть приблизительно 2 N по HCl. Раствор четыреххлористого теллура, содержащий 1 мг Те в 1 мл, готовят следующим образом.

Обрабатывают 100 мг осажденного теллура 1—2 мл конц. HNO₃ и упаривают досуха. Добавляют к остатку 1 мл конц. HCl и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 мл соляной кислоты и разбавляют раствором до 100 мл. Раствор хлорида олова(II) готовят, обрабатывая 15 мг SnCl₂·2H₂O 100 мл 2 N HCl; нерастворившийся остаток отфильтровывают. К анализируемому раствору, не содержащему сильных окислителей (например, азотной кислоты), прибавляют 1 мл раствора теллура и 10 мл раствора хлорида олова(II). В присутствии больших количеств железа(III) и меди это количество должно быть увеличено: хлорид олова прибавляют тогда до полного

восстановления железа и меди и получения бурого осадка теллура, после чего вводят еще 10 мл раствора SnCl_2 . Нагревают до кипения и выдерживают при температуре $\sim 100^\circ \text{C}$ 30 мин. (или до полной коагуляции осадка). Осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель, промывают стакан для осаждения и тигель 50 мл 1 N H_2SO_4 и затем 50 мл воды. Осадок теллура вместе с серебром растворяют затем в небольшом количестве концентрированной азотной кислоты.

Описанный способ пригоден также для концентрирования серебра и ртути [260].

Микрограммовые количества серебра можно отделить от меди и железа, используя в качестве коллектора металлическую ртуть. При электролизе с ртутным катодом вместе с серебром осаждаются также железо и медь. Если же перемешивать разбавленные серно-кислые или аммиачные растворы, содержащие серебро, с металлической ртутью, серебро выделяется на ртути в виде амальгамных шариков, в то время как медь и железо остаются в растворе. Ртуть из амальгамы можно затем удалить нагреванием при 350°C в токе азота и в остатке определить серебро фотометрическим методом [977]. Для выделения серебра вместе с другими благородными металлами — золотом, платиной, палладием и родием — из сульфидных медно-никелевых руд концентрируют эти элементы на металлическом свинце: пробу руды обжигают для удаления серы и затем растворяют в кислоте, нерастворимый остаток сплавляют с плавнями, содержащими окись свинца. Серебро и другие названные металлы концентрируются на металлическом свинце. Свинцовый королек купелируют до веса 100 мг и охлаждают, после чего определяют благородные металлы спектральным методом [1132].

При определении микроколичеств серебра в природных водах рекомендуется [473] концентрировать серебро на металлическом никеле после предварительной обработки последнего 2 N H_2SO_4 в течение 10 мин. При содержании 0,5—3,0 мкг/л полнота осаждения серебра достигается при pH раствора 1 через 1—3 мин. Микроколичества меди и свинца и макроколичества магния и натрия практически не влияют на результаты. Металлический алюминий также можно использовать как восстановитель в солянокислых или щелочных растворах для выделения серебра из содержащих этот металл отходов [33].

При облучении нейтронами металлического палладия за счет ядерных реакций образуется некоторое количество ^{111}Ag . Для обогащения палладия серебром предложен метод избирательного самопроизвольного осаждения серебра из аммиачного раствора на поверхности металлического палладия, насыщенного водородом [1218].

8,5 г облученного металлического палладия растворяют в смеси раствора азотной и соляной кислот, раствор выпаривают, остаток растворяют в 100 мл 3 M раствора аммиака при кипячении, раствор разбавляют до концентрации NH_3 1,5 M, прибавляют 300 мг порошка металлического палла-

дия, насыщенного водородом, энергично перемешивают 6 час. и отфильтровывают. При этом 87% общей активности ^{111}Ag остается на фильтре с порошком палладия. Порошок растворяют в царской водке, снова переводят в аммиачный раствор и опускают в него палладиевую пластинку, насыщенную водородом. Через 6 час. практически вся оставшаяся активность ^{111}Ag связывается поверхностью палладия. Пластинку обрабатывают конц. HNO_3 , причем в раствор переходит 72% осажженной активности ^{111}Ag и менее чем 10 мг палладия. Таким способом можно осуществить более чем 500-кратное обогащение серебра относительно исходного количества палладия.

Отделение и концентрирование серебра соосаждением на осадках солей металлов. Следовые количества серебра отделяют от металлического урана [132a] соосаждением с осадком иодида таллия(I).

5 г образца растворяют в смеси HNO_3 и H_2SO_4 , к раствору прибавляют 20 мг Ti_2SO_4 и 5 мл 5%-ного раствора KJ , причем серебро соосаждается с TI на 95%. Осадок растворяют в смеси H_2SO_4 и H_2O_2 и полученный раствор выпаривают досуха. Остаток после растворения в уксусной кислоте может быть использован для количественного определения серебра посредством *n*-диметиламинобензилиденроданина.

Соосаждение на осадке CaCO_3 используется для концентрирования серебра совместно с медью и свинцом при анализе природных вод [8, 527]. Соосаждение лучше проводить в момент образования осадка CaCO_3 . Полное осаждение серебра на CaCO_3 происходит только в присутствии в растворе ионов Fe^{3+} . Из 1 л воды таким способом может быть извлечено до 10 мкг серебра и примерно такие же количества меди и свинца.

Было исследовано [118] соосаждение микроколичеств серебра и катионов многих других металлов на коллекторе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. На полноту соосаждения влияют рН раствора и концентрация NH_4NO_3 в растворе. Наиболее полное соосаждение серебра происходит при рН 6 и уменьшается при возрастании концентрации NH_4NO_3 в растворе. На общий характер соосаждения практически не влияют продолжительность соприкосновения осадка с раствором, порядок сливания растворов, температура, количество микрокомпонента и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Соосаждение микроколичеств серебра происходит также [688] на осадке металлической ртути и амидного соединения ртути, образующегося при добавлении аммиака к раствору нитрата ртути.

Посредством гипофосфита серебро (и золото) отделяют от свинца и сурьмы в сплавах этих металлов [419].

Пробу сплава, содержащего 48—49% Sb , 40% Pb , 0,04% Au и 0,8% Ag , растворяют в смеси 50—60 мл конц. HCl и 5 мл H_2O_2 , раствор декантируют, а осадок обрабатывают этой же смесью; эту операцию повторяют еще 2—3 раза. Кислотные вытяжки объединяют, разбавляют в 2 раза водой и охлаждают. При этом выделяется 90—95% свинца в виде PbCl_2 , не содержащего серебра и золота. После отделения PbCl_2 к раствору прибавляют

25—30 мл 10%-ного раствора гипофосфита натрия и нагревают до кипения; при этом серебро и золото выделяются в виде черного осадка. Осадок отфильтровывают, промывают водой, подкисленной HCl, и определяют серебро каким-либо методом.

Отделение и концентрирование серебра посредством органических реагентов. Разработан метод разделения серебра, таллия, свинца и ртути(I) посредством б и ф т а л а т а к а л и я [934].

К анализируемому раствору прибавляют избыток смеси (1 : 1) 0,1 N раствора бифталата калия с 0,5 N раствором Na₂SO₄, нагревают до 80° C и по охлаждении отфильтровывают осадок сульфата свинца и бифталата ртути и промывают его раствором смеси осадителей. К фильтрату после выделения Hg(I) и свинца прибавляют раствор Na₂HPO₄ и отфильтровывают осадок Ag₃PO₄, причем таллий(I) полностью находится в фильтрате.

Отделение и концентрирование серебра на дитизоне. Применяя в качестве коллектора дитизон, можно соосаждать микроколичества серебра вместе с золотом, ртутью, палладием, медью, кобальтом и цинком [411] из разбавленных азотно-, соляно- и серноокислых растворов. Этот способ был применен [882] при определении микропримеси серебра в свинце высокой чистоты. Серебро выделяется из растворов, 0,01—1 M по HNO₃, на порошке тонкоизмельченного дитизона в течение 15 мин. с использованием ультразвукового поля, ускоряющего процесс осаждения. Для выделения ≤ 2 мкг серебра достаточно 5 мг порошка дитизона; при этом происходит отделение серебра от меди и свинца.

2 г свинца растворяют при нагревании в 5 мл HNO₃ (1 : 1), по охлаждению разбавляют до 50—100 мл. К 25 мл этого раствора прибавляют 5 мг порошка дитизона и перемешивают 15 мин. в УЗ-поле. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 3 раза 0,1 M HNO₃, переносят фильтр с осадком в сосуд с 5 мл конц. HNO₃, после полного растворения извлекают фильтр и промывают его водой. К полученному раствору прибавляют 1 мл конц. H₂SO₄ и 1 мл 10%-ного раствора (NH₄)₂SO₄, выпаривают почти досуха на водяной бане и повторяют еще раз операцию мокрого окисления. По охлаждении остаток растворяют в ацетатном буферном растворе; после этого серебро можно определить фотометрически посредством *n*-диметиламинобензилиденроданина.

Соосаждение серебра с диэтилдитиокарбаминатом меди [114]. Для соосаждения 10 мкг серебра (также индия и таллия) необходим 1500-кратный избыток реактива.

К анализируемому раствору добавляют необходимое количество раствора CuSO₄ (содержащего 10 мг меди в 1 мл), прибавляют разбавленный раствор HCl и затем NH₄OH до pH 1—5 и вводят раствор диэтилдитиокарбамината натрия до полного осаждения меди и еще избыток в количестве 10%. Осадок созревает 2 часа, затем его отфильтровывают через стеклянный фильтр; соосаждается 99,1% серебра.

Концентрирование и отделение серебра на осадке *n*-диметиламинобензилиденроданина. Метод пригоден для соосаждения следовых количеств серебра и для отделения их от висмута, свинца, тория. Методика определения серебра в металлическом висмуте при его содержании $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}\%$ состоит в следующем.

Предварительно готовят осадок диметиламинобензилиденроданина: смешивают 0,2 мл 0,5%-ного раствора реагента в смеси этанола и 10 N NaOH (10 : 1) с 5—10 мл 0,1 N HNO₃. 2 г пробы растворяют при нагревании в 12 мл 6,5 N HNO₃ и разбавляют 0,1 N HNO₃ до 100 мл. Аликвотную часть раствора (25 мл) разбавляют до 50—100 мл, вводят осадок *n*-диметиламинобензилиденроданина, перемешивают 5—10 мин. и фильтруют. Осадок растворяют в 10 мл конц. HNO₃, фильтр промывают 3 мл 0,1 N HNO₃ и растворы объединяют. Добавляют 1 мл конц. H₂SO₄, 1 мл 10%-ного раствора (NH₄)₂S₂O₈ и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в ацетатном буферном растворе; в этом растворе серебро можно определить фотометрически посредством *n*-диметиламинобензилиденроданина [1226].

Концентрирование серебра с помощью *n*-диметиламинобензилиденроданина позволяет избирательно осаждать серебро в присутствии больших количеств свинца, причем избыток реагента является носителем для образующегося осадка.

Для определения серебра в металлическом свинце [1655] 20 г пробы растворяют в 100 мл HNO₃ (1 : 2), по охлаждении прибавляют 30 мл 10%-ной CH₃COOH, 10 капель насыщенного раствора бромкрезолового зеленого, нейтрализуют 25%-ным раствором NH₃ до зеленой окраски раствора, вводят 10 мл насыщенного ацетонового раствора *n*-диметиламинобензилиденроданина, перемешивают 10 мин. и оставляют для полного выделения осадка. Через 1 час образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 3 раза разбавленным раствором HNO₃, высушивают и озоляют вместе с фильтром. К прокаленному остатку прибавляют 5 мл конц. HNO₃ и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в азотной кислоте. В этом растворе серебро можно определить полярографически или каким-либо другим методом.

Аналогичная методика пригодна для определения серебра в металлическом кадмии и его солях.

Для отделения микрограммовых количеств серебра от тория при определении в окиси или нитрате тория [446] к азотнокислому раствору пробы с pH 1—2 прибавляют этанольный раствор *n*-диметиламинобензилиденроданина, выдерживают 3 часа, осадок отфильтровывают. Серебро полностью соосаждается с реагентом, в то время как весь торий остается в растворе. Осадок растворяют в HNO₃, раствор выпаривают с HClO₄ и H₂SO₄ для разрушения органического вещества почти досуха. Остаток растворяют в разбавленной серной кислоте и определяют каким-либо методом. При помощи ^{110m}Ag на синтетических пробах показано, что этим

методом можно отделить 0,2—1 ч. серебра от 1 млн. ч. тория (в окиси тория).

Соосаждение серебра с тионалидом. Тионалид осаждает серебро, а свинец и палладий [580] остаются в растворе. Ультрамикроколичества серебра и многих других элементов сокристаллизуются с тионалидом, что было использовано [1104] для выделения серебра из морской воды и его последующего определения.

К 1 л воды, подкисленной CH_3COOH до pH 3,5—4,0, прибавляют известное количество индикатора ^{110m}Ag , нагревают раствор до 80°C , вводят 20 мл 1%-ного ацетонового раствора тионалида и оставляют на ночь при 5°C . Выпавшие кристаллы отфильтровывают, растворяют в 75 мл конц. HNO_3 и разрушают органические вещества сначала кипячением с H_2SO_4 , а затем нагреванием со смесью HNO_3 и HClO_4 . Прозрачный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 мл 6 N HNO_3 и экстрагируют серебро 1,5%-ным раствором три-*n*-бутилтиофосфата в CCl_4 (4 раза по 10 мл). Объединенные экстракты промывают водой, выпаривают CCl_4 , органический остаток разлагают смесью HNO_3 и HClO_4 , растворяют в воде и разбавляют до 10 мл. В аликвотных частях этого раствора определяют выход серебра по активности ^{110m}Ag и его количество каким-либо методом.

Тионалид был также использован для выделения микроколичеств серебра в сочетании с инертными носителями типа фенолфталеина или β -нафтола.

Для соосаждения к 200 мл раствора, содержащего 5—10 серебра, прибавляют 1—2 мг тионалида, 15 *ммолей* $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, устанавливают pH 5—6 аммиаком или CH_3COOH и при перемешивании вносят 0,5—1,0 г фенолфталеина в виде 10%-ного этанольного раствора. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Соосаждается 97% от общего количества серебра.

Вместо тионалида можно применять и другие реагенты: дитизон, купферон, оксихинолин, хотя в последнем случае соосаждается всего около 50% серебра. Вместе с серебром переходят в соосадитель также Co, Ni, Cd, Pb [1563]. Соосаждение серебра вместе с тионалидом, таннином или оксихинолином было использовано для концентрирования серебра и многих других элементов с целью их спектрального определения в хлористом калии, применяемом для изготовления щелочных гальванических элементов; в качестве носителя применялся $\text{In}(\text{OH})_3$ [848].

Осаждение серебра фениларсоновой кислотой и ее производными. В качестве осадителей для серебра и катионов многих других металлов были испытаны фениларсоновая кислота, *n*-окси-, *n*-амино-, *o*-нитро-, *m*-нитро-, *p*-нитро-, *n*-окси-*m*-нитрофениларсоновые кислоты, диметилфениларсоновые кислоты, трихлорфениларсоновые кислоты, а также 1,2-, 1,3- и 1,4-фенилдиарсоновые кислоты [1263, 1328—1330]. Катионы различных металлов осаждаются при неодинаковых значениях pH, что может быть использовано для отделения серебра

ра от других элементов. Так, например, фениларсоновая кислота осаждает Ta, Nb, Ti, Zr, Sn, Sb, Th, U, Fe из очень кислых или кислых растворов, в то время как границы pH полного осаждения составляют для Mn 2—5; Pb 2,5—3,3; La 3,3—3,5; Ce(III) 3,4—3,5; Zn 3,5—4,5; Cd 3,5—4,5; Ag 4,4—5,1 и Co 6,2—6,7. Нитрозамещенные фениларсоновые кислоты осаждают в кислой среде, окси- и аминопроизводные — в щелочной среде. 2,4,5-Трихлорфениларсоновая кислота начинает осаждать серебро совместно с медью и свинцом при pH 4; высоковалентные ионы осаждаются в более кислой области.

Концентрирование и отделение серебра другими органическими реагентами. Краситель дитио-β-изоиндиго был рекомендован [412] в качестве соосадителя следов серебра и некоторых других металлов; для выделения микрограммовых количеств серебра, золота, меди, кобальта и цинка достаточно 4 мг реагента. Было найдено, что 4-меркапторезорцин образует комплексы с ионами серебра и многих других катионов, что может быть использовано для растворения гидроокисей этих элементов [679]. Для предварительного концентрирования следов элементов описан метод ионной флотации [243].

МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Выделение серебра электролизом можно проводить из растворов, содержащих разнообразные электролиты. При определенных условиях электролиза плотный осадок металлического серебра получается в азотнокислых растворах [1077, 1100, 1151], в аммиачных растворах, содержащих хлорид аммония [913, 1094, 1436], однако лучше всего вести электролиз из цианидных растворов [914, 1151].

Отделение серебра от меди можно осуществить, проводя электролиз из холодных растворов, содержащих 1% серной кислоты и 2—3% персульфата калия. Около 20 мг серебра отделяется от большого количества меди за 15—20 мин. при напряжении 2—2,5 в; во время электролиза в растворе должен сохраняться избыток персульфата калия [73].

Другой вариант отделения серебра от меди — электролиз из кипящего уксуснокислого раствора.

К раствору, содержащему 0,5 г серебра и 0,1—0,25 г меди, прибавляют 4—5 мл конц. HNO₃ (или 4 мл конц. H₂SO₄) и 25 г уксуснокислого натрия, нагревают до кипения и подвергают электролизу при начальном напряжении 1 в и силе тока 2,8 а; затем напряжение повышают до 1,2 в [1419].

Разработаны методики отделения серебра от меди с использованием различных комплексантов [27, 66]. В растворе, содержащем 0,005 г-ион ЭДТА при pH 2,15—2,60, серебро осаждается при умеренном перемешивании за 25 мин. В присутствии этилендиамина отделение можно провести при pH 4,0—7,0 за 40—46 мин.

Серебро отделяют от платины, осаждая его электролитически из раствора, содержащего в 125 *мл* приблизительно по 0,2 *г* каждого металла и 1,25 *г* цианида калия, при 70° С, силе тока 0,04 *а* и напряжении 2,5 *в*; электролиз заканчивается приблизительно через 3 часа [1076].

Для отделения серебра от свинца при его определении в металлическом свинце навеску свинца от 2,5 до 100 *г* растворяют в азотной кислоте, избыток кислоты удаляют выпариванием раствора досуха, после чего осадок растворяют в 100—500 *мл* воды, в зависимости от величины взятой навески. Прибавляют раствор азотной кислоты с таким расчетом, чтобы ее содержание составляло 1%, 6 *мл* этанола и проводят электролиз при напряжении 1,1 *в* и 55—60° С [542].

Серебро легко отделить от селена и цинка электролизом из цианидных растворов при 60—70° С и напряжении 2,25—3,0 *в* [1209, 1500].

Отделение серебра от сурьмы можно провести в азотнокислом растворе, содержащем винную кислоту [866].

К раствору, содержащему 0,25 *г* серебра и 0,2—0,3 *г* сурьмы(V), прибавляют 5 *г* винной кислоты и 2 *мл* конц. HNO_3 , разбавляют до 150 *мл* и нагревают до 50—60° С. Электролиз сначала ведут при напряжении 1,35 *в* и силе тока 0,12 *а*; после выделения основного количества серебра напряжение повышают до 1,4—1,45 *в*. Винная кислота, кроме связывания сурьмы в комплекс, устраняет окисление серебра до перекиси серебра.

Для отделения серебра от сурьмы(V) и одновременно от мышьяка(V) применяется электролиз из цианидного раствора: 150—200 *мл* раствора, содержащего 0,5—1 *г* винной кислоты и 3—5 *г* цианида калия, нагревают до 40—50° С и подвергают электролизу при напряжении 2,5 *в* (не более) и силе тока 0,18—0,04 *а*. Через 8 час. все серебро выделяется из раствора.

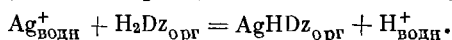
Серебро легко отделить от висмута и от алюминия, проводя электролиз из азотнокислого раствора при тех же условиях, которые применяются для выделения серебра в присутствии меди [544, 878]. Из азотнокислых растворов, содержащих фтористоводородную кислоту, серебро можно отделить электролизом (совместно с ртутью, медью и свинцом) от олова, сурьмы, молибдена и вольфрама, если эти элементы находятся в виде соединений высшей валентности [1199, 1201].

Описано [242] выделение серебра на стекло-графитовом катоде из азотнокислых растворов. Следовые количества серебра осаждаются на ртутном катоде из раствора, содержащего комплексон III, роданид или цианид [946]; этот метод был использован для определения серебра в металлическом золоте или свинце.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Отделение серебра экстракцией раствором дитизона в четыреххлористом углероде или в хлороформе. Серебро экстрагируется раствором дитизона в четыреххлористом углероде из сильноокис-

лых растворов (4—7 N H₂SO₄) в соответствии с уравнением

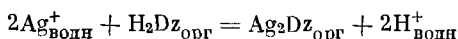


Константа экстракции серебра (K_{ex}), по данным различных авторов, равна (приведен логарифм константы) 6,5 [822]; 7,6 [1581]; 8,94 [310]. При использовании других растворителей константы экстракции равны:

	$\lg K_{\text{ex}}$		$\lg K_{\text{ex}}$
Хлороформ	5,8—6,0	Бензол	6,3
Хлорбензол	6,5	Толуол	6,2
Бромбензол	6,5	Дихлорметан	6,0

При повышении температуры экстракция ухудшается. Так, логарифм константы экстракции серебра раствором дитизона в CCl₄ уменьшается от 6,5 при 30° С до 5,3 при 55° С.

Образование двузамещенного дитизоната серебра



происходит только при избытке ионов серебра. Это соединение фиолетово-красного цвета практически нерастворимо ни в воде, ни в органических растворителях. Так, в то время как растворимость AgHDz в CCl₄ составляет 2·10⁻³ г-ион/л, для Ag₂Dz она равна <10⁻⁶ г-ион/л [129]. Поэтому двузамещенный дитизонат серебра не представляет интереса для аналитической химии.

Дитизонат серебра растворим также в смеси воды, этанола и хлороформа [998], что позволяет проводить его фотометрическое определение.

Раствор дитизоната серебра в CCl₄ в присутствии избытка дитизона устойчив в течение длительного времени: при понижении концентрации AgHDz до 10⁻⁶ моль/л и на свету стабильность этих растворов уменьшается [1539]. Присутствие некоторых посторонних солей влияет на экстракцию дитизоната серебра. Так, [81] из солей щелочных металлов наибольшее влияние оказывает CsNO₃ — оптическая плотность экстракта растет с увеличением концентрации солей цезия.

Способность дитизоната серебра экстрагироваться из сильно-кислых растворов дает возможность отделить серебро от преобладающих количеств ионов других металлов. При этих условиях в органическую фазу переходит только медь, если она находится в растворе в высокой концентрации, и, кроме того, золото, платина(II), палладий и ртуть. Свинец, цинк и кадмий реагируют с дитизоном в нейтральной или слабощелочной среде, поэтому не мешают определению серебра даже при высоких концентрациях [869]. Для отделения серебра от этих элементов пригодна экстракция в присутствии ряда маскирующих веществ [20, 1184, 1452]. В табл. 32 показано маскирующее действие ряда веществ на экстракцию названных металлов.

Маскирование катионов при экстракции дитизоном
(М — маскируется, С — слабо маскируется)

рН	Маскирующие вещества	Маскируемые катионы					
		Ag ⁺	Hg ²⁺	Pd ²⁺	Au ³⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺
<4	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻	М	С	—	—	—	—
<4	J ⁻	М	М	—	—	—	—
~4	CN ⁻ + SCN ⁻	М	С	М	М	—	—
~5	S ₂ O ₃ ²⁻	М	М	С	М	М	М
~5	CN ⁻	—	—	С	М	М	—
>9	CN ⁻	М	М	М	М	М	—
>6	Комплексон III	—	—	—	—	М	М

Из табл. 32 видно, что ртуть можно отделить от серебра, экстрагируя ее из раствора, содержащего ионы хлора. Медь маскируют раствором ЭДТА при рН ~5. Первичный дитизонат серебра можно удалить из органической фазы взбалтыванием экстракта в CCl₄ с 1 N HCl, что рекомендовано использовать для отделения серебра от мешающих ионов [837, 1184]. Для удаления серебра из дитизонатного экстракта, содержащего ртуть и медь, используют подкисленный раствор роданина [348, 1314, 1327].

Приводим методику избирательного экстрагирования серебра из водного раствора, содержащего ионы ртути и меди [838, 879]. Экстракцию ведут из раствора, содержащего ЭДТА, который маскирует не только Cu, но также Pb, Zn, Bi, Cd, Ni, Co и Tl. Мешающее влияние Hg устраняется реэкстракцией серебра смесью хлорида натрия и соляной кислоты.

К 10 мл анализируемого раствора прибавляют 2 мл 0,1 M раствора комплексона III и устанавливают рН 4—5 посредством ацетатного буфера. Экстрагируют серебро несколькими порциями раствора дитизона в CCl₄, пока окраска органической фазы не перестанет изменяться. Объединенные экстракты встряхивают с 3 мл смеси 20%-ного раствора хлорида натрия и 0,03 N HCl. При этом серебро количественно переходит в водную фазу, в то время как ртуть остается в экстракте. После разбавления водной фазы и установления рН 5 серебро снова экстрагируют раствором дитизона. По окраске неводной фазы серебро определяют затем визуальным, колориметрическим или фотометрическим методами. Приведенная методика пригодна для определения серебра даже в присутствии 100 000-кратных количеств Cu, Bi и Pb [92].

Дитизоновый метод применен [1185] для концентрирования следовых количеств многих металлов и их определения в азотной и соляной кислотах высокой чистоты при содержании 10⁻⁶ —

10⁻⁷%. Серебро совместно с ртутью и медью отделяют от Al, Bi, Ca, Cd, Co, Fe, Ga, In, Mg, Ni, Pb, Ti, Tl и Zn экстракцией из кислого раствора в виде дитизонатов. Метод группового отделения серебра совместно с медью и висмутом от микро- и макроколичеств свинца, РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов, U, Th, Fe, Co, Zn, Cd, Hg и Sb основан на поглощении всех этих элементов, кроме Hg и Sb, катионитом Дауэкс 50-X8 из растворов, содержащих тетрагидрофуран, и последующем селективном вымывании серебра, меди и висмута раствором дитизона в тетрагидрофуране [1296].

К 0,5 мл анализируемого раствора в 1 M HNO₃ прибавляют 9,5 мл тетрагидрофурана и пропускают раствор через колонку с катионитом в H-форме, предварительно промытую смесью (1 : 19) 1 N HNO₃ и тетрагидрофурана. С помощью 20—30 мл этой же смеси вымывают Hg и Sb, затем пропускают 20 мл 0,01 M раствора дитизона в смеси (1 : 19) 1 M HNO₃ и тетрагидрофурана; при этом вымываются Ag, Cu и Bi. Экстракцией дитизоном отделяют также серебро от тория с целью последующего определения серебра *n*-диметиламинобензильденроданином [444].

Экстракция серебра производными дифенилтиокарбазона имеет меньшее значение. Так, серебро количественно извлекается при рН 1 (совместно со ртутью) ди-(*o*-метил)тиокарбазоном [1551]; константа экстракции меньше, чем в случае дитизоната серебра. Экстрагирующиеся комплексные соединения с серебром образуют также ди-(*n*-дифенил)тиокарбазон [1552], ди-(*o*-дифенил)тиокарбазон [1552], ди-(*o*-бромфенил)тиокарбазон [997, 1552].

Комплекс серебра с ди-(α -нафтил)тиокарбазоном практически не растворяется в органических растворителях [1550].

Полная экстракция некоторых элементов ди(β -нафтил)тиокарбазоном происходит в следующих границах рН: Bi 7—13; Tl 10—13; Zn и Pb 12—13; Ag 0—6; Hg 0—12 [808].

Отделение серебра экстракцией диэтилдитиокарбамината серебра. Серебро количественно экстрагируется четыреххлористым углеродом из раствора, содержащего 0,01—0,03 моль/л диэтилдитиокарбамината натрия в интервале рН от 4 до 11. При аналогичных условиях происходит также извлечение серебра CCl₄ в присутствии диэтилдитиокарбамината аммония [618, 619, 623]. Вместо четыреххлористого углерода для экстракции можно пользоваться этилацетатом [457]. Диэтилдитиокарбаминовая кислота малоустойчива даже в слабокислых водных растворах, хотя в органических растворителях скорость ее разложения невелика. Гексаметилендитиокарбаминовая кислота разлагается значительно меньше; серебро экстрагируется в виде соединения с этим реагентом приблизительно на 99% из водных растворов, 1,5—3 N по HCl [59].

Диэтилдитиокарбаминат натрия является значительно менее селективным реагентом для экстракционного отделения серебра, чем дитизон, так как в аналогичных условиях экстрагируется

много других элементов. Ряд разделений может быть достигнут с применением маскирующих веществ; лучше всего изучено влияние цианида калия и ЭДТА. Цианид калия полностью маскирует экстракцию серебра при $pH > 8$, в то время как ЭДТА практически не мешает.

Устойчивость диэтилдителиокарбаминатов различных металлов уменьшается в следующем ряду: $Hg(II) > Pd(II) > Ag > Cu > > Tl(III) > Ni > Bi > Pb > Cd > Tl(I) > Zn > In > Sb(III) > > Fe(III) > Te(IV) > Mn$. В анализе это нередко используется для фотометрического определения серебра на основе реакций вытеснения меди, висмута и других элементов серебром из диэтилдителиокарбаминатов этих металлов.

Серебро можно отделить экстракцией в виде диэтилдителиокарбамината прежде всего от тех металлов, которые вообще не извлекаются этим реагентом: от щелочноземельных металлов, $Sc(III)$, $Y(III)$, $La(III)$, $Cr(III)$, $Al(III)$, $Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $Th(IV)$, $Mo(VI)$, $W(VI)$, $U(VI)$, $Ta(V)$. Экстракцию $Co(III)$, $Cu(II)$, $Fe(III)$, $Mn(III)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$ можно замаскировать ЭДТА. Вместе с серебром в органическую фазу могут переходить диэтилдителиокарбаминаты Au , Bi , Cd , Ga , Hg , In , Nb , Pb , Sb , Sn , Te , Tl , V , Zn , которые экстрагируются приблизительно в тех же пределах, что и серебро.

Логарифмы константы экстракции и двухфазной константы устойчивости диэтилдителиокарбамината серебра при экстракции его CCl_4 равны соответственно 11,9 и 18,11 [1520]. Аналогичные данные для диэтилдителиокарбаминатов других металлов приведены в табл. 33.

Таблица 33

Константы экстракции и двухфазные константы устойчивости диэтилдителиокарбаминатов металлов [1520]

Элемент	$lg K_{ex}$	$\beta_n P$	Элемент	$lg K_{ex}$	$\beta_n P$
Висмут(III)	16,79	35,42	Марганец(II)	-4,42	8,00
Кадмий	15,41	17,83	Никель	11,58	24,00
Кобальт(II)	2,33	14,75	Свинец	7,77	20,19
Медь(II)	13,70	26,42	Палладий	32	—
Железо(II)	1,20	13,42	Таллий(I)	-0,53	5,68
Ртуть(II)	31,94	44,36	Цинк	2,96	16,38
Индий	10,34	28,97			

Примечание. P — константа распределения, равная $[MeAn]_{орг}/[MeAn]_{водн}$.

В ряде методик рекомендуется применять экстракцию диэтилдителиокарбамината серебра совместно со многими другими элементами для концентрирования при определении микроэлементов в различных материалах. В этих случаях лучше применять в ка-

честве экстрагентов полярные кислородсодержащие растворители — этилацетат, изоамиловый спирт и другие — в смеси с хлороформом, так как чистые хлороформ или четыреххлористый углерод не дают полного извлечения микропримесей даже после многочасового взбалтывания, что обусловлено слабым смачиванием частиц осадка этими растворителями [22].

Метод концентрирования экстракцией серебра и других металлов в виде их диэтилдитиокарбаминатов нашел применение при анализе щелочи высокой чистоты [186], природных вод и илов [149], тугоплавких металлов — титана, тантала, ниобия и ванадия [289]. Само определение заканчивается обычно спектральным методом. Так, при анализе тугоплавких металлов примеси экстрагируют из растворов образцов с pH 6—6,5, прибавляя для предупреждения осаждения гидроокисей макроэлементов фтористоводородную и винную кислоты. При этом практически полностью экстрагируются Ag, Cu, Au(III), Mn(II), Pb, Zn, Fe(III), Cd, Ni, Co, In, Tl(I), Tl(III), Bi и Se, частично извлекаются Ga, V(IV), Pt(IV) и Sn(IV) и совсем не экстрагируется сурьма [289].

Экстракционное отделение серебра совместно с таллием и индием от железа и марганца с целью последующего спектрального определения в марганцевых рудах производится путем маскирования железа и марганца комплексом III и лимонной кислотой [454].

В ряде случаев для отделения серебра используют обменные реакции. При определении серебра в материалах металлургического производства его экстрагируют при pH 3—4 раствором диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе [368], затем после реэкстракции заканчивают анализ дитизионовым методом. Методика нейтронно-активационного определения примеси серебра в окиси свинца и в сульфате цинка включает субстехиометрическое выделение серебра из облученной пробы путем экстракции хлороформом в виде диэтилдитиокарбамината [190].

Облученную пробу растворяют в смеси 10 мл 1 М HNO_3 и 1 мл $4,9 \cdot 10^{-2}$ М раствора AgNO_3 (носитель), к раствору прибавляют 2,5 мл 5%-ного раствора комплекса III, 2,5 мл 25%-ного раствора лимонной кислоты и 5 мл конц. раствора NH_3 . Полученный раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 1 мл $2,6 \cdot 10^{-2}$ М раствора диэтилдитиокарбамината цинка в хлороформе и 10 мл хлороформа, встряхивают 1 мин., отделяют экстракт и фильтруют его. В аликвотной части фильтрата измеряют активность радиоизотопа ^{108}Ag при помощи γ -спектрометра.

Экстракция диэтилдитиокарбамината серебра используется при радиохимическом выделении и очистке серебра и некоторых других металлов [1234].

Отделение серебра экстракцией эфирами фосфорной и тиофосфорной кислоты. Д и - н - б у т и л т и о ф о с ф о р н а я к и с л о т а похожа по своим экстракционным свойствам на диэтилдитиокарбаминую кислоту, но более устойчива в кислых раство-

рах. Серебро количественно экстрагируется раствором этого реагента в CCl_4 из 0,1—3 *N* растворов по соляной кислоте. Примерно при той же кислотности экстрагируются As(III), Au(I), Hg(II); Bi(III), Cd(II), Cu(II), Fe(III), Ga(III), In(III), La(III), Mo(VI), Nb(V), Pb(II), Pd(II), Se(IV), Sn(II), Tl(I), Zn(II) экстрагируются при 1 *N* концентрации соляной кислоты [954].

Ди-*n*-бутилдитиофосфорная кислота легко гидролизуется, поэтому ее удобнее применять в виде аммонийной или натриевой соли. Раствор этой кислоты в CCl_4 практически полностью экстрагирует серебро из растворов, содержащих 1—6 *N* серную или соляную кислоты [953]. Щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы, Al(III), Cr(III), Ir(IV), Pt(IV), Ru(IV), V(V), Mn и Fe(II) не экстрагируются этим реагентом. Экстрагирующиеся металлы по своей способности извлекаться располагаются в следующий ряд: Pd > Au(I) > Cu(I) > Hg(II) > Ag > Cu(II) > Sb(III) > Bi > Pb > Cd > Ni > Zn. Применяют 0,2 *N* раствор реагента в CCl_4 .

Диэтилдитиофосфорная кислота более избирательный реагент, чем диэтилдитиокарбаминовая кислота; она реагирует с V(V), W(VI), Sn(IV), Fe(II), Co(II), Ga(III), Zn [56, 621].

Серебро экстрагируется CCl_4 из слабощелочных, а также из сильнокислых растворов (3 *N* по HCl или 14 *N* по H_2SO_4), содержащих 1 мг натриевой соли реагента на 1 мл раствора. Из сильнокислых растворов извлекаются также As(III), Bi(III), Cu(II), Hg(II), Pd(II), Sb(III), Se(IV), Te(IV). При более низкой кислотности экстрагируются только Cd, Fe(III), In, Mo(VI), Pb, Tl(I).

Ди-*n*-бутилфосфорная и ди-2-этилгексилфосфорная кислоты экстрагируют серебро из азотнокислых или сернокислых растворов всего на 5 или на 50% соответственно [353, 1058, 1059, 1429]. В то же время эти экстрагенты хорошо извлекают многие другие элементы.

Аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина (купферон). Купферонат серебра малорастворим в хлороформе; поэтому экстрагируются только следы серебра. Также незначительно экстрагируются марганец, никель, цинк и кадмий, а щелочноземельные металлы и уран(VI) полностью остаются в водном растворе вместе с серебром. Ti(IV), Zr(IV), V(V), Fe(III), Mo(VI), Pd(II), Sb(III) практически полностью экстрагируются хлороформом из сильнокислых растворов, содержащих купферон. Для других элементов определены pH 50%-ной экстракции ($\text{pH}_{1/2}$): Bi — 0,4, Ga 0,3, Cu 0,03, Th 0,2, Sc 0,2, Tl(III) 0,5, In 0,5, Hg(II) 0,85, Pb 2,06, Be 2,07, Y 2,9, Co 3,18, La 3,4 и Al 3,51 [1522]. Приведенные данные были получены при извлечении металлов из водных растворов, содержащих 10^{-3} — 10^{-4} *g*-ион металла и $5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л купферона.

N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин экстрагирует серебро не полностью. При извлечении 0,01 *M* раствором реагента в хлороформе

при рН 1 переходит в органическую фазу всего 39% серебра. Для других металлов получены следующие значения:

	рН	Экстракция, %		рН	Экстракция, %
Цинк	9	100	Марганец	10	100
Ртуть	8,5	87	Алюминий	6	100
Висмут	4	100	Хром	3	24

Выше указаны рН оптимальной экстракции и степень извлечения при двукратной экстракции [734].

Ga(III), Hf(IV), Nb(V), Sb(III), Sn(IV), Ta(V), Ti(IV), V(V) и W(VI) извлекаются из сильноокислых растворов, содержащих минеральные кислоты. Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, La, Mo, Ni, Pb, Pd, Sc, Th, Ti, U, Y, Zr также экстрагируются из слабоокислых, нейтральных или слабощелочных растворов.

Отделение и концентрирование серебра посредством 8-оксихинолина и его производных. 0,1 M раствор оксихинолина в хлороформе экстрагирует при рН 8—9,5 ~90% серебра в виде комплекса AgA·HA; величина $pH_{1/2}$ составляет 6,71, логарифм константы экстракции равен -4,51 [1519]. Аналогичные величины для других растворителей такие [1451]:

	$pH_{1/2}$		$pH_{1/2}$
Бензол	6,8	Толуол	7,4
CCl ₄	7,2	Хлорбензол	6,5

Т а б л и ц а 34

Значение $pH_{1/2}$ и константы экстракции элементов хлороформным раствором оксихинолина [363]

Элемент	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	Элемент	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$
Алюминий	3,77	-5,22	Свинец	5,04	-8,04
Бериллий	5,11	-9,62	Палладий(II)	—	15
Висмут	2,13	-1,2	Скандий	3,57	-6,64
Кадмий	4,66	-5,29	Самарий	5,00	-13,31
Кобальт	3,21	-2,16	Стронций	10,46	-19,71
Медь	1,51	1,77	Торий	3,1	-7,12
Железо(III)	1,5	4,11	Титан	0,9	0,9
Галлий	1,07	3,72	Таллий(I)	11,5	-9,5
Гафний	1,3	—	Таллий(III)	2,05	5
Индий	2,13	0,89	Уран(VI)	2,6	-1,6
Лантан	6,46	-16,37	Ванадий(V)	0,88	1,67
Магний	8,57	-15,13	Иттрий	5	—
Марганец	5,66	-9,32	Цинк	3,3	-2,4
Молибден(VI)	0,5	9,88	Цирконий	1,01	2,71
Никель	3,16	-2,18			

Возможности отделения серебра экстракцией посредством оксихинолина видны из табл. 34.

В водном растворе 8-оксихинолин образует с серебром комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2, логарифмы общих констант устойчивости которых соответственно равны 5,2 и 9,56 [947].

Экстракция 8-оксихинолината серебра была применена [187] для концентрирования примесей серебра и многих других элементов перед его спектральным определением в фосфорном ангидриде; экстракцию проводили раствором 8-оксихинолина в смеси (1 : 2) изоамилового спирта и CCl_4 .

8-Окси-2,4-диметилхиназолин пригоден для экстракции серебра при pH 5—8 [1002].

Экстракция серебра 2-нитрозо-1-нафтолом [916]. Серебро образует с этим реагентом коричневый осадок, экстрагируемый хлороформом.

Экстракция серебра β -дикетонами. Серебро экстрагируется растворами некоторых кетонов в бензоле или в хлороформе на 50—60%, поэтому кетоны мало пригодны для экстракционного отделения серебра от других элементов. В табл. 35 приведены некоторые данные об извлечении серебра.

Таблица 35

Условия экстракции серебра β -дикетонами

Реагент	Растворитель	Степень экстракции, %	pH _{1/2}	lg K _{сх}	Литература
Бензоилацетон	Бензол	66	8,9	—7,8	[1519a]
Дибензоилметан	»	60	9,9	—8,6	[1519a]
β -Изопропилтрополон	Хлороформ	50	9,7	—8,7	[823]

Серебро практически не экстрагируется растворами ацетилацетона и теноилтрифторацетона в бензоле. Однако добавка трифенилфосфина $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ оказывает синергетическое действие и усиливает экстракцию [1324]. Так, при добавлении $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ pH_{1/2} экстракции бензольным раствором 2-теноилтрифторацетона уменьшается от 5,8 до 0,4, а коэффициент распределения серебра возрастает от 10 до 100. Синергетический эффект снижается в следующем ряду растворителей: хлороформ—бензол—*n*-бутанол. Аналогичное синергетическое влияние оказывает трифенилфосфин на экстракцию серебра ацетилацетоном, 8-оксихинолином и 5,7-дихлороксихинолином.

Отделение и экстракция серебра в виде тройных соединений типа амин—серебро—лиганд, трибутилфосфат—серебро—лиганд и др. Растворы третичных алифатических аминов в керосине, ксилоле, дихлорэтаноле и других органических растворителях экстрагируют серебро из азотнокислых, хлоридных, иодидных,

роданидных, цианидных, тиосульфатных растворов, а также растворов, содержащих некоторые органические кислоты. Описаны также методы экстракции с применением трибутилфосфата и ряда других соединений. Экстракция в виде этих комплексов дает возможность отделить серебро от Ce, Se, Cu, Rh, Pb, Au, Hg, Bi, Fe и других элементов.

Раствор три-*n*-додециламина в ксилоле экстрагирует серебро из азотнокислых растворов при концентрации $\text{HNO}_3 < 6 \text{ M}$; ртуть также извлекается при этих условиях, в то время как коэффициенты распределения Cd, Ce, Co(II), Cr(III), Fe(III), Sb(III), Sc, Zn, Zr(IV), Se(IV) не превышают 0,1. Из солянокислых растворов совместно с серебром экстрагируются Fe, Zr, Co, Zn, Hg и Se, не извлекаются Ce и Sb [520].

Серебро количественно экстрагируется этиленхлоридом из растворов, содержащих хлорид трибутиламмония, в виде ионного ассоциата с анионом AgCl_2^- . В кислых растворах Cu(II) в присутствии сульфита восстанавливается до Cu(I) и не экстрагируется. Это дает возможность разделить оба названных металла [1658].

Хлорид триалкилбензиламмония с числом углеродных атомов в каждой алкильной цепочке от 8 до 10 является наиболее эффективным экстрагентом из числа других четвертичных аммониевых оснований для серебра. Однако третичные алкиламины дают лучшие результаты, так как они менее склонны к эмульгированию, чем четвертичные основания. Количественная экстракция серебра в виде соединений $\text{R}_4\text{N}[\text{AgCl}_2]$ и $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{AgCl}_3$ происходит при извлечении его из солянокислых растворов соответственно растворами хлорида тетра-*n*-гексиламмония в 1,2-дихлорэтаноле и хлорида три-*n*-гексиламмония в нитробензоле или в *m*-ксилоле [999]. Экстракция три-*n*-октиламином из хлоридных растворов была применена для экстракционно-хроматографического разделения Ag, Bi, Cd и Zn [449].

Для разделения радиоактивных серебра, кадмия и родия без носителей при анализе продуктов деления была исследована [1639] экстракция этих элементов триизооктиламином и триизооктилтиофосфатом из солянокислых и азотнокислых растворов. Триизооктилтиофосфат из HNO_3 экстрагирует $>99\%$ серебра при применении 30%-ного раствора реагента в CCl_4 , в то время как коэффициенты распределения для кадмия и родия составляют всего $10^{-3} - 10^{-4}$. Из солянокислых растворов все три элемента практически не экстрагируются. При экстракции 20%-ным ксилольным раствором триизооктиламина из 0,1*N* HCl коэффициенты распределения составляют для серебра, родия и кадмия 1080, 2 и 12,7 соответственно, но при увеличении концентрации HCl экстракция серебра и родия значительно уменьшается, в то время как коэффициент распределения кадмия сильно возрастает. На основании этого разработаны методики отделения серебра и кадмия от родия: так, серебро можно отделить от родия экстракцией 30%-ным раствором триизооктилтиофосфата из 8 *N* HNO_3 , при этом 99%

серебра переходит в органическую фазу, а родий остается в водном растворе.

При экстракции ксилольным раствором додецилтриалкилметил-амина из солянокислых растворов экстрагируются Cu(II) , Ag(I) , Hg(II) , Ga(III) , In(III) , однако степень экстракции сильно зависит от концентрации соляной кислоты: Cu(II) начинает экстрагироваться при концентрации $\text{HCl} > 3 \text{ M}$ и обнаруживает максимальную экстракцию (35%) при концентрации $\text{HCl} 7 \text{ M}$. Серебро экстрагируется из разбавленных солянокислых растворов, а при повышении концентрации кислоты извлечение падает. Cd(II) , Hg(II) , Ga(III) и In(III) экстрагируются из достаточно сильно-кислых растворов, при концентрации $\text{HCl} 1\text{--}8 \text{ M}$. Для реэкстракции серебра можно применять 4 M раствор NH_3 , для остальных элементов — растворы азотной или серной кислот [271].

Серебро экстрагируется из иодидных растворов вместе с Cu(II) , Au(I) , Tl(I) и Pb(II) метиленхлоридом после введения ацетата трибутиламмония [1659].

Серебро отделяется от свинца при соотношении $\text{Ag} : \text{Pb} = 1 : 7500$ экстракцией метиленхлоридом в виде соединения с трибутиламмонием. Методика отделения следующая:

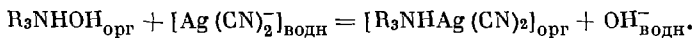
Пробу анализируемого раствора выпаривают с HNO_3 досуха, остаток растворяют в небольшом количестве воды, раствор переносят в делительную воронку, вводят $\geq 10 \text{ мл}$ буферного раствора с $\text{pH} 4,9\text{--}5,0$ ($200 \text{ г CH}_3\text{COONa} + 20 \text{ мл CH}_3\text{COOH}$ в 1 л), 8 мл ацетата трибутиламмония и 4 мл 40%-ного раствора KSCN , энергично взбалтывают с 40 мл метиленхлорида, сливают органический слой и повторяют экстракцию еще 2 раза; в органической фазе содержится все серебро.

Эта методика пригодна также для отделения серебра от Cu , Fe и Bi и была применена для анализа свинца, свинцово-висмутовых и паяльных сплавов и солей свинца и висмута. Для приготовления ацетата трибутиламмония к смеси 100 мл трибутиламина и 100 мл воды прибавляют 15 г активного угля, вводят при перемешивании и охлаждении 50 мл CH_3COOH , 100 мл воды и еще 50 мл CH_3COOH ; затем перемешивают 15 мин., отфильтровывают уголь, добавляют 70 мл воды и 70 мл CH_3COOH , вводят 15 г угля, перемешивают 30 мин. и отфильтровывают уголь [1664].

Серебро хорошо экстрагируется также (совместно с Pd , Pb , V и U) в виде комплекса с тиосульфатом и трибутиламмонием *o*-дихлорбензолом, метиленхлоридом, хлороформом, амиловым спиртом и другими растворителями [1660].

Экстракция из цианидных растворов применяется для получения серебра и золота высокой степени чистоты [314]; для извлечения применяют раствор *n*-триоктиламина в керосине. Почти количественное извлечение серебра наблюдается при его содержании от 3,18 до 2958 мг/л, при этом некоторые сопутствующие элементы не извлекаются (например, железо и цинк), что позволяет получить соединения золота и серебра высокой чистоты непосредственно из растворов после цианирования руд [208].

Экстракция серебра из цианидных растворов *n*-триоктиламином происходит по следующему механизму:



При определенных условиях этим методом можно разделить серебро и золото [316, 317]. Для экстракции применимы также растворы четвертичных аммониевых оснований [472]. Известные методы [317, 459], в которых экстракция третичными алкиламинами с числом углеродных атомов в цепочках от 7 до 9 применяется для выделения и концентрирования серебра и золота из растворов цианидного выщелачивания; в качестве растворителя применяется керосин. Соль тетрагексиламмония $[(C_6H_{13})_4N][Co(NH_2)_2(NO_2)_4]$ в метилизобутилкетоне извлекает из цианидных растворов ряд элементов [1000] со следующими константами экстракции:

$Ag(CN)_2^-$	0,38	$Cd(CN)_4^{2-}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
$Au(CN)_2^-$	15,8	$Hg(CN)_4^{2-}$	$8 \cdot 10^{-4}$
$Au(CN)_4^-$	165,2	$Ni(CN)_4^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$Hg(CN)_3^-$	0,41	$Pd(CN)_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$Zn(CN)_4^{2-}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$Pt(CN)_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$

Цианидные комплексы Cu(I), Fe(II) и Fe(III) не экстрагируются.

Экстракция ацидокомплексов серебра с органическими лигандами. Серебро извлекается в виде комплекса с сульфимидом *o*-бензойной кислоты (сахарином) раствором трибутиламина в метиленхлориде [1665].

К раствору 15 мг серебра в виде нитрата прибавляют ацетатную буферную смесь с pH 4—5, вводят 1,5 мл 25%-ного водного раствора сахарината натрия, 8 мл ацетата трибутиламмония и экстрагируют 2 раза порциями по 10 мл метиленхлорида, объединенные экстракты промывают водой с добавкой буферной ацетатной смеси. После извлечения серебро можно определить в неводном растворе гравиметрически в виде AgCl.

Метод позволяет отделять серебро от 230—2500-кратного количества свинца, 100-кратного количества висмута, 230-кратного количества меди и 75-кратного количества железа.

Комплексы серебра с салициловой и стеариновой кислотами [591] экстрагируются из азотнокислых растворов растворами ди-*n*-бутиламина в метилизобутилкетоне в виде соединений с молярным отношением компонентов серебро—амин—лиганд, равным 1 : 2 : 1 и 1 : 1 : 1 соответственно. Введение в систему маскирующих веществ — *o*-аминобензойной или *N,N*-диуксусной кислоты предотвращает экстракцию почти всех мешающих катионов, кроме ртути.

К 10 мл анализируемого раствора, содержащего 5—50 мг серебра, прибавляют 0,4 мл 0,1 *M* раствора натриевой соли *N,N*-диуксусной кислоты, 1 мл 5 *M* $NaNO_3$ и экстрагируют серебро 5 мл метилизобутилкетона, содержащего салициловую кислоту и ди-*n*-бутиламин в концентрации 3,2 г/л

и 30 мг/л соответственно. После реакстрации раствором азотной кислоты серебро может быть определено в этом растворе посредством дитизона.

Комплекс серебра с изопропенилацетиленом экстрагируется рядом органических растворителей. Свинец не образует аналогичного соединения, благодаря чему становится возможным экстракционное разделение серебра и свинца [1663].

25 мл нейтрального или слабокислого раствора, не содержащего ионов хлора, помещают в делительную воронку, прибавляют 2,5 мл 10%-ного метанольного раствора изопропенилацетилена, 6 мл 18%-ного раствора три-*n*-бутиламина в разбавленной уксусной кислоте (1 : 1,5) и экстрагируют 10 мл дихлорметана. Повторяют прибавление всех реактивов и снова экстрагируют дихлорметаном. Объединенные экстракты взбалтывают с 2 *N* HCl; при этом комплекс разлагается и выделяется хлорид серебра, в виде которого можно закончить определение. Свинец остается в водном растворе.

Тройной комплекс серебра с 1,10-фенантролином и бромпиригаллоловым красным экстрагируется нитробензолом [767] из нейтральных растворов. Мешающие ионы (CN^- , SCN^- , I^-) маскируют добавлением Hg^{2+} . Серебро можно далее определить спектрофотометрически по окраске экстракта; определение мешают только $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и большие количества золота. Из 3,5—5,0 *M* растворов формиата натрия серебро количественно извлекается в пиридин [787]. За исключением хлорид-ионов, другие посторонние анионы (цитрат, оксалат, сульфат, ацетат) практически не снижают экстракцию. В этих же условиях свинец не экстрагируется, что может быть использовано для быстрого разделения серебра (0,2—1,1 г/л) и свинца (0,2—0,7 г/л).

Экстракция серебра нейтральными экстрагентами типа трибутилфосфата. Микроколичества серебра экстрагируются трибутилфосфатом из хлоридных, бромидных и иодидных растворов в виде комплексов $\text{HAgCl}_2 \cdot 3\text{ТБФ}$, $\text{HAgBr}_2 \cdot 3\text{ТБФ}$ или $[\text{HAg}_2\text{J}_3]_n \cdot \text{ТБФ}_m$; константы экстракции первых двух соединений составляют $2,45 \cdot 10^9$ и $6,13 \cdot 10^9$ соответственно [157, 158, 210, 211, 249, 1516]. В виде галогенидных комплексов извлекаются трибутилфосфатом также катионы меди(I), золота и таллия. Введение растворимых в воде органических растворителей снижает коэффициенты распределения серебра при извлечении из солянокислых растворов; наибольшее действие оказывает этанол, затем метанол и ацетон [524].

Серебро хорошо экстрагируется из 1 *M* раствора HNO_3 , содержащего 2 *M* LiNO_3 , 40%-ным раствором трибутилфосфата в бутаноле; в органическую фазу этим экстрагентом легко перевести 50 мкг серебра [1648]. Состав экстрагированных соединений соответствует формулам $\text{AgNO}_3 \cdot (\text{ТБФ})_3$ и $\text{HAg}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{ТБФ})_3$, где ТБФ — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$. Серебро реактивируется разбавленным раствором аммиака и может быть определено фотометрически, например с *n*-диметиламинобензилиденроданином. Этот метод избирателен: из элементов, сопутствующих серебру в сплавах,

минералах и продуктах деления, мешают только ртуть и ванадий, а также анионы ClO_3^- , CN^- и SCN^- .

Триизооктилтиофосфат и три-*n*-бутилтиофосфат избирательно экстрагируют серебро и ртуть(II) из азотнокислых растворов [955]. Из 20 мл водного раствора, 6 *M* относительно HNO_3 , при однократном взбалтывании с 5 мл 15%-ного раствора трибутилтиофосфата в CCl_4 количественно извлекается 0,04 мг серебра. Присутствие других анионов и кислот не оказывает существенного влияния на экстракцию серебра. Введение нитратов щелочных металлов, например NaNO_3 , улучшает экстракцию (эффект высаливания). Реэкстракция серебра из органической фазы происходит при вымывании водой или, более эффективно, разбавленным раствором NH_3 . Незначительную склонность к экстракции проявляют ванадий и тантал, однако большинство других элементов не экстрагируется; поэтому оба вещества пригодны для экстракционного отделения серебра (и ртути) от других элементов.

Отделение и экстракция серебра другими органическими реагентами. Небольшие количества серебра можно отделить от свинца посредством экстракции дитио- β -изоиндиго [887]. Применяют раствор реагента в *n*-бутаноле.

150 мг дитио- β -изоиндиго кипятят с 1 л *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и через 18 час. раствор отсасывают; на 1 мг серебра расходуется 10 мл этого раствора. К 100 мл раствора реагента добавляют исследуемый слабокислый или нейтральный раствор, содержащий не более 10 г серебра, разбавляют водный раствор до 80 мл, добавляют 1 г NH_4NO_3 и встряхивают 5 мин. Органический слой, окрашенный в темно-красный цвет, содержит все серебро, в то время как в водном растворе остается свинец. Бутанольный раствор комплекса серебра с реагентом трижды промывают раствором 1 г NH_4NO_3 в 80 мл воды, затем прибавляют 25 мл конц. HNO_3 , нагревают с обратным холодильником до наступления реакции (1—2 мин.), при этом комплексное соединение разрушается и появляется светло-желтая окраска. Через 5 мин. после начала реакции прибавляют 100 мл воды, при этом в органическом слое не должно быть красного осадка. Смесь охлаждают и органический слой промывают тремя порциями воды по 80 мл. В объединенных водных растворах определяют серебро по Фольгарду или каким-либо другим методом.

Растворы изооктилового эфира тиогликолевой кислоты в циклогексане или в этилацетате экстрагируют из 0,1 *N* HNO_3 только Bi, Cu, Au(III), Hg^{2+} и Ag и частично Sb(III) и Sn(IV). При этих же условиях не извлекаются щелочноземельные элементы, Al, Cd, Cr(III), Co, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, PЗЭ, U и Zn. На основе этого разработаны методики разделения кадмия и серебра, свинца и серебра [880].

Раствор (*n*-бутил)фосфинсульфида в CCl_4 (5%-ный) экстрагирует из водных растворов многие элементы. В частности, коэффициенты распределения составляют для серебра — 625, ртути — 282, висмута — 0,56, меди — 0,026, свинца и цинка — 0,27 [979].

1-(Тиазолилазо)-2-нафтол, растворенный в бензоле, экстрагирует из водных растворов элементы при различных значениях pH. При pH < 5 экстрагируется только медь, при pH 7 — Co, Zn, Ag, Cd, Hg²⁺ и Hg(I); при pH ≥ 8 — Mn, Ni, Ga, Ce, Sm, Yb, Pb, Tl(III); при pH ≥ 9 — Pd(II), La, Pr и Nd; при pH ≥ 10 — Ca, Au(III) и Tl(I). На основе этого возможны различные селективные разделения [1268].

Серебро экстрагируется в заметных количествах из водных растворов, содержащих родамин С, посредством бензола или этилацетата [1153]. Соединение серебра с салицилальдоксимом экстрагируется хлороформом в виде желтого хелатного комплекса [916].

Из умереннокислых растворов (< 1 M по HNO₃) α-*n*-нонилпиридин-N-оксид экстрагирует индикаторные количества серебра и некоторых других элементов, что может быть использовано для отделения серебра от урана [75].

Многие элементы экстрагируются из солянокислых и азотнокислых растворов растворами ди-*n*-октилсульфида и ди-*n*-октилсульфоксида в бензоле. Последний реагент оказывается довольно селективным по отношению к ртути, палладию и золоту, коэффициенты распределения которых составляют (0,2—2)·10², в то же время коэффициенты распределения Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Fe³⁺, Ce³⁺, In, Cr³⁺, Fe, Ta, W и Mo находятся в пределах 10⁻²—10⁻³. Коэффициент разделения ртути и серебра при использовании диоктилсульфоксида равен 1000. Возможно отделение золота от серебра экстракцией первого из > 3 M HNO₃ [108, 282].

Растворы N,N',N''-тригексилфосфотриотириамида и N,N',N''-гексабутилфосфотриотириамида в хлороформе [952] экстрагируют из растворов минеральных кислот катионы серебра, ртути(II), палладия(II), золота и меди(I) [952]. Преобладающее большинство катионов других металлов имеют коэффициенты распределения < 0,01.

Известны методы экстракции серебра из растворов минеральных кислот анилином и некоторыми другими аминами [664].

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Существует много методов отделения серебра от других элементов и разделения сложных смесей, основанных на применении ионообменной и бумажной хроматографии, хроматографии на импрегнированной бумаге, электрохроматографии и др.

Ионообменная хроматография основана на использовании анионитов и катионитов и применяется главным образом для отделения серебра от свинца, ртути, меди, таллия, а также от многих других элементов. Для хроматографирования применяются растворы минеральных кислот, фторидные и цианидные растворы, растворы комплексонов и других элюентов. Серебро элюируют из колонки чаще всего раствором аммиака, сульфита или тиосульфата натрия, иногда растворами роданидов щелочных металлов, цианидов или

Отделение серебра от других элементов методом ионообменной хроматографии

Ионит	Разделяемые элементы	Анализируемый раствор	Элюент	Объект анализа	Литература
А н и о н и т ы					
ЭДЭ-10П	Tl, In, Ag	4N HCl	3M раствор NH ₃	Mn-руды	[455]
Леватит MN в AsO ₄ H ₂ -форме	Ag, Cu	HCl	Раствор NH ₃ (1:1)	Раствор, содержащий Ag ⁺ и Cu ²⁺	[1050]
ЭДЭ-10П в Cl-форме	Ag, Zn, Cd, Pb, Bi	2N HCl	3M раствор NH ₃	Zn-руды	[121]
Вофатит 150L в Cl-форме	Ag, Cu	H ₂ SO ₄	Раствор NH ₃	Cu-руды	[1043]
Дауэкс-1X8	Ag	NO ₃ ⁻	KNO ₃	Раствор AgNO ₃	[1612]
Аниониты с сильно- и слабоосновными группами	Ag, Au, Cu, Ni, Fe, Zn	KCN	5%-ный раствор KSCN в 95%-ном CH ₃ OH	Цианидные растворы	[1622]
К а т и о н и т ы					
Дауэкс-50WX8	Fe от микроколичеств Ag, Ca, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn	1N HF	4N HNO ₃	Чистое железо	[771, 772]
	Ag, Pb, Hg	Растворы солей Ag ⁺ , Pb ²⁺ и Hg ²⁺	0,5M CH ₃ COONH ₄	Растворы солей Ag, Pb и Hg	[780]
Дауэкс-1 в форме сахарината	Ag, Pb	Раствор с pH 2	5%-ный раствор NH ₃	Раствор солей Ag и Pb	[1661]
Амберлит IR-120 в Na-форме	Ag, Co, Ni	Раствор нитратов	2%-ный раствор NaNO ₃	Раствор нитратов	[597]
	Tl от Hg ²⁺ , Ag, Cu	То же	2%-ный раствор NaNO ₂	То же	[598]
	Cu, Cd, Ag, Pb, Zn, Cr, Fe, Ni, Co, Mn	» »	0,05 M раствор Na ₂ S ₂ O ₃	» »	[1467]
	Co, Ag	Комплексон III	HNO ₃	Раствор солей Ag и Co	[1477]

Таблица 36 (окончание)

Ионит	Разделяемые элементы	Анализируемый раствор	Элюент	Объект анализа	Литература
Катионит	Концентрирование серебра	Дождевая вода	—	Дождевая вода	[1615]
КУ-2, КУ-5М, КУ-21 в Н-форме	Ag, Cd	Раствор нитратов	0,25 <i>N</i> HNO ₃ или 5 <i>N</i> KSCN	Раствор солей Ag и Cd	[370]
Илико-211W в Н-форме	Концентрирование 0,05—0,30 мг/г Ag	AgNO ₃	1 <i>M</i> раствор Na ₂ SO ₃	AgNO ₃	[1204]
Хинон-гидрохиноновая смола	Ag от Pb, Cu, Zn	Раствор с pH ≥ 2	HNO ₃	Раствор солей	[321]
Хлорированная крезольная смола с <i>n</i> -диметиламинобензильденроданином	Ag, Cu (I), Hg, Pd, Au, OsO ₄ , Pt (IV) от NH ₄ ⁺ , щелочных и щелочноземельных металлов; Al, Li, Tl, Cu (II), Zn, Cd, Mg, Ni, Co, Mn, Fe, Sn, Pb, La, Cr, Zn, Th	0,01 <i>N</i> HCl или HNO ₃	0,2 <i>N</i> раствор Na ₂ S ₂ O ₃ в 0,5%-ном растворе Na ₂ CO ₃	То же	[1131]
Церолит-225	Ag, Ni	0,4 <i>M</i> раствор комплекса III	7%-ный раствор NaNO ₂	Сплавы, руды	[676]
Фторопласт-4 со смесью ТБФ — HCl	Ag, Bi, Hg, Au, Tl (III), Re, Te, W	0,5 <i>M</i> HCl	5 <i>N</i> HCl	Продукты ядерных реакций	[138]
Церолит-225	Концентрирование Ag и других микроэлементов	—	—	Минеральные воды	[675]
Fe ₂ O ₃ и Fe(OH) ₃	Tl, Ag	Раствор солей Tl и Ag	0,001—0,1 <i>N</i> HNO ₃	Раствор солей Tl и Ag	[1130]
Целлюлоза природная и с различными функциональными группами	Au, Ag, Fe, Co, Cr, Mn, Zn, Cd, Sb, Cu, Hg	HCl	—	Раствор солей	[1250]
Силикагель в Н-форме	Ag от Cu, Hg, Cd, Zn, Ni, Fe, Bi	Комплекс Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Раствор NH ₃	То же	[1609]

Отделение серебра от других элементов методом бумажной хроматографии

Разделяемые элементы	Подвижный растворитель	Проявитель	Примечание	Литература
Ag, Hg(I), Pb	C ₄ H ₉ OH — пиридин — H ₂ O	Раствор NH ₃ , насыщенный H ₂ S	R _f : 0,86; 0,62; 0,34	[1597]
	C ₄ H ₉ OH, насыщенный 4N CH ₃ COOH	То же	R _f : 0,44; 0,75; 0,48	[1597]
Cu, Ag, Au(I)	Трибутилфосфат	—	R _f : 0,42—0,57; Ag не экстрагируется, движется вместе с фронтом ТБФ	[1619]
Ag, Pb, Hg(II)	Na ₂ SO ₃	—	—	[996]
Pb, Ag, Hg(I)	H ₂ SO ₄ или NH ₄ NO ₃	NH ₃ , H ₂ S	—	[1228]
Ag, Hg(I)	Тартратные комплексы	60%-ный этанол	—	[1494]
Ag, Pb, Hg(II), Tl (I)	CHCl ₃ —HNO ₃ —CH ₃ OH	(NH ₄) ₂ S _x	—	[595]
Hg, Ag, Pb	C ₄ H ₉ OH — пиридин — H ₂ O	Раствор <i>n</i> -диметиламинобензилденроданина в ацетоне	—	[1568]
Ag и многие другие катионы	Метиламин	(NH ₄) ₂ S _x	Исследование хроматографического поведения	[1367]
Cd, Ag, Cu, Ni, Co, Zn	Смесь диоксиана, <i>n</i> -бутанола и раствора NH ₃	—	Определены R _f комплексов и установлена их связь с константами устойчивости	[233]
Ag, Ba, Sr, Ca, Co, Al, Sb, Cd	Смесь этанола, конц. HCl и воды (420:30:150)	—	После разделения определение активационным методом	[617]
Ag, Pb, Bi, Cu, Cd, Ca, As, Sb, Sn	Оксалатные, тартратные, цитратные комплексы	60%-ный этанол	—	[1493]

Таблица 38

Отделение серебра от других элементов методом хроматографии
на импрегнированной бумаге

Пропитывающий бумагу реактив	Разделяемые элементы	Подвижный растворитель	Примечание	Литература
Фенилбензогидроксамовая кислота	Ag, Al, As(III), Au(III), Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Sb, Sn, Tl, U, V, Zn	—	Сопоставление с разделением на обычной бумаге	[1469]
Дитизон	Ag, Hg, Cu, Cd, Bi, Co, Ni, Zn Ag и Pb Ag и Hg	— Смесь кетонов с CHCl_3 или CCl_4	— Радиальный метод	[266] [596]
Технические инсектициды	Pb, Ag, Cd, Au и Hg от других металлов	HNO_3	Хроматография с обращенными фазами	[711]
Хлоргидрат три- <i>n</i> -октиламина	Многие элементы	0,5—1 <i>N</i> HCl или 0,5—4 <i>N</i> раствор NaCl	Исследование хроматографического поведения 33 ионов	[1613]
Бром- или иодгидрат три- <i>n</i> -октиламина	Ag, Sb, Hg, Pb	HBr, HI, NaI	Исследование хроматографического поведения многих металлов	[1362]
Трибутилфосфат	Ru, Rh, Pd, Os, Pt, Au, Ag, Se, Te	HCl, HNO_3 , HClO_4	Хроматография с обращенными фазами	[452]
NaCl	Bi, Hg(II), Ag, Pb, Hg(I)	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и раствор NH_3	Круговая хроматография	[1258]
Амберлит SB-2 в Cl-форме	Ag, Tl	0,0125 <i>M</i> раствор $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ в 3 <i>M</i> растворе NH_3	Для $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ $R_f = 0,77$; для анионных комплексов Tl $R_f = 0 \div 0,2$	[1472]
Три- <i>n</i> -октилфосфинсульфид	Ag, Hg(II), Pd от многих элементов	HNO_3	Для Ag, Hg, Pd $R_f = 0$, для многих других металлов $R_f = 0,45 \div 1,0$	[831a]
Полистирольная ионообменная смола амберлит IR-120, IR-400	Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Fe, Mg, Ni, U, V, Zn	6 <i>N</i> HCl и ацетон, 6 <i>N</i> HNO_3 и тетрагидрофуран	Определены R_f ; поведение ионов сопоставлено с результатами колоночной хроматографии	[1471]

Пропитывающий бумагу реактив	Разделяемые элементы	Подвижный растворитель	Примечание	Литература
Политрифтор- монохлорэти- лен, пропитан- ный ТБФ (I) или триоктил- амином (II)	I: Ag и Se II: Ag, Se, Tc	1 N HCl —	Разделение про- дуктов расщепле- ния урана и то- рия	[783]
Фенилбензогид- роксамовая кис- лота в смеси с 2-октанолом и этанолам	Ag, Pb, Bi, Hg, Au и многие другие элемен- ты	HClO ₄ , HCl	—	[881]
Роданид аммо- ния	Ag, Hg, Pd, Ga, Mo, Sb, Ti, Mn, Zn, Cu, Bi, In, Fe, U, Co	Роданиды три- н-бутиламина и многих дру- гих аминов	Определены зна- чения R_f и выяс- нен состав комп- лексов	[1361]

в некоторых случаях растворами минеральных кислот. Ионообменные методы используются при определении серебра в марганцевых, медных, цинковых рудах, в чистых металлах, сплавах, сточных и минеральных водах, в продуктах ядерного деления и в ряде других материалов. Сводка этих методов разделения дана в табл. 36.

В методе **бумажной хроматографии** разделение осуществляется на обычной ватмановской бумаге при действии различных подвижных растворителей. Эти методы разделения приведены в табл. 37.

Данные о сортах бумаги для хроматографии, системах растворителей и значениях R_f приведены в [104].

Можно также пользоваться бумагой, импрегнированной различными реагентами. Так, на бумаге, импрегнированной сульфидом цинка, при нанесении анализируемого раствора образуется участок с темным пятном сульфида серебра, вес которого (в зависимости от содержания серебра) пропорционален площади пятна. После высушивания участок с темным пятном вырезают, взвешивают и сравнивают с весом другого участка с известным содержанием Ag_2S [398]. Аналогичным образом можно использовать бумагу, пропитанную $Cu_2[Fe(CN)_6]$, хроматом калия [295], дитизонатом висмута [1051], диэтилдитиокарбаминатом свинца [7], рубеоноводородной кислотой [489] и другими реагентами. Иногда вследствие фотохимических процессов образуется черное пятно металлического серебра [918]. Содержание серебра в окрашенных пятнах определяют либо по интенсивности окрашивания, либо по величине площади или другими способами.

Отделение серебра от других элементов методом тонкослойной хроматографии

Разделяемые элементы	Сорбент	Подвижный растворитель	Проявитель	Примечание	Литература
Ag, Hg(II), Cu, Pb, Pd, Bi, Tl	Силикагель	Диэтилдитиокарбамат натрия — бензол	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$	—	[1369]
Ag, Pb, Hg(I)	»	Эвтектика KNO_3 — LiNO_3 при 270°C	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$	$R_f = 0,98; 0,30$ и 0	[805]
Металлы I — IV аналитических групп	Крахмал	Ацетон — $3N \text{HNO}_3$	$1M$ раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $0,5\%$ -ный раствор 8-оксихинолина	Для Pb, Ag и Hg $R_f = 0,15; 0,25; 0,73$	[695]
Ag, Au, Pd, Pt	Кизельгур	Раствор дитизона в C_6H_6 и смесь C_6H_6 с CH_2Cl_2	Собственная окраска дитизоната	—	[988]
Mn, Cd, Ag	Амберлит GG-120 в малонатной форме	Малоновая кислота	—	—	[1470]
Ag, Cu, Cd, Bi, Mn	Целлюлоза или силикагель, пропитанные роданидом амберлита LA-2	Водные растворы NH_4SCN	Раствор дитизона в CHCl_3	—	[923]
Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Sn	Силикагель или целлюлоза, пропитанные трибутилфосфатом	HCl	$0,1\%$ -ный спиртовой раствор <i>n</i> -диметиламинобензилиденроданина	Хроматография с обращенными фазами	[560]
Au, Ag, Co, Hg, Cu, In, Zn, Tl, Sb, U, PЗЭ	Хитозан	Раствор с pH 4,5—7,8	—	Концентрирование из морской воды	[1251]

Отделение серебра от других элементов методом электрохроматографии

Разделяемые элементы	Вещество тонкого слоя	Электролит	Напряжение	Литература
Щелочные и щелочноземельные металлы, Cu, Ni, Co, Fe, Pb, Zn, Cr, Mn, Al, Cd, Bi, Sn, Sb, As, Ag, Hg	Силикагель или крахмал	Лимонная кислота	1200 <i>v/30 см</i>	[377]
Многие элементы, в том числе Ag	Бумага Иточ-Дайкман 301	0,0166 <i>M</i> раствор $N(CH_2COOH)_3$ и 1 <i>M</i> раствор NH_3	500 <i>v</i>	[1473]
Ag от Tl и от многозарядных катионов	То же	0,35 <i>M</i> раствор молочной кислоты и 0,25 <i>M</i> раствор NH_3	4,4 <i>v/см</i>	[1528]
Ag, Hg(I), Pb	» »	Лимонная, муравьиная, молочная, уксусная и винная кислоты	—	[441]
Ag, Hg(II), Pb	Бумага, смоченная β , β' -диаминодиэтиловым эфиром N, N' -тетрауксусной кислоты	Раствор реагента на бумаге	21,5 <i>v/см</i>	[1625]
Ag от Mn, Fe, Co, Ni, Sn, Zn, Cd, Hg	Бумага Ватман № 1	Смесь этанол — вода, 0,01 <i>M</i> по тетрациклину	250 <i>v</i>	[870]

Можно определять малые количества серебра на бумаге, импрегнированной $AgCl$ [156, 1073], или осаждать серебро в виде сульфида на бумаге, импрегнированной сульфидом кадмия, с последующим растворением осадка в растворе KCN или щелочи [128]. Методы разделения на импрегнированной бумаге приведены в табл. 38.

Известны методы тонкослойной хроматографии, когда разделение осуществляется в тонком слое адсорбента, нанесенного на пластинку. Эти методы описаны для разделения сложных смесей, содержащих серебро и другие благородные металлы, а также медь, свинец, ртуть и другие элементы. Хроматографирование обычно проводится в слое силикагеля или целлюлозы, в качестве подвижных растворителей применяют растворы комплексобразующих веществ, например дитизон, диэтилдитиокарбамат и др. Краткие данные об этих методиках приведены в табл. 39.

Сведения об электрохроматографических методиках разделения содержатся в табл. 40.

Исследовано разделение 3-, 4- и 5-компонентных смесей при помощи кольцевой бани с применением в качестве комплексообразующего реактива K_2CrO_4 и в качестве растворителя 60%-ного этанола [1495]. Как комплексообразующее вещество была применена также этилендиаминтетрауксусная кислота [1490].

В методе окислительно-восстановительной хроматографии серебро восстанавливают на колонке с Al_2O_3 , пропитанной станнитом натрия [294].

Глава VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Известны методы определения серебра в почвах, растениях, природных и сточных водах, в рудах, минералах, силикатах и горных породах, в чистых металлах и неметаллах, в сплавах, полупроводниковых материалах, в гальванических ваннах, в реактивах и фармацевтических препаратах, в фотографических материалах, в смазочных маслах и других объектах. За небольшими исключениями, особенность этих материалов состоит в том, что содержание серебра в них обычно невелико, поэтому главное значение имеют методы определения микроколичеств серебра. Из физических методов наибольшее распространение имеет спектральный анализ. В последние годы публикуется много работ в области радиоактивационного определения серебра и атомно-абсорбционных методов. В химических методах чаще всего применяется экстракционно-фотометрическое определение серебра в виде дитизоната, реже используется *n*-диметиламинобензилиденроданин и некоторые другие органические реагенты.

Переведение анализируемых материалов в раствор не вызывает обычно никаких затруднений. Руды, сплавы, металлы растворяют действием смеси соляной и азотной или хлорной и азотной кислот. В присутствии кремнекислоты пользуются смесью азотной, серной и фтористоводородной кислот. Растворимые в щелочи металлы, как, например, алюминий, переводят в растворимое состояние действием раствора NaOH или KOH.

Концентрирование серебра и других определяемых микрокомпонентов производится обычно либо соосаждением с коллектором, в качестве которого применяют сульфиды висмута, индия, ртути и некоторых других металлов, либо экстракцией примесей диэтилдитиокарбаминатом или 8-оксихинолином, либо, наконец, отделением основы отгонкой (например, алюминия в виде металлоорганического соединения), растворением в щелочи и др. При анализе природных или минеральных вод описано концентрирование адсорбцией на активированном угле и хлорированном лигнине.

При определении серебра дитизоном мешающие элементы маскируют комплексоном III (Bi, Cu, Pb) или винной кислотой (Sb, Bi).

Анализ металлов и неметаллов и их сплавов нередко требует предварительного отделения серебра от основного компонента. При достаточном содержании серебра часто рекомендуется отделять его осаждением в виде хлорида или бромида. Более распространены методы отделения основы. Так, золото экстрагируют из солянокислых растворов этилацетатом, этиловым эфиром или восстанавливают его до металла. Можно также поглотить золото из солянокислого раствора на анионите, из которого серебро вымывают 6 *N* HCl. При спектральном определении серебра кадмий отделяют вакуумной отгонкой, алюминий — осаждением в виде $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, галлий, индий и таллий — экстракцией из хлоридных растворов эфиром или другими органическими растворителями. Часто используются методы отгонки летучих соединений, например, кремния в виде SiF_4 , германия и олова — в виде GeCl_4 и SnCl_4 , ванадия — в форме VCl_3 и др. Применяются и методы осаждения: свинец отделяют в форме PbSO_4 , висмут — в виде BiI_3 или основного нитрата. При анализе селена, иода, серы эти элементы (основу) удаляют сжиганием. Экстракция β, β' -дихлордиэтиловым эфиром из солянокислых растворов позволяет отделить железо от серебра, а извлечение метилизобутилкетонем из роданидных растворов рекомендовано для отделения палладия.

ПОЧВЫ И ЗОЛЫ РАСТЕНИЙ

Известны экстракционно-фотометрические и фотометрические методы с применением дитизона или *n*-диметиламинобензилиденроданина [523, 1346], спектральные [1397, 1413] и атомно-абсорбционные методы [715].

Приводим методику определения серебра в почвах посредством дитизона [1346].

1 г анализируемой почвы сплавляют с 8 г KHSO_4 , плав после охлаждения растворяют в воде, кипятят 10—15 мин. и раствор с осадком разбавляют водой до определенного объема. Аликвотную порцию смеси помещают в делительную воронку, прибавляют буферный раствор [80 мл 10%-ного раствора CH_3COONa и 10 мл CH_3COOH (1 : 4)], раствор комплексона III (2 г в 25 мл воды) и 1 мл 0,001%-ного раствора дитизона в CCl_4 ; перемешивают 3 мин., отделяют CCl_4 -слой и повторяют экстракцию еще 2—3 раза порциями по 0,2 мл. Органический слой промывают 2—3 раза 20—25 мл аммиачной воды, содержащей 0,5—1 г комплексона, помещают в цилиндр, разбавляют CCl_4 до определенного объема, выдерживают 1 час в темноте и сравнивают окраску с окраской стандартных растворов Ag_2SO_4 , содержащих 1—6 $\mu\text{г}$ Ag и приготовленных в аналогичных условиях из почвенной вытяжки после отделения серебра. Ионы хлора мешают определению.

Полевой метод определения серебра в почвах основан на визуальном сравнении окрашенных пятен *n*-диметиламинобензальроданина серебра на фильтровальной бумаге с аналогичными пятнами, полученными с растворами, в которых содержание серебра извест-

но [523]. Прокаленную пробу почвы или породы обрабатывают азотной кислотой и экстрагируют серебро из раствора, содержащего цитрат аммония и подкисленного уксусной кислотой, амилловым спиртом в виде *n*-диметиламинобензальроданина.

Характеристика спектральных методов определения дана в приложении II к настоящей главе.

ПРИРОДНЫЕ И СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Известны фотометрические методы с использованием *n*-диметиламинобензилиденроданина, экстракционно-фотометрические методы с применением дитизона или диэтилдитиокарбамината. Другие методы распространены меньше.

Для определения серебра в природных водах [413] 50 мл прозрачной пробы (первоначальной или предварительно сконцентрированной) смешивают с 2 мл 20%-ного раствора селитровой соли, 2 мл 10%-ного раствора гидроокиси аммония и 1 мл 1%-ного раствора гуммиарабика или желатина. Далее приливают 0,5 мл 0,03%-ного раствора *n*-диметиламинобензилиденроданина в ацетоне и через 5 мин. измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром (495 мμ). Аналогично проводят опыт с дистиллированной водой и вычитают поправку. При анализе окрашенных проб из величины оптической плотности пробы вычитают оптическую плотность холостого раствора, обработанного так же, как проба, но в которой вместо 0,5 мл реактива было добавлено 0,5 мл ацетона. Содержание серебра устанавливают по предварительно построенному калибровочному графику, для которого используют дистиллированную воду с известным содержанием серебра.

Этим методом можно определять десятые доли миллиграмма серебра в 1 л воды. Мутную воду и воду, содержащую значительные количества органических веществ, предварительно минерализуют: пробу выпаривают досуха с 1 мл серной и 2 мл азотной концентрированных кислот. Остаток после выпаривания растворяют в дистиллированной воде.

Метод открытия и полуколичественного определения ультра-следовых количеств иодида серебра в дождевой воде [940] заключается в следующем.

Сухой остаток после выпаривания воды сплавляют с карбонатом натрия, причем серебро восстанавливается до металла. Остаток после выщелачивания водой растворяют в азотной кислоте и наносят раствор на бумагу, пропитанную насыщенным ацетоновым раствором *n*-диметиламинобензилиденроданина. По фиолетовому пятну можно обнаружить 0,02 мкг серебра.

Определение серебра с *n*-диметиламинобензилиденроданином описано также в работах [248, 863].

Определение серебра в природных водах посредством дитизона производится следующим образом [234].

В коническую колбу помещают 100 мл анализируемой воды и, если в воде есть $>0,5$ —1 мг/л ртути, прибавляют 2 капли HNO_3 (1 : 1), 0,5 мл

раствора AgNO_3 с концентрацией 1 мкг/мл (катализатор) и 5 мл 20%-ного раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 20—30 мин. для полного восстановления ртути. Раствор переводят в делительную воронку, прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1), 5 мл 0,2 N раствора комплексона III, вводят 1 мл 0,005%-ного раствора дитизона в CCl_4 и энергично встряхивают. Нижний слой сливают в колориметрическую пробирку и сравнивают его окраску с окраской эталонных растворов, содержащих 0—3 мкг Ag на 100 мл . Если в воде содержится ртуть, тогда содержание серебра в каждом эталоне увеличивают на количество, вводимое для восстановления ртути. Чувствительность определения 2 мкг/л серебра.

Экстракция серебра дитизоном применялась [1626] для его концентрирования перед определением методом пламенной фотометрии.

При анализе промышленных сточных вод серебро извлекают из пробы раствором дитизона в CCl_4 , затем экстрагируют водным раствором роданида аммония, содержащим серную кислоту, и после прибавления мочевины и сульфата гидроксилamina снова экстрагируют дитизоном. Затем измеряют светопоглощение экстракта с оранжевым светофильтром при 620 нм [1327].

Следы серебра в горячей ключевой воде [1535] концентрируют соосаждением с сульфидом мышьяка, далее осадок растворяют в азотной кислоте и отделяют мышьяк на колонке с амберлитом IRA-410, после чего определяют серебро посредством дитизона, маскируя мешающие катионы (Pb , Cu , Bi) раствором комплексона III. При анализе подземных вод [173] особенностью метода является необходимость предварительного разрушения органических веществ окислением персульфатом аммония. После этого определение ведут обычным способом, маскируя в случае необходимости медь раствором комплексона III и восстанавливая ртуть аскорбиновой кислотой. Определение серебра в минеральных водах дитизоном описано в работе [1098]. Для анализа безалкогольных напитков на содержание серебра пробу предварительно озоляют в колбе Кьельдаля смесью концентрированных серной и азотной кислот и после этого проводят экстракцию дитизоном.

Для анализа дождевой воды и снега, образованных из облаков, в которые вводился иодид серебра, предложено [829] применять метод анодной вольтамперометрии с предварительным накоплением серебра на графитовом электроде из растворов NH_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4NO_3 или KNO_3 . Этим методом можно определить 10^{-8} — 10^{-11} g -ион серебра.

Экстракционное концентрирование в виде диэтилдитиокарбамината применено [216] при определении серебра в природных водах и в водных вытяжках. Диэтилдитиокарбаминат серебра экстрагируется совместно с медью, цинком, свинцом, никелем и кобальтом в пределах pH от 3 до 9. После концентрирования серебро рекомендуется определять спектральным методом.

Следы серебра в воде водоемов, содержащих медь и $\geq 2 \cdot 10^{-6}\%$ серебра, можно определить [1633] методом, основанным на гашении флуоресценции растворов 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина в присутствии *o*-фенантролина и серебра.

К пробе воды, содержащей 0,2—1,0 мкг серебра, прибавляют 2 мл 0,01 М раствора ЭДТА, 2 мл 10^{-4} М раствора *o*-фенантролина, 1 мл 2%-ного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 1 мл $1,25 \cdot 10^{-4}$ М раствора реагента, разбавляют до 25 мл и измеряют флуоресценцию при 560 нм, возбуждая ее светом с длиной волны 546 нм.

Следовые количества серебра перед его определением методом анодной вольтамперометрии или нейтронной активации концентрируют на катионообменных мембранах [1188].

Сведения о спектральных и радиоактивационных методах определения серебра в водах приведены в приложениях к настоящей главе.

РУДЫ, МИНЕРАЛЫ, ГОРНЫЕ ПОРОДЫ И ПРОДУКТЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Известны фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения серебра в этих материалах посредством дитизона, *n*-диметиламинобензилиденроданина, в виде ионных ассоциатов фенантролинового комплекса серебра с красителями, например с бромширогаллоловым красным или бромидного комплекса серебра с бутилпроламином. Рекомендуются также пробирные методы определения и весовые методы после осаждения хлорида серебра.

Для определения серебра в галенитовых рудах используют дитизиновый экстракционный метод [641], основанный на разложении руды смесью азотной и хлорной кислот, отделении серебра от свинца экстракцией дитизоном, последующем извлечении из органической фазы раствором хлорида натрия для отделения от меди и ртути, повторной экстракции дитизоном и фотометрировании этого экстракта. Методика определения сводится к следующему.

К 0,02—0,06 г тонкоизмельченной пробы, содержащей от 5 до 45 мкг серебра, прибавляют 2 мл конц. HClO_4 , нагревают при 120—150° С до полного растворения, выпаривают досуха, вводят HNO_3 (1 : 99) и нагревают до полного растворения солей. По охлаждении разбавляют до 50 мл раствором HNO_3 (1 : 99) и экстрагируют хлороформным раствором дитизона (10 мг/л). При этом серебро, медь и ртуть переходят в органический слой, а свинец остается в водном растворе. Органический слой отделяют и реэкстрагируют серебру 3 мл 5%-ного раствора NaCl в 0,015 М HCl , причем медь и ртуть остаются в органическом слое. Реэкстракт промывают 2 раза 5 мл хлороформа, устанавливают раствором CH_3COONa (1,6 г/л) рН 4,6, разбавляют водой до 30 мл, экстрагируют 10 мл хлороформного раствора дитизона и спектрофотометрируют при 610 нм. При определении серебра в галенито-

вых рудах, содержащих 0,03—0,4% серебра, относительная ошибка составляет 3%.

Другой метод заключается в осаждении хлорида серебра и его последующем взвешивании [9, 481]. Пробу разлагают соляной и азотной кислотами, отделяют серебро от кремнекислоты растворением в растворе аммиака и вновь осаждают AgCl и взвешивают осадок. Известен метод амперометрического определения серебра титрованием раствором иодида калия с вращающимся платиновым микроэлектродом [355, 357]. Серебро в рудах и продуктах обогащения можно определять [214] дитизионом, маскируя Vl , Cu и Pb комплексом III. Метод определения серебра в минеральном сырье [218] заключается в выделении серебра с осадком дитизоната и фотометрировании ассоциата фенантролинатного комплекса серебра с бромпирогаллоловым красным.

Пробу разлагают смесью азотной, серной и фтористоводородной кислот, осаждают гидроокиси металлов раствором гидроокиси аммония, фильтрат подкисляют серной кислотой и осаждают серебро ацетоновым раствором дитизона. Осадок отфильтровывают, разрушают нагреванием с концентрированной H_2SO_4 и пергидролем. Влажный остаток разбавляют водой, прибавляют 1 мл 4%-ного раствора комплексона III, 1 мл 0,02%-ного раствора 1,10-фенантролина, устанавливают рН 6,5—7 растворами NH_3 или CH_3COOH (по рН-метру). Затем вводят 2 мл 0,005%-ного раствора бромпирогаллолового красного, разбавляют до 25 мл и через 5—10 мин. измеряют оптическую плотность при 635 нм или на ФЭК-Н-57 со светофильтром № 7 (610 нм).

Описан аналогичный метод фотометрического определения серебра по реакции образования соединения бромидного комплекса серебра с бутилпроламином С [309, 345а, 392].

2—0,2 г пробы, при содержании серебра от 0,5 до 60 г/т соответственно, растворяют в смеси 10—15 мл HF и 5 мл HNO_3 , прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают раствор до паров SO_3 . После этого прибавляют 5 мл воды и снова выпаривают до выделения белых паров. Остаток обрабатывают 25—30 мл 0,5 N H_2SO_4 , осадок отфильтровывают. Фильтрат разбавляют до 50 мл 0,5 N H_2SO_4 и экстрагируют серебро 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона в бензоле 1 мин. Затем серебро реэкстрагируют 4,5 мл 1,1 N H_2SO_4 и 0,5 мл 2 N раствора бромид калия, взбалтывая в течение 1 мин. К водной фазе последовательно прибавляют 0,5 мл 0,1%-ного раствора бутилпроламины С, 5 мл 15 N H_2SO_4 и экстрагируют 30 сек. 5 мл бензола.

После разделения фаз бензольный слой флуорометрируют, применяя светофильтры с границей скрещения 580 нм. Ошибка определения 10^{-5} % серебра составляет <18%.

При анализе руд, для разложения которых необходимо сплавление [1641], рекомендован фотометрический метод с *n*-диметиламинобензильденроданином.

Пробу прокалывают до темно-красного каления, после охлаждения сплавляют с KHSO_4 , плав выщелачивают водой, к аликвотной части раствора

прибавляют раствор комплексона III, подщелачивают раствором аммиака, добавляют этанольный раствор *n*-диметиламинобензилиденроданина, устанавливают рН 6—7 и отфильтровывают осадок. Осадок растворяют в 40 мл этанола. К полученному раствору добавляют 10 мл 0,5%-ного раствора KCN в 0,001 М NaOH, разбавляют до 50 мл и измеряют оптическую плотность при 460 нм.

Желто-коричневое соединение меди с тетраэтилтиурамидисульфидом (купраль) при взаимодействии с ионами серебра постепенно обесцвечивается, так как соответствующее соединение серебра более устойчиво. На этом принципе основан метод определения серебра в рудах [1015, 1210, 1313].

К 0,2—2 г руды прибавляют 15 мл смеси фтористоводородной, хлорной и азотной кислот, нагревают до появления паров HClO₄, прибавляют еще 7—10 мл смеси и снова упаривают. Остаток после охлаждения растворяют в горячей воде, раствор охлаждают и фильтруют через бумажный фильтр. Аликвотную порцию фильтрата (содержащую 10—50 мкг серебра) вносят в делительную воронку, прибавляют 15 мл бензольного раствора купраля (10 мкг в 1,5 л), разбавляют водой до 60—80 мл и встряхивают. Бензольный слой промывают водой, разбавляют спиртом до 25 мл и фотометрируют при 430 нм.

При анализе минералов и горных пород применяются аналогичные методы. Косвенный метод определения серебра в минералах, почвах и рудах заключается [615] в осаждении серебра в виде комплекса с *n*-диэтиламинобензилиденроданином, обработке комплекса раствором роданида калия и фотометрировании раствора выделившегося реагента в четыреххлористом углероде при 450 нм. Серебро в минералах можно определить по реакции с бриллиантовым зеленым [235] после отделения от других элементов соосаждением с элементарным теллуром.

Пробу разлагают смесью соляной и азотной кислот, выпаривают несколько раз досуха, отфильтровывают от нерастворимого остатка, прибавляют раствор теллура и раствор хлористого олова. Элементарный теллур захватывает при осаждении серебро и золото. Осадок растворяют в азотной кислоте, чем достигается отделение от золота. Фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в растворе KCN и NaOH, вводят 10 мл бензола, 2,5 мл 0,2%-ного раствора бриллиантового зеленого и измеряют оптическую плотность бензольного экстракта с красным светофильтром на ФЭК-М.

Описаны и методы с применением дитизона [614, 1475]. Определение серебра в свинцовых, медных и золотых концентратах также можно выполнить дитизиновым методом [37]. Пробу разлагают азотной кислотой и выпаривают досуха с серной или хлорной кислотами. Остаток растворяют в разбавленной серной кислоте, аликвотную часть раствора взбалтывают с бензольным раствором дитизона; экстракты промывают раствором аммиака и фотометрируют при 435 нм.

Известны пробирные методы определения серебра в бедных рудах и продуктах цветной металлургии [57, 113, 177]; заключительное определение серебра производится фотометрическим методом с кристаллическим фиолетовым [177], весовым методом — в виде AgCl или в виде металлического серебра после восстановления солянокислым гидразином [57].

Каталитическая реакция окисления ионов марганца(II) до перманганат-ионов рекомендована для определения серебра в полевых условиях в геологических материалах [1261, 1262]. Метод основан на предварительном отделении серебра от основы анализируемого материала экстракцией бензольным раствором триизооктилфосфата, реэкстракции его разбавленным раствором соляной кислоты и последующем определении кинетическим методом. Ниже приведена методика анализа [1262].

К 1 г тонкорастертой пробы прибавляют 5 мл конц. HNO_3 , кипятят 30 мин., разбавляют раствор до 10 мл водой, нагревают до кипения и охлаждают. К полученному раствору прибавляют 5 мл 30%-ного раствора триизооктилфосфата в бензоле и встряхивают 1 мин. После разделения фаз органический слой отделяют и реэкстрагируют серебро 1 мин. с 30 мл 0,3 N HCl . В 5 мл раствора реэкстракта вносят ~1 г персульфата калия и нагревают 10 мин. при 98—100° С. К охлажденному раствору прибавляют 1 мл H_3PO_4 (1 : 1), 1 мл 0,1%-ного раствора сульфата марганца, 5 мл воды, 5—6 г персульфата калия и нагревают смесь 10 мин. на кипящей водяной бане; после этого раствор быстро охлаждают в бане со льдом и выдерживают в ней, пока раствор не станет прозрачным. Сравнивают окраску полученного раствора с окраской серии стандартных растворов. Для ее приготовления к раствору, содержащему 10 мкг серебра, прибавляют 5 мл раствора HNO_3 (1 : 1), экстрагируют и реэкстрагируют, как описано выше. Из полученного раствора отбирают аликвотные части, содержащие 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 и 0,8 мкг/мл серебра, в пробирки с 5 мл 0,3 N HCl . Последующую обработку каждой из аликвотных частей проводят, как указано выше.

Определению серебра мешает лишь палладий, который также экстрагируется триизооктилфосфатом и катализирует реакцию окисления ионов марганца(II). Метод позволяет проводить 80 определений серебра в день.

Описаны рентгенофлуоресцентные методы определения серебра в свинцовом блеске и других рудах [379, 1483]. Характеристика спектральных, радиоактивационных и атомно-абсорбционных методов определения серебра в рудах и минералах приведена в приложениях I — III к настоящей главе.

ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ

Для определения серебра в этих материалах описано много физических методов. Краткая характеристика спектральных, атомно-абсорбционных и радиоактивационных методов определения приведена в приложениях I — III к настоящей главе. Описано

спектральное определение серебра в чистых веществах [361]. Известны и химические методы определения серебра в Cu, Au, Zn, Ga, In, Tl, Zr, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Te, Co, Pd, U. В этих объектах серебро содержится в очень небольших количествах, поэтому на первом месте стоит экстракционно-фотометрический метод определения серебра посредством дитизона. Известны, однако распространены меньше, титриметрические методы определения — потенциметрические или амперометрические, а также полярографические и некоторые другие.

Определение серебра в меди. Медь высокой чистоты анализируют следующим образом [533].

1 г образца растворяют в 5 мл конц. HNO_3 , раствор разбавляют до 10 мл, прибавляют 5 мл 1%-ного раствора Ti_2SO_4 и 5 мл 0,5%-ного раствора KBr . Выделившийся осадок центрифугируют, растворяют в 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и упаривают до 2—3 мл. По охлаждении остаток разбавляют 10 мл воды, добавляют 5 мл 5%-ного раствора комплексона III, 5 мл 10% ного раствора CH_3COONa и устанавливают pH 5. Серебро экстрагируют 3 мл раствора дитизона в CCl_4 (4 мг дитизона в 100 мл). Экстракт промывают 10 мл 2 N H_2SO_4 и разрушают дитизонат серебра смесью 15 мл 2 N H_2SO_4 и 2 мл 0,1%-ного раствора Na_2SO_3 . Водный раствор отделяют и обесцвечивают добавлением 1 мл 5%-ного раствора Na_2SO_3 . Определение заканчивают экстракционным титрованием дитизином в присутствии комплексона III или спектрофотометрически. Чувствительность определения составляет $7 \cdot 10^{-6}\%$.

Маскирование посторонних элементов комплексонами III применяют и в других методиках [757, 1225], пригодных не только для определения серебра в Cu, но также в Pb, Tl, Bi, Co, Zn, Ni, Cd. В зависимости от характера основы необходимо применять различное количество комплексона III. Из таких растворов экстрагируют серебро раствором дитизона в CCl_4 , промывают органическую фазу раствором гидроокиси аммония и фотометрируют экстракт.

Для отделения меди от серебра перед его определением посредством дитизона можно применять также ионообменные методы; так, серебро можно полностью отделить от меди на анионите в среде соляной кислоты [254, 518]. В одном из ионообменных методов серебро избирательно поглощают в виде аммиачного комплекса на силикагеле из раствора, содержащего комплексон III; последний маскирует медь, а также Hg, Cd, Zn, Ni, Bi и Fe [1610]. Для удаления этих элементов колонку промывают раствором комплексона III, затем десорбируют серебро раствором уксусной кислоты и находят его содержание фотометрически в виде комплекса с 1,10-фенантролином, измеряя оптическую плотность при 440 нм.

Другие методы определения см. в работах [566, 825].

При анализе меди и медных сплавов серебро определяют [806] после растворения пробы в азотной кислоте или в смеси азотной,

фтористоводородной и винной кислот потенциометрическим титрованием раствором иодистого калия в аммиачной среде при pH 9 с серебряным электродом и насыщенным каломельным электродом. Титрование иодидом калия возможно также с амперометрической фиксацией точки эквивалентности по анодному току окисления избыточных ионов иода [251, 301, 356, 359]. Применяется и обычный метод Фольгарда: для определения серебра в посеребренных медных нитях поступают следующим образом [700].

1 г пробы растворяют в небольшом избытке конц. HNO_3 , раствор нагревают для удаления окислов азота, разбавляют водой до 50—100 мл, прибавляют раствор NH_3 до pH 8—8,4, причем серебро переходит в раствор в виде $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$, а осадок содержит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, фильтрат подкисляют конц. HNO_3 и титруют 0,1 N раствором KSCN .

Рентгенофлуоресцентный метод описан в работе [435].

Определение серебра в золоте. Спектрофотометрический дитизионовый метод можно использовать [253, 1224] после растворения пробы в царской водке и удаления золота из этого раствора экстракцией этилацетатом. Потенциометрическое титрование раствором KJ применено [1101] для определения серебра и других примесей в золоте по следующей методике.

Образец золота растворяют в смеси азотной и соляной кислот и отделяют примеси олова для его последующего определения отгонкой в виде SnCl_4 ; для этого раствор выпаривают несколько раз с соляной кислотой. Остаток после отгонки упаривают досуха с 60 мл 5%-ного раствора NaCl , соли растворяют в 20 мл воды и снова выпаривают. Остаток растворяют в воде и отфильтровывают AgCl и BiOCl . Осадок промывают водой и 20 мл 0,6%-ного раствора NaCl , обрабатывают двумя порциями 25%-ного раствора NH_3 по 15 мл и титруют фильтрат раствором KJ с серебряным электродом и потенциометрической индикацией конца титрования. Этот метод позволяет определять до 0,001% серебра в золоте.

Определение серебра в золоте посредством купраля см. [508].

Полярграфическое определение серебра в золоте [1150] основано на предварительном восстановлении золота посредством HJ .

0,1—0,3 г образца растворяют в минимальном количестве царской водки, прибавляют 2 мл 47%-ной HJ и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 2 мл 47%-ной HJ и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 2 мл 47%-ной HJ , раствор разбавляют до 10 мл, переносят в электролизер, удаляют кислород и полярографируют от 0 до —0,3 в относительно ртутного анода.

Описан метод полярографирования серебра на фоне NH_3 при его определении в золоте и ваннах золочения [1066].

Определение серебра в цинке. Применяется двойная экстракция дитизоном и восстановление следов золота мочевиной [179, 868].

25 г пробы растворяют в 200 мл HNO_3 (1 : 1), раствор кипятят для удаления окислов азота, упаривают до 80—90 мл и разбавляют до 100 мл. Аликвотную часть раствора (5—20 мл) нейтрализуют аммиаком, подкисляют HNO_3 (1 : 1) до конечной кислотности 0,5 N, прибавляют 0,5 г мочевины и нагревают до кипения для разрушения окислов азота и восстановления золота. По охлаждении экстрагируют серебро 0,002%-ным раствором дитизона в CCl_4 порциями по 2 мл до тех пор, пока промытая 0,5 N HNO_3 порция экстракта не будет зеленой. Экстракты объединяют, выпаривают досуха, остаток обрабатывают несколькими каплями смеси H_2SO_4 и HNO_3 , растворяют в 40 мл 0,5 N HNO_3 в присутствии 0,5 г мочевины, раствор нагревают до кипения, охлаждают, экстрагируют серебро 0,001%-ным раствором дитизона в CCl_4 порциями по 1 мл до тех пор, пока дитизон не перестанет менять окраску, и рассчитывают содержание серебра по израсходованному количеству дитизона. Титр раствора дитизона устанавливают по стандартному раствору AgNO_3 .

Определение серебра в кадмии [50]. Для полярографического определения используют графитовый электрод, пропитанный эпоксидной смолой и полиэтиленполиамином, и ртуть-сульфатный электрод.

Растворяют 2 г кадмии в 15 мл HNO_3 (1 : 1) при нагревании, раствор упаривают, разбавляют водой до 15 мл, помещают в электролизер и удаляют кислород инертным газом. Соединительный сосуд и электролитический мостик заполняют 1 M HNO_3 . Проводят электролиз перемешиваемого раствора в течение 15 мин. при потенциале $-0,5$ в. Прекращают перемешивание и регистрируют анодную поляризационную кривую. Концентрацию серебра находят методом добавок. При определении $2 \cdot 10^{-5}\%$ серебра коэффициент вариации составляет 18—20%.

Определение серебра в галлии. Основную массу галлия отделяют [224] экстракцией бутилацетатом из солянокислого раствора, после чего определяют серебро посредством дитизона.

5 г образца растворяют в 20 мл 11 M HCl и 15 мл конц. HNO_3 , раствор выпаривают до густой сиропообразной массы, прибавляют к ней 45 мл 8,5 M HCl и нагревают до растворения GaCl_3 . По охлаждении галлий трижды экстрагируют 50 мл бутилацетата. После этого серебро определяют спектрофотометрическим титрованием дитизоном.

Определение серебра в индии. Дитизонат серебра экстрагируют бензолом и фотометрируют при 470 нм. Экстракт предварительно последовательно промывают серной кислотой для удаления индия, аммиачным раствором комплексона III для удаления меди, кадмия и висмута и раствором NaOH для удаления избытка дитизона [283].

Образец (1—2 г) растворяют в 10—20 мл HNO_3 (1 : 1), прибавляют 5—10 мл конц. H_2SO_4 и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 30 мл H_2O , прибавляют раствор NH_3 до pH 1—1,5, вводят 10 мл раствора дитизона в бензоле (3—5 мг дитизона в 100 мл бензола) и перемешивают 3 мин.

Органическую фазу промывают 10 мл воды, подкисленной разбавленной H_2SO_4 , до pH 2, затем 30 мл аммиачного раствора комплексона III (смесь 100 мл 0,15 N раствора NH_3 и 10 мл 10%-ного раствора комплексона III) и, наконец, 30 мл 0,5 N NaOH. Промытый экстракт фотометрируют. Метод позволяет определить $4 \cdot 10^{-4}\%$ серебра.

В другом дитизонатном методе индий отделяют экстракцией эфиром из бромидного раствора [239].

Определение серебра в таллии [239] основано на концентрировании примесей путем отделения таллия экстракцией эфиром из 6 N HCl, упаривании раствора, содержащего серебро и другие примеси, на чистом угольном порошке и спектральном окончании анализа. Чувствительность $2 \cdot 10^{-5}\%$ серебра.

Определение серебра в цирконии [458] основано на экстракционном титровании раствором дитизона.

Определение серебра в кремнии после удаления последнего в виде SiF_4 см. [267].

Определение серебра в германии [96]. Метод основан на отгонке GeCl_4 и осциллополярграфическом определении серебра.

1 г образца помещают в дистилляционный аппарат, прибавляют соляную кислоту и производят дистилляцию. Остаток нейтрализуют аммиаком и выпаривают 4—5 раз с водой, затем упаривают до 0,3 мл, прибавляют 0,1 N KSCN до объема 0,4 мл и переводят в электролизер с градуировкой на 1 мл, разбавляют раствором KSCN до 1 мл, пропускают водород и производят электролиз, постепенно увеличивая амплитудное значение пилообразного напряжения до 1,8 в. Осциллографические кривые регистрируют за несколько секунд до отрыва капли. Чувствительность определения серебра составляет $n \cdot 10^{-6}\%$, ошибка $\sim 10\%$.

Определение серебра в олове. Серебро и другие микрокомпоненты соосаждают в виде гидроокисей или сульфидов вместе с гидроокисью лантана, причем олово переходит в раствор в виде станната [1184]. Осадок растворяют и определяют серебро дитизонатным методом.

Известен и полярграфический метод с предварительным концентрированием на графитовом электроде; серебро определяют по анодному току [50].

Определение серебра в свинце. Свинец высокой чистоты анализируют на содержание серебра следующим образом [1019].

10 г пробы растворяют в 50 мл HNO_3 (1 : 3), раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 30 мл воды, устанавливают pH 2,0, экстрагируют серебро вместе с висмутом и медью 3 раза порциями по 4 мл 0,005%-ным раствором дитизона в CCl_4 . Экстракт промывают 3 раза 0,003 N HNO_3 и экстрагируют висмут 1 N H_2SO_4 . Органическую фазу встряхивают с 10 мл 1 N HCl, к водному раствору добавляют разбавленный раствор NH_3 до pH 3, пять капель 10%-ного раствора комплексона III, 2 мл буферного раствора с pH 5 (смесь 47 мл ледяной уксусной кислоты со 103 мл 9%-ного раствора NH_3 и 100 мл воды) и экстрагируют серебро 4 мл раствора дитизона

в CCl_4 . Избыток дитизона отмывают из экстракта водой, к которой прибавлено немного раствора NH_3 , и фотометрируют при 460 н.м.

Известны и другие варианты определения серебра в свинце с применением дитизона [230, 1016, 1028]. Титриметрический метод состоит в титровании серебра раствором иодида калия в присутствии индикатора бромкрезолового синего [1179].

1 г пробы растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают досуха, растворяют остаток в воде, прибавляют 2,5 мл 30%-ного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 2—3 капли 0,1%-ного раствора индикатора и титруют 0,02 N раствором KJ до перехода окраски в пурпурную или в серовато-пурпурную. Метод применим для соотношений серебро : свинец до 1 : 14 000. Предел чувствительности равен 10^{-4} г серебра.

Известен метод, при котором экстрагируют сахаринатный комплекс серебра с три- n -бутиламмонием [1666] и заканчивают определение нефелометрически в виде Ag_2S .

Анализируемый раствор, содержащий 100 г свинца, разбавляют водой до 1 л, добавляют кристаллический ацетат аммония или насыщенный раствор этой соли до pH 4,5—5,0, вводят 1 мг раствора сахарината три- n -бутиламмония (175 мл ацетата три- n -бутиламмония смешивают с 25 г сахараина, растворенного в минимальном количестве воды, и выделившуюся сиропообразную жидкость разбавляют до 100 мл метиленхлоридом). Экстрагируют 2 раза по 2—3 мл метиленхлорида. Водную фазу промывают 2 раза по 2 мл метиленхлорида и присоединяют к основному экстракту, который затем промывают 10—15 мл воды. После отделения водной фазы ее промывают 0,5 мл раствора метиленхлорида, содержащего 1—2 капли сахарината три- n -бутиламмония. Органический слой отделяют и присоединяют к основному экстракту, прибавляют для стабилизации окраски 3—4 мл 4%-ного эфирного раствора коллодия и разбавляют метанолом до 25 мл . Полученный раствор делят на две части; в одну из них в течение 2—3 мин. пропускают сероводород, измеряют оптическую плотность при 320—350 н.м. , применяя вторую часть раствора в качестве раствора сравнения.

Метод позволяет определить серебро в металлическом свинце при содержании мышьяка $\geq 1,1\%$. Присутствие висмута, меди(II), железа(III), кобальта и никеля определению не мешает. При определении 125—300 мкг серебра в 100 г свинца ошибка составляет $\leq 2,5\%$.

При определении серебра методом инверсионной полярографии поступают следующим образом.

Пробу растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают досуха, осадок растворяют в 15—20 мл 0,05 M KSCN , удаляют кислород током аргона и проводят предварительное концентрирование на графитовом электроде, пропитанном эпоксидной смолой с полиэтиленамином при $-0,4$ в по отношению к нас. к. э. в течение 5—10 мин. Через 30 сек. после прекращения электролиза регистрируют анодную полярограмму, измеряя максимум при $-0,05$ в. Чувствительность равна $2 \cdot 10^{-6}\%$ серебра [51, 240, 1576].

Косвенный метод [758] основан на осаждении AgCl и измерении анодной волны избытка ионов хлора в растворе. Определение посредством роданинового реактива см. [345а].

Известен диэтилдитиокарбаминатный метод определения серебра в черномом свинце [178].

5 г образца растворяют в HNO_3 (1 : 3), раствор упаривают до 5—10 мл охлаждают, нейтрализуют по метилоранжу 50%-ным раствором уксусно-кислого натрия, переносят в делительную воронку и разбавляют ацетатным буферным раствором с рН 4 до 40 мл. Встряхивают 2 мин. с 20 мл раствора диэтилдитиокарбамината меди в CCl_4 . Органический слой сливают в сухую колбу емкостью 50—100 мл и через 20—30 мин. измеряют оптическую плотность на ФЭК-Н-57 при 453 нм (светофильтр № 3) относительно растворителя.

Каталитический метод [1102] основан на способности ионов серебра ускорять реакцию окисления марганца(II) персульфатом аммония до перманганата. Свинец предварительно осаждают в виде PbSO_4 . Метод позволяет определить $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ серебра с ошибкой $\sim 10\%$. Определению мешают галогенид-ионы и другие ионы, реагирующие с персульфатом (ванадий, хром).

Определение серебра в мышьяке и арсениде галлия [462]. Полярнографическое определение с графитовым электродом и насыщенный каломельным электродом проводится так.

0,10—0,15 г мышьяка или арсенида галлия растворяют в смеси 2 мл конц. HNO_3 и 4 мл конц. HBr , раствор выпаривают несколько раз на водяной бане почти досуха, приливая каждый раз по 5 мл HBr . Остаток после отгонки мышьяка обрабатывают раствором фона (0,01 М по аммиаку и 0,0001 М по нитрату аммония), добавляют 0,1 М раствор NH_3 до рН 9, доводят до 10 мл раствором фона, переносят в электролизер и удаляют кислород током азота. Затем подвергают электрод анодной поляризации в течение 3 мин. при потенциале $+0,5$ в и регистрируют дифференциальную анодную кривую. При определении $2 \cdot 10^{-7}\%$ серебра коэффициент вариации составляет 15%.

Определение серебра в сурьме. При определении используют дитизон [534].

Образец растворяют в горячей конц. H_2SO_4 , избыток кислоты выпаривают и остаток растворяют в растворе винной кислоты. Из раствора, 2—2,5 N по H_2SO_4 , экстрагируют серебро вместе с ртутью раствором дитизона в CCl_4 , для отделения меди промывают органическую фазу аммиачным раствором ЭДТА. Из экстракта извлекают серебро и ртуть солянокислым раствором KMnO_4 , маскируют серебро хлорид-ионами и извлекают дитизоном ртуть. Из водного раствора экстрагируют серебро в виде диэтилдитиокарбамината с помощью CCl_4 , затем реактригируют его 1 N H_2SO_4 , вновь экстрагируют раствором дитизона в CCl_4 и экстракт спектрофотометрируют при 462 нм.

Известны и другие варианты с маскированием сурьмы и мешающих примесей раствором комплексона III или отделением сурь-

мы и мешающих элементов хроматографированием раствора, 8 *N* по HCl , на анионите ТМ или АН-1 [109].

Определение серебра в висмуте. Дитизонатный метод определения $1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-5}\%$ серебра основан на «соэкстракции» серебра с ртутью дитизоном из азотнокислого раствора висмута, частично связанного в комплекс с винной кислотой, и последующем разделении серебра и ртути обработкой дитизонатов роданидом аммония и титрованием серебра раствором дитизона в CCl_4 [348]. Можно также замаскировать висмут комплексом III: определение 1—40 *мкг* серебра возможно в присутствии 100 000-кратных количеств меди, висмута и свинца [226].

При вольтамперометрическом определении [1575] навеску висмута растворяют в HNO_3 (1 : 1), нейтрализуют аммиаком до выделения осадка и разбавляют до определенного объема раствором, 0,2 *M* по тартрату аммония, 1 *M* по NH_4NO_3 и 1 *M* по NH_3 . В аликвотной части раствора, содержащей 0,2—0,3 *г* висмута, проводят накопление при 0,2—0,5 *в* (нас. к. э.) в течение 3—10 мин. и определяют высоту пика анодного растворения при —0,5 *в*. Накопление проводят на графитовом электроде, импрегнированном парафином.

В гравиметрическом методе [1280] серебро осаждают 1,2,3-бензотриазолом. 15 *г* пробы растворяют в азотной кислоте, прибавляют 30 *г* комплекса III, раствор охлаждают, добавляют 30 *мл* конц. раствора NH_3 и фильтруют. Слабощелочной фильтрат разбавляют до 300 *мл*, прибавляют 10 *мл* раствора 1,2,3-бензотриазола (2,5 *г* реактива растворяют в 30 *мл* конц. раствора NH_3 и разбавляют до 100 *мл*) и нагревают 30 мин. при 80° С. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают горячей водой, сушат при 100° С и взвешивают.

Определение серебра в мышьяке осциллополярнографическим методом см. в работе [463].

Определение серебра в теллуре. Фотометрический метод определения серебра в виде ионного ассоциата фенантролина серебра с пирогаллоловым красным заключается в следующем [796].

0,5 *г* пробы растворяют в 50 *мл* HNO_3 , раствор нейтрализуют 5%-ным раствором NaOH до рН 2 и экстрагируют серебро 10⁻⁴%-ным раствором дитизона в CCl_4 до прекращения изменения окраски дитизона. Затем реэкстрагируют серебро 1 *M* HCl нейтрализуют 0,5 *M* NaOH и разбавляют до 250 *мл*. К 25 *мл* этого раствора добавляют по 1 *мл* $1 \cdot 10^{-5}$ *M* раствора комплекса III, $1 \cdot 10^{-4}$ *M* раствора 1,10-фенантролина и 20%-ного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 2 *мл* $1 \cdot 10^{-4}$ *M* раствора пирогаллолового красного, содержащего 1% NH_4NO_3 , разбавляют до 50 *мл* и через 30 мин. измеряют оптическую плотность ионного ассоциата при 595 *нм*. Чувствительность равна $4,6 \cdot 10^{-3}\%$ серебра.

Описан дитизонатный метод определения [1651].

Определение серебра в палладии. Палладий предварительно отделяют экстракцией метилизобутилкетонем в виде роданида или хлороформом в виде диметилглиоксимата [131] и определяют серебро дитизоном. После отделения палладия экстрагируют

серебро из солянокислого раствора бензолным раствором дитизона, экстрагируют раствором NaCl , подкисленным HCl , вновь экстрагируют дитизонат серебра бензолом, избыток дитизона удаляют промыванием раствором NaOH и измеряют оптическую плотность органической фазы при 740 *нм*.

Амперометрическое титрование серебра в присутствии палладия может быть проведено в растворе с pH 4—5, созданном прибавлением аммиака; при этом палладий связывается в прочный аммиачный комплекс, в то время, как серебро титруется раствором KJ ; точку эквивалентности фиксируют по анодному току окисления ионов иода [359].

Определение серебра в уране. Серебро предварительно концентрируют соосаждением с TlJ , осадок растворяют в смеси H_2SO_4 и H_2O_2 , раствор выпаривают досуха и затем определяют серебро кулонометрическим методом [132].

СПЛАВЫ

Чаще всего приходится анализировать сплавы серебра с медью, золотом, палладием, платиной и другими благородными металлами. Содержание серебра в этих сплавах выше, чем в рассмотренных выше чистых металлах, поэтому здесь преобладают титриметрические методы определения.

Определение серебра в медных сплавах рекомендуется [1176] проводить потенциометрическим методом, при котором устанавливают нулевую точку прибора по двум стандартным растворам, содержащим одинаковое количество серебра (0,05 *мг/мл*). Затем заменяют один стандартный раствор анализируемым и в зависимости от содержания серебра либо разбавляют анализируемый раствор 10 *М* H_2SO_4 , либо добавляют в него раствор Ag^+ до нулевого отсчета.

Пробу для анализа готовят следующим образом. 0,5 *г* сплава растворяют в HNO_3 , раствор выпаривают до 1 *мл*, разбавляют водой до 100 *мл*, нейтрализуют 1 *М* NaOH до pH 3—5 и разбавляют в мерной колбе до 500 *мл*. При содержании серебра до 25% этот раствор разбавляют перед определением 10 *М* H_2SO_4 в 2,5 раза, при меньших количествах — в 10 раз, и далее поступают, как указано выше. Метод дает хорошие результаты при анализе сплавов с различным соотношением компонентов.

Можно радиометрически титровать серебро с меченым ^{110}Ag в сильноазотнокислом растворе посредством 0,005 или 0,1 *Н* HCl [319].

20 *г* сплава растворяют в конц. HNO_3 и отфильтровывают нерастворимый остаток. Отбирают аликвотную часть раствора, прибавляют известное количество радиоактивного ^{110}Ag , которое затем учитывают при расчете количества серебра в навеске, и титруют. Медь, свинец, висмут, мышьяк и селен не мешают.

Известен метод амперометрического титрования серебра в медных сплавах раствором иодистого калия с двумя поляризованными графитовыми электродами [275]; 2000-кратный избыток меди не мешает, влияние свинца устраняют прибавлением сульфата калия.

Для определения серебра в монетном металле [528a] использована реакция вытеснения никеля из цианидного комплекса $K_2[Ni(CN)_4]$ серебром; вытесненный никель титруют затем раствором комплексона III. Методика предусматривает последовательное титрование меди и серебра и сводится к следующему.

4—5 мг металла растворяют в 1 мл конц. HNO_3 и 5 мл воды, раствор выпаривают почти досуха, остаток растворяют в 10 мл воды и раствор разбавляют до 25 мл. К 5 мл этого раствора прибавляют по каплям буферный раствор (13,5 г NH_4Cl и 88 мл конц. раствора NH_3 разбавляют водой до 250 мл) до растворения образующегося осадка, разбавляют до концентрации 0,01—0,1 М по NH_3 и добавляют 0,2—0,4 мг мурексида, смешанного с $NaCl$ в соотношении 1 : 400. Желтый раствор титруют стандартным раствором комплексона III (3,722 г/л дигидрата) до устойчивой пурпурно-красной окраски; при этом титруется медь. К раствору после титрования меди прибавляют 4 мг $K_2[Ni(CN)_4]$, пожелтевший раствор снова титруют тем же раствором комплексона III до перехода окраски в пурпурно-красную. Ошибка определения составляет 1%, продолжительность 30 мин.

Для определения серебра в бронзах предложен [1083] полярографический метод, в котором полярографируют висмут, вытесненный ионами серебра из раствора диэтилдитиокарбамината висмута в CCl_4 ; мешающее влияние меди (при анализе галенита) устраняют цианидом калия.

1 г бронзы растворяют в 10 мл HNO_3 (1 : 1), осаждают серебро в виде $AgCl$, промытый осадок растворяют в 10 мл раствора NH_3 (1 : 1), промывают фильтр 25 мл аммиачного буферного раствора, прибавляют 0,5 г NH_4Cl и 10 мл 0,1 М раствора комплексона III, затем разбавляют водой до 100 мл, встряхивают с 50 мл 5%-ного раствора диэтилдитиокарбамината висмута в CCl_4 , водный слой кипятят 1 мин., разбавляют водой до 100 мл и полярографируют от -0,2 до -1,0 в относительно насыщенного каломельного электрода.

Аналогичная методика применима и для определения серебра в галените.

Для определения серебра в сплавах с золотом применим [691] весовой метод, при котором серебро осаждают в виде $AgCl$ и взвешивают осадок. При химическом анализе золотин серебро восстанавливают до металла гидросиламином и взвешивают в виде металла; остатки серебра выделяют электролизом цианистого раствора [424]. Известен и пробирный метод определения серебра в сплавах с золотом [299].

Для определения серебра в сплавах с алюминием использован [1034] метод дифракции рентгеновских лучей.

В монокристаллах сульфида кадмия рекомендуется определять серебро колориметрированием в виде дитизоната или каталитическим методом по окислению марганца(II) до перманганата [244].

Кулонометрическое определение серебра в трехкомпонентных сплавах серебро — кадмий — индий [637] рекомендуется проводить при контролируемом потенциале.

Образец растворяют в азотной кислоте, аликвотную часть раствора помещают в электролизер, содержащий 40 мл 1 М HClO_4 , и проводят последовательное электроосаждение серебра и кадмия при 0 и $-0,63$ в относительно насыщенного каломельного электрода. Метод проверен на сплаве, содержащем 80% Ag, 15% In и 5% Cd.

Тугоплавкие серебряно-циркониевые сплавы анализируют следующим образом [1220].

Сплав растворяют в смеси HF и HNO_3 , раствор выпаривают с H_2SO_4 , остаток растворяют в воде. В аликвотной части полученного раствора определяют серебро титрованием стандартным раствором NH_4SCN в присутствии HNO_3 и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Описан рентгенофлуоресцентный метод [1112] определения серебра в тугоплавких металлах, сплавах, в порошкообразном титане, в карбидах и других соединениях.

Метод анализа палладиево-серебряных сплавов основан на различной устойчивости аммиачных комплексов этих металлов [1456]: при добавлении раствора KJ (при pH 4—5) сначала выпадает осадок AgJ , и только после этого — PdJ_2 .

К аликвотной части анализируемого раствора добавляют раствор аммиака до щелочной реакции, затем кипятят для удаления избытка аммиака, добавляют уксусную кислоту до pH 4—5 и титруют 0,05—0,1 N раствором иодида калия до изменения цвета осадка от бледно-желтого до коричнево-серого.

Палладиевые сплавы анализируют также кулонометрическим методом [376] при контролируемом потенциале: серебро выделяется при $-0,15$ в (нас. к. э.) из раствора, 0,1 М по NH_4Cl и 0,1 М по NH_3 .

При анализе серебряных и свинцовых сплавов [13а], содержащих платиновые металлы, серебро восстанавливают глюкозой до металла, растворяют его в азотной кислоте и титруют потенциометрически раствором NaCl.

Образец растворяют в HNO_3 , раствор отфильтровывают и фильтрат сохраняют для последующего определения серебра (А). Остаток на фильтре промывают раствором NH_3 , прокалывают, растворяют в смеси HCl и HNO_3 и фильтруют. Нерастворившийся остаток промывают раствором NH_3 , а кислый фильтрат выпаривают досуха, нагревают с конц. HCl, разбавляют водой и фильтруют. Нерастворившийся остаток промывают раствором NH_3 . В фильтрате А осаждают серебро в виде AgCl и растворяют осадок в растворе NH_3 , затем прибавляют все три аммиачные промывки, полученные ранее,

прибавляют 0,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, нагревают до 70—80° С, вводят раствор глюкозы (3 мг глюкозы на 1 мг серебра) и нагревают до просветления раствора. Осадок металлического серебра отфильтровывают, промывают 2,5%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до отрицательной реакции на ионы хлора и растворяют в азотной кислоте. В этом растворе титруют серебро раствором NaCl. Индикаторный электрод — амальгамированная серебряная проволока. Титруют при коротко и постоянно замкнутой цепи до нулевой разности потенциалов относительно стандартного электрода, состоящего из серебряной проволоки, погруженной в пасту из Ag_2CrO_4 на агар-агаровом геле; такой электрод имеет потенциал 320—330 в относительно нас. к. э.

Определение серебра в гальванических покрытиях [462] описано ниже.

Для определения серебра в покрытиях на молибдене 0,5 мг посеребренной проволоки растворяют в 5 мл конц. HNO_3 . Раствор выпаривают почти досуха, добавляют в качестве фона раствор, 0,01 М по аммиаку и 0,0001 М по NH_4NO_3 , переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, устанавливают рН 9 добавлением раствора аммиака и доводят до метки раствором фона. Переносят раствор в электролизер и удаляют кислород током азота. Электрод из графитовой пасты подвергают анодной поляризации в течение 5 мин. при потенциале +0,5 в по отношению к выносному ртуть-сульфатному электроду. Затем проводят электролиз перемешиваемого раствора в течение 10 мин. при потенциале —0,4 в. Прекращают перемешивание и регистрируют дифференциальную анодную кривую. Концентрацию серебра находят методом добавок.

Спектральные, атомно-абсорбционные и радиоактивационные методы определения серебра в сплавах см. в приложениях I — III к настоящей главе.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ВАННЫ И ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Для определения серебра в цианистых гальванических ваннах рекомендованы фотометрические [91], титриметрические [1108, 1178], полярографические [402, 1053] и амперометрические [112] методы.

Фотометрический метод основан на реакции обесцвечивания диэтилдитиокарбамината меди ионами серебра в ацетатном буферном растворе с рН 4 [91].

К анализируемому раствору, содержащему 10—50 мкг серебра, прибавляют конц. HNO_3 , упаривают до 2 мл, прибавляют 6—10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и снова упаривают до 0,5—1 мл. По охлаждению прибавляют 5—6 мл воды, одну каплю метилоранжа и нейтрализуют 50%-ным раствором CH_3COONa до перехода окраски в оранжевую. Раствор доводят до 20 мл буферным раствором с рН 4. Затем прибавляют 10 мл смеси (15 мл раствора диэтилдитиокарбамината меди и 185 мл толуола), встряхивают и через 20—30 мин. измеряют оптическую плотность экстракта на ФЭК-Н-57 со светофильтром № 3 относительно экстракта 20 мл буфера с 20 мл смеси. Для приготовления

раствора диэтилдитиокарбамината меди 40 мг CuSO_4 растворяют в 40 мл воды, прибавляют раствор NH_3 (1 : 3) до pH 9, вводят 4,5 мл 10%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и экстрагируют комплексе порциями по 20 мл толуола до обесцвечивания толуольного слоя. Объединенный экстракт промывают 2 раза водой и разбавляют толуолом до 500 мл.

Другой метод заключается [1108] в титровании никеля, вытесненного серебром из комплекса $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, раствором ЭДТА с мурексидом в качестве индикатора; цианид-ионы предварительно разрушают бромной водой. Существует ускоренный титриметрический метод определения серебра в щелочных цианидных гальванических ваннах [1178].

При полярографическом определении серебра определенный объем раствора цианистого электролита разбавляют водой так, чтобы концентрация серебра не превышала 10^{-3} моль/л, помещают в мерную колбу емкостью 25 мл 3—5 мл этого раствора, прибавляют 3—4 капли конц. HCl , 5 г KCl , 2 мл 2%-ного раствора желатина и разбавляют водой до метки. Раствор полярографируют с применением вращающегося платинового электрода [402].

Известны и другие варианты полярографических методик [1053]. Амперометрическое титрование серебра иодидом калия позволяет определять 0,02—0,03 мг серебра в 1 л цианистого производственного раствора [112].

Ускоренный метод определения серебра и некоторых других элементов в бесцианистых электролитах серебрения [468] заключается в следующем.

К 5 мл пробы прибавляют смесь конц. HCl и HNO_3 , раствор упаривают, разбавляют остаток водой и экстрагируют железо и сурьму из этого раствора раствором пиро-2-этилгексилфосфорной кислоты в гептане. К водной фазе прибавляют азотную кислоту, раствор железосамонийных квасцов и титруют серебро 0,1 N раствором NH_4SCN . При анализе сернокислых электролитов [372] серебро выделяют электролизом из раствора, содержащего 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 10 мг комплексона III, при 40—50° С и pH 3, напряжение 1,15 в с контролем потенциала. Через 25 мин. электроды промывают и взвешивают.

В препаратах для серебрения керамики серебро определяют весовым методом в виде комплексного соединения $\text{AgC}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_3$ [1334].

Для определения серебра в иодисто-серебряном электролите [24] комплекс AgJ_3^- разрушают тиосульфатом, растворяют выделившийся Ag_2S в азотной кислоте, осаждают серебро солью Рейнеке и взвешивают $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$. Содержание серебра в осадке можно также найти титрованием раствором KJO_3 .

Описаны рентгеноспектральные методы определения серебра в гальванических ваннах и в гальванических покрытиях [490, 589, 983]. Спектральные, атомно-абсорбционные и радиоактивационные методы определения серебра в этих материалах приведены в приложениях I — III к настоящей главе.

РЕАКТИВЫ, СОЛИ И ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ

Для концентрирования серебра при его определении в высоко-чистой гидроокиси калия [280] применен ионообменный метод.

100 мл 0,5 N КОН пропускают через 1 г катионита КУ-2 в Н-форме, промывают колонку 90 мл 0,3 N HNO₃ и десорбируют серебро 100 мл 2 N HNO₃.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение серебра в солях щелочных и щелочноземельных металлов см. в работах [52, 144, 1231]. Серебро в гипофосфите рекомендуется [60] определять методом пленочной полярографии с предварительным накоплением на графитовом электроде при $-0,2$ в (нас. к. э.) и последующей регистрацией дифференциальной полярограммы от 0 до 0,8 в; измеряют пик серебра при 0,42 в. Метод позволяет определить до $1 \cdot 10^{-5}$ % серебра после разрушения гипофосфита выпариванием с азотной кислотой.

Анализ тиомочевины и солей свинца на содержание серебра производится полярографическим методом после накопления на платиновом катоде [53]; регистрируют волну анодного окисления осадка. Минимальная определяемая концентрация серебра составляет $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Соизмеримые количества железа, ртути и меди не мешают. Для определения серебра в ZnS-фосфорах применяется [1085] спектрофотометрический *n*-диметиламинобензильденроданиновый метод. Серебро в нитрате и в окиси тория определяют фотометрированием *n*-диметиламинобензильденроданинового комплекса после предварительного отделения экстракцией раствором дитизона в CCl₄ [444, 978].

Метод определения серебра в особо чистых соединениях урана [1186] основан на избирательной экстракции дитизоната в присутствии маскирующих агентов.

К 10—15 мл раствора пробы, содержащего около 3 г урана, прибавляют 1 мл 2%-ного раствора комплексона III, устанавливают pH 3 и экстрагируют раствором дитизона в CCl₄. После промывания экстракта раствором NH₃ (1 : 300) его встряхивают с 1,5 мл 0,03 N HCl и 1,5 мл 20%-ного раствора NaCl для разрушения дитизоната, органический слой разбавляют CCl₄ до 25 мл и измеряют оптическую плотность свободного дитизона, выделившегося в количестве, эквивалентном содержанию серебра. Измерение при 485 нм дает возможность найти также содержание ртути в образце.

Амперометрическое титрование серебра в смазочных маслах раствором КJ см. [1309].

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Анализ протаргола и колларгола производится следующим образом [49].

0,4 г протаргола растворяют в 10—12 мл разбавленной HNO₃, добавляют немного воды и 1 мл раствора NH₄Fe(SO₄)₂ и титруют 0,1 N раствором

NH_4SCN до розового окрашивания; 0,2 г колларгола растворяют в 15—17 мл разбавленной HNO_3 , осадок белковых соединений отфильтровывают и промывают разбавленным раствором HNO_3 . В фильтрате титруют серебро раствором NH_4SCN .

Известны и фотометрические методы определения содержания серебра в этих препаратах, а также в аргироле и в таргезине [745]. Для анализа некоторых фармпрепаратов пригоден метод, основанный на осаждении серебра избытком *n*-додецилмеркаптана и амперометрическом титровании избытка реагента раствором AgNO_3 при потенциале $-0,23$ в с платиновым микроэлектродом [746] или метод потенциометрического титрования раствором соли V(II) [99]. Серебро в гомеопатических средствах определяют [613, 1383] дитизионовым методом, в биологических материалах — методом хроматографии на бумаге [1400]. Рентгенофлуоресцентный метод анализа фармацевтических препаратов описан в [1431].

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Для определения серебра в фиксажных растворах рекомендуются фотометрические методы с применением *n*-диметиламинобензилденроданина [1607], нефелометрический метод после осаждения Ag_2S [1023], потенциометрическое титрование раствором Na_2S [824], диэтилдитиокарбамината натрия [1044], тиомочевины [116], тиоацетамида [681], а также метод Фольгарда [1336]. Приводим фотометрическую методику анализа фиксажных растворов.

1 мл анализируемого раствора, содержащего 0,5—20 г/л серебра, разбавляют в 100 раз, аликвотную часть (1—5 мл) вносят в колбу емкостью 50 мл, в которую последовательно вводят 0,5 мл раствора NH_3 (1%), 0,1 мл раствора CuSO_4 (0,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды), 5 мл 3%-ной H_2O_2 и перемешивают до прекращения выделения пузырьков кислорода, после чего приливают 10 мл раствора NH_3 (1 : 1), 1 мл 0,5%-ного раствора поливинилового спирта, 10 мл 0,01%-ного раствора *n*-диметиламинобензилденроданина, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 530 нм.

Тиоацетамид рекомендован для потенциометрического титрования тиосульфатного комплекса серебра [681] с сульфид-серебряным индикаторным электродом в жидких и пкровных фотоэмульсиях и в фиксажных растворах.

К пробе, содержащей ≥ 5 мг серебра, прибавляют 10 мл 24%-ного раствора тиосульфата натрия, 5 мл 0,4%-ного раствора желатина и 25 мл щелочного раствора комплексона III (к раствору 80 г NaOH добавляют 4 г комплексона III и разбавляют водой до 1 л), и затем титруют 0,01 *N* раствором тиоацетамида. В случае пкровных фотоэмульсий пробу обрабатывают при нагревании раствором тиосульфата натрия до полного растворения галогенидов серебра (10 мл) и далее поступают, как описано выше.

Определение в фиксажных растворах производят аналогичным образом. Ошибка определения в жидких и покровных фотоэмульсиях составляет $\pm 0,03\%$, а в фиксажных $\pm 1\%$. Определение серебра не мешают Cu, Cd, Zn, Co, Ni, Pb, Fe(III), все обычные анионы, в том числе галогениды, перманганат- и хромат-ионы; мешают Hg, Fe(II), CN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и J_2 .

Метод определения серебра в светочувствительном желатиновом слое фотоматериалов и в цветной пленке [90, 1499] основан на титровании ионов никеля, освобождающихся при взаимодействии $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ с Ag^+ .

Пленку обрабатывают 10 мл буферного раствора (13,5 г NH_4Cl растворяют в воде, прибавляют 88 мл конц. раствора NH_3 и разбавляют водой до 250 мл), прибавляют 20 мл 2%-ного раствора $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ и 10 мл конц. раствора NH_3 , перемешивают до полного растворения галогенидов серебра, добавляют 100 мл воды, несколько капель насыщенного раствора мурексида и титруют раствором комплексона III до перехода золотисто-желтой окраски раствора в фиолетовую.

Известны и другие методы: фотометрический метод с применением роданина [474], метод потенциометрического титрования раствором сульфида натрия [1444] и нефелометрирования осадка Ag_2S [992]. Можно также разлагать фотоматериал обработкой смесью серной и азотной кислот и титровать серебро потенциометрически раствором бромиды калия [890] или раствором иодида калия, содержащего иод, в присутствии крахмала [196]. Метод полярографического определения серебра в фотографических материалах основан на измерении тока восстановления иона серебра на капельном ртутном катоде с применением в качестве фона раствора, содержащего 20 мл 2 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10 мл 1 М Na_2SO_3 и 10 мл 0,2%-ного раствора желатина в 100 мл; этим раствором обрабатывают анализируемую фотографическую бумагу, после чего полярографируют при $-0,2$ в [1275].

Для определения серебра в фотоэмульсиях и порошках, применяемых для изготовления светочувствительных слоев, используют рентгенофлуоресцентный метод, основанный на измерении интенсивности флуоресцентного рентгеновского излучения [201, 1235, 1374]. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции $\text{K}\alpha$ -излучения серебра ($\lambda = 0,56 \text{ \AA}$) применяют стандартные радиоактивные источники ^{241}Am [671, 1480] или ^{170}Tm [278]. Описана методика изготовления безэлектродных кварцевых разрядных трубок для атомно-флуоресцентной спектроскопии серебра и других металлов [762].

Радиоактивационные методы определения серебра в различных материалах
(γ -спектроскопия радиоизотопа ^{110m}Ag по пикам при 0,66 и 0,88 Мэв)

Анализируемый материал	Интенсивность потока нейтронов (нейтрон/см ² ·сек), время и другие условия облучения	Условия концентрирования или разделения элементов после облучения	Чувствительность	Литература
Галенит, цинковая обманка	10^{12} ; 2—3 дня	Осаждение AgCl, перевод в Ag ₂ S и заключительное взвешивание Ag ₂ SO ₃	$1 \cdot 10^{-4}\%$	[1236]
Галениты	$1,8 \cdot 10^{13}$; 10 час.; выдержка 10—12 час.	Выделение AgCl	$1 \cdot 10^{-6}\%$	[69]
Борнит Cu ₅ FeS ₄ и халькопирит CuFeS ₂	$4 \cdot 10^{12}$; 144 часа	Без химической обработки облученного образца	—	[648]
Горные породы	1 месяц	Осаждение AgCl, превращение в Ag ₂ S и взвешивание Ag ₂ SO ₃	0,03 ч. на 1 млн.	[1238]
Геологические материалы	10^{10} ; 3—5 сек.	Без химической обработки облученного образца	$4 \cdot 10^{-5}\%$	[215]
Горные породы	$8 \cdot 10^{12}$; выдержка 2 недели	Выделение AgCl, растворение в аммиаке, отделение примесей на Дауэкс-1X8, осаждение и взвешивание AgCl	0,001 мг	[70,663]
Платиновые концентраты	Облучение 1 мин. эпитермальными нейтронами; выдержка 5 мин.	Без химической обработки облученного образца	0,01 %	[111]
Чистая медь	Облучение в ядерном реакторе; выдержка 1 недели	Экстракция Fe, Sb и Se из раствора HCl изопропиловым спиртом, выделение из водного раствора AgCl	0,2 ч. на 1 млн.	[1138]
Цинк	$8 \cdot 10^{12}$; 4 дня; выдержка 40—50 час.	Хроматографическое отделение серебра из солянокислых растворов на анионите и элюирование HCl	1 ч. на 1 млн.	[1163]

[Анализируемый материал]	Интенсивность потока нейтронов (нейтрон/см ² ·сек), время и другие условия облучения	Условия концентрирования или разделения элементов после облучения	Чувствительность	Литература
Цинк высокой чистоты	3·10 ¹² ; 7 дней; выдержка 1—2 недели	Электролитическое выделение серебра и взвешивание Ag	10 нг	[1239]
Алюминий	10 ¹² —10 ¹³ ; 72 часа	Соосаждение и хроматография на анионите АВ-17	10 ⁻⁶ %	[320, 328]
Галлий	— 6·10 ¹³ ; 3—4 дня; выдержка несколько дней	Экстракция, ионный обмен, дистилляция Растворение в HCl и HNO ₃ и радиохимическое выделение	— 2·10 ⁻³ ч. на 1 млн.	[669, 670] [1272]
Титан, двуокись титана	5·10 ¹² ; 1 неделя; выдержка 24 часа	Сплавление с KHF ₂ , пропускание солянокислого раствора через анионит Дау-экс-1Х8 и измерение γ-спектра колонки. Экстрагирование трибутилфосфатом	10 ⁻⁷ —10 ⁻¹² г	[1274]
Графит ядерной чистоты	1,5·10 ¹³ ; 1 неделя	Обработка азотной кислотой, разделение примесей экстракцией и осаждением	—	[1197]
Кремний полупроводниковой чистоты	Облучение потоком нейтронов	Обработка HNO ₃ и HF, растворение в NaOH, выделение H ₂ SiO ₃ совместно с AgCl, извлечение серебра аммиаком, осаждение AgCl и восстановление цинком до металла	—	[1259]
Кремний высокой чистоты	Облучение в реакторе 3 дня	Обработка HNO ₃ и HF, выделение AgCl	—	[921]
Олово и цинк	—	Экстракция дитизонатов серебра и меди	(1—8)·10 ⁻⁴ %	[1541]
Свинец	2·10 ¹² ; 10 сек.; выдержка 10 сек.	Без разрушения образца	0,01 ч. на 1 млн.	[510, 1398]

Приложение I (продолжение)

Анализируемый материал	Интенсивность потока нейтронов (нейтрон/см ² ·сек), время и другие условия облучения	Условия концентрирования или разделения элементов после облучения	Чувствительность	Литература
Свинец, двуокись германия	5·10 ¹² ; 3 дня; выдержка 2 недели	Экстракция Ag дитизоном и измерение активности экстракта	—	[1410]
Фосфор	(2—5)·10 ¹² ; 15 мин.	Непосредственное измерение активности облученной пробы	0,002 ч. на 1 млн.	[1311]
Висмут	4·10 ¹¹ ; 15 дней; выдержка 25 дней	Обработка HNO ₃ для удаления поверхностных загрязнений без химического разделения	10 ⁻⁸ мкг	[1056]
Сера	4·10 ¹² ; 1 сек.	Без химического разложения образца *1	—	[1640]
	8,7·10 ¹²	Радиохимическая очистка	2·10 ⁻⁶ %	[465]
Селен и теллур	8,7·10 ¹² ; 15 суток	Осаждение AgCl, восстановление до Ag, обработка HNO ₃ и осаждение AgSCN **2	2·10 ⁻⁸ г	[239, 465]
Родий	1,8·10 ¹³ ; 1—8 час.	Обработка HCl и HNO ₃ , экстракция Au, Pb и Pt соответственно β, β'-дихлордиэтиловым эфиром, дибутилтиофосфорной кислотой и n-нониллиридин-N-оксимом, а серебра — бензольным раствором диоктилсульфида	6·10 ⁻⁹ г	[74]
Палладий	10 ¹³	Без обработки	—	[1577]
	2,5·10 ¹³ ; 72,8 часа, выдержка 10 дней	Экстракция роданида палладия метилизобутилкетонем, соосаждение Ag с Fe(OH) ₃ , экстракция дитизоната Ag из раствора комплексона III и реактификация раствором NaCl и HCl **3	1 ч. на 1 млн.	[1217, 1288]

*1 Определение серебра по излучению радиоизотопа ¹⁰⁸Ag; **2 то же, ¹⁰⁸Ag; **3 то же, ¹¹¹Ag.

Анализируемый материал	Интенсивность потока нейтронов (нейтрон/см ² -сек), время и другие условия облучения	Условия концентрирования или разделения элементов после облучения	Чувствительность	Литература
Платиновая губка	Облучение в реакторе 1 месяц	Выделение AgCl, очистка соосаждением с Fe(OH) ₃ , осаждение Ag ₂ S, очистка электролизом, осаждение Ag ₂ O ₃	>0,02 ч. на 1 мл.	[1237]
Монеты	3·10 ¹⁰ ; 5 мин.; выдержка 2 недели	Без обработки образца	—	[604, 773, 1578, 1645]
Свинцовые белила старых картин	Облучение в ядерном реакторе	Радиохимическое выделение	10 ⁻¹⁰ г	[1160]
Окись урана ядерной чистоты	10 ¹³ ; 5—24 часа	Отделение урана перед облучением бумажной хроматографией; разделение примесей после облучения осаждением экстракцией и ионным обменом	—	[1295]
Органические и биологические материалы	5·10 ¹³ ; 24 часа; выдержка 2—3 дня	Мокрое озоление по Кьельдалю и радиохимическое разделение осаждением и экстракцией	4 мкг/5 мл	[1443а]
Центры микрокристаллов фотоэмульсии	Экспонирование γ -излучением ⁶⁰ Co и облучение тепловыми нейтронами	Растворение экспонированных слоев в азотной кислоте	—	[175, 329, 1556]
Минеральные воды Грузии	10 ¹⁹ ; выдержка 2 месяца	Непосредственное измерение активности облученных проб	—	[257]
Природные воды	1,8·10 ¹³ ; 30 час.; выдержка 2 месяца	Облучают сухой остаток после выпаривания	1,1·10 ⁻⁷ г/мл	[2]
	1,8·10 ¹³ ; 10 час.; выдержка 5—6 дней	Выделение и взвешивание AgCl с носителем	10 ⁻⁹ г/мл	[1]
Ледяной покров Атлантики	—	Ионообменное концентрирование	—	[1616]

Спектральные методы определения серебра в различных материалах. Аналитические линии 3281 и 3383A

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Соли, реактивы, вода, почва					
HCl, HNO ₃	Дуга переменного тока 7 а, угольные электроды, пропитанные хлороформным раствором органического стекла	Спектрографируют сухой остаток после выпаривания	—	10	[760]
B, B ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃	Дуга постоянного тока 12 а	Спектрографируют сухой остаток после выпаривания раствора, полученного обработкой бора HNO ₃ и HF и смешанного с угольным порошком и NaNO ₃	10 ⁻⁵ —4·10 ⁻⁷	15—20	[47]
HNO ₃ HBr, HCl, HF	Дуга постоянного тока 15 а, угольные электроды	Спектрографируют сухой остаток после выпаривания, смешанный с угольным порошком и NaCl. Внутренний стандарт — Со (ИСП-28)	2·10 ⁻⁷ —10 ⁻⁸	—	[290]
HF, HCl, HNO ₃	Дуга постоянного тока 10 а	Пробу выпаривают досуха, остаток смешивают с угольным порошком (ИСП-28 или ИСП-22)	1·10 ⁻⁹	—	[62]
HCl, H ₂ SO ₄ , HF	Возбуждение в полом катоде в атмосфере гелия	Пробу выпаривают досуха с угольным порошком	10 ⁻⁹	15	[305]
NaOH высокой чистоты	Дуга угольных электродов	Концентрирование примесей экстракцией диэтилдитиокарбаминатов, 8-оксихинолинов и дитизонатов в CCl ₄	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁶	30	[917]
Соли лития, рубидия, цезия	Дуга переменного тока 10 а, угольные электроды	Концентрирование экстракцией диэтилдитиокарбаминатов и оксихинолинов хлороформом	10 ⁻⁵ —5·10 ⁻⁷	—	[423]

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
SiO ₂ , трихлорсилан, этиловый эфир ортокремневой кислоты	Дуга постоянного тока 9 а, угольные электроды	Отгонка кремния в виде SiF ₄ (ИСП-28)	5·10 ⁻⁶	15—30	[303, 304 307]
Двуокись кремния, кварц	Дуга переменного тока 8 а, угольные электроды, обработанные полистиролом	Отгонка SiF ₄ (ИСП-28)	(2—5)·10 ⁻⁷	20—35	[123, 124]
SiO ₂ , Si, SiCl ₄ , трихлорсилан	Дуга постоянного тока 10 а, графитовые электроды	Отгонка SiF ₄ и концентрирование примесей на угольном порошке (ИСП-28)	3·10 ⁻⁸	11—60	[61, 164]
SiC	Дуговой разряд 5—21 а, графитовые электроды	Спектрографируют измельченную пробу. Внутренний стандарт — линии Si 2452,4 и 2568,6 (ИСП-28)	5·10 ⁻⁶	15—20	[312]
ZnS—CdS—Ag-люминофоры	Генератор БИГ-30 в режиме постоянного тока, угольные электроды	Эталоны — твердый раствор ZnS—CdS без Ag. Спектрографируют смесь пробы с угольным порошком	5·10 ⁻⁸	9	[352]
PbS	Дуга постоянного тока	Смесь пробы с угольным порошком (ИСП-28)	1·10 ⁻⁶	5—15	[35, 285]
PCl ₃ и PCl ₅	То же	Пробу гидролизуют водой и проводят концентрирование экстракцией диэтилдитиокарбаминатов	—	—	[183]
BeO	Разрядная трубка с гелием, 0,3—0,8 а, угольные электроды	Спектрографируют прессованные таблетки	3·10 ⁻⁶	20—30	[302]
La ₂ O ₃	Дуга постоянного тока 15 а, угольные электроды	Смесь измельченной пробы с угольным порошком. Спектрограф Хильгера	2·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻²	9—18	[925]

Приложение II (продолжение)

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Ge, GeO ₂ , GeCl ₄	Дуговой разряд из кратера графитового электрода	Обогащение отгонкой GeCl ₄	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-9}$	—	[63]
MoO ₃	Дуга переменного тока 12 а	Метод дистилляции с носителем — NaCl (спектрографы Q-24 и КСА-1.)	$3 \cdot 10^{-4}$	—	[1229]
UF ₃	Дуговой разряд 8,5 а в атмосфере аргона и кислорода, графитовые электроды	Пробу смешивают с Al ₂ O ₃ , содержащим GeO ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	8—25	[1335]
Вода высокой чистоты	Дуга постоянного тока 10 а	Экстракция диэтилдитиокарбамината серебра СНСl ₂ и выпаривание экстракта на графитовом порошке	$6 \cdot 10^{-9}$	—	[40]
Природные воды	Сила тока 10—12 а. ИСП-28	Концентрирование на смеси активированного угля и хлорированного лигнина и озоление	0,05 мкг/л	—	[54]
Питьевая вода	—	Воду выпаривают со смесью растворов PdCl ₂ и Li ₂ SO ₄ , сухой остаток сжигают в дуге	0,01—0,5 мг/л	5	[1588]
Маломинерализованные воды	Дуга переменного тока 15 а, угольные электроды	Спектрографируют сухой остаток после выпаривания	0,02—2 мкг	12	[219, 220]
Воды различной природы	Дуга постоянного тока 13 а в атмосфере аргона	Спектрографируют смесь сухого остатка с NaCl, Na ₂ CO ₃ , SiO ₂ и PdCl ₂	0,2 ч. на 1 млн.	—	[730]
Почвы	Дуга 10 а, 250 в	Спектрографируют минерализованные пробы или сухие остатки после выпаривания лимоннокислых вытяжек, смешанные с угольным порошком, содержащим 0,1% La ₂ O ₃	—	—	[1413]

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Почвы	Дуга постоянного тока 10—13 а	Прокаленную пробу смешивают с угольным порошком или смесью графита с SrCO_3	$n \cdot 10^{-4}$	4—20	[1397]
Руды, минералы, горные породы					
Галенит, малахит	Дуга постоянного тока 6 а, 220 в, медные электроды	Метод просыпки	Следы	18,3	[1546]
Галениты	Дуговой разряд 10 а, угольные электроды	Пробу смешивают с хлоридом калия	$3 \cdot 10^{-5}$	20—25	[360]
	Дуга постоянного тока 8 а, 220 в, графитовые электроды	Спектрограф Цейсса Q-24	—	—	[1418]
Природный PbS	Дуга переменного тока 10 а, графитовые электроды	Концентрирование серебра ионообменным методом на катионите КУ-2	$1,6 \cdot 10^{-7}$	7—14	[443]
Сульфидные минералы—галенит, сфалерит, халькопирит	Дуга переменного тока 12—18 а	Буфер—угольный порошок или его смесь с хлоридом калия	10^{-4}	—	[19]
Сульфидные минералы	Дуга переменного тока 4—15 а, 220 в, угольные электроды	Буфер—смесь угольного порошка с Li_2CO_3 , Sb_2S_5 , KJ	10^{-4}	—	[30]
Пирит, магнетит, гематит	—	—	$<0,01$	15	[713]
Сульфидные руды, пирит и др.	Дуговой разряд переменного тока 8 а	Буфер—графит в смеси с SrCO_3 и Sc_2O_3	$5 \cdot 10^{-4}$	11,8	[1507]

Приложение II (продолжение)

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Марганцевые руды	Дуга переменного тока	Предварительное хроматографическое обогащение (Q-24)	$1 \cdot 10^{-6}$	—	[456]
Руды	Горизонтальная угольная дуга переменного тока 13 а в струе воздуха	Метод просыпки: буфер — смесь 80% кварца, 10% доломита и 10% Na_2CO_3 (ИСП-22)	10^{-5} — 10^{-2}	—	[223]
Почвы, горные породы, зола, угли, нефть и др.	Дуга постоянного тока 10 а	Внутренний стандарт — V_2O_5 ; полуколичественный анализ; область спектра 2450—3500 Å	—	30	[1565]
Силикаты (стекло, горные породы)	Дуга постоянного тока 8 а, 220 в, угольные электроды	Разбавитель — Na_2CO_3 — GeO_2 — графит. Внутренний стандарт — линия 3067,0 Å Ge	0,01	10	[410]
Кислые и щелочные силикатные породы	Дуга переменного тока 18 а, угольные электроды	Разложение смесью HCl и HNO_3 , буфер — угольный порошок	10^{-4}	13—17	[284]
Силикатные породы	—	Разложение смесью HClO_4 и HF (спектрограф Хильгера)	0,03 <i>мкг</i>	18	[949]
Кварц, флуорит, кальцит	—	Применение испарителя для повышения чувствительности при 1200° С (ИСП-28)	—	4—31	[291]
Силикаты	Угольная дуга 4а	Буфер — 30 ч. K_2SO_4 и 1 ч. внутреннего стандарта In_2O_3	10^{-4}	5—20	[1213]
Свинцовые концентраты	Первичное напряжение 210 в, вторичное 12000 в, самоиндукция 0,012 мвн.; угольные электроды	Буфер — порошок графита (спектрограф Цейсса Q-24)	30—670 <i>г/т</i>	3	[735]

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Полупродукты и отходы производства	Дуга постоянного тока 10 а, 110 в, угольные электроды	Метод трех эталонов (ИСП-22)	10 ⁻⁴ —10 ⁻²	15—20	[375]
Продукты металлургического производства	Дуга постоянного тока 5 а, угольные электроды	Разложение H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl; осаждение H ₂ S совместно с CuS	—	5—10	[550]
Полупродукты от обработки цианистых остатков	Дуга переменного тока 12 а	Буфер — окись меди (ИСП-22)	≥0,12	—	[451]
Металлы, сплавы, полупроводниковые материалы					
Электролитная и конверторная медь	Дуга переменного тока 9 а, 220 в, угольные электроды	Растворение в HNO ₃ , вышаривание, смешивание остатка с угольным порошком, содержащим 10% KJ	Следы	4—14	[748]
Катодная медь	Дуга переменного тока	Испарение Ag из Си-королька (ДФС-8)	1—100 г/т	9	[207]
Золото из кварцевых жил	Жесткая импульсная искра 4 ма, емкость 0,014 мкф; индуктивность 643 гн	Микроспектральный анализ	1—40	15	[119]
Золото	Дуга постоянного тока	Пробу помещают в углубление нижнего электрода	4·10 ⁻⁴	14	[487]
Золото высокой чистоты	Дуга постоянного тока 3—5 а, графитовый анод и угольный катод	Сплавление пробы в дуге постоянного тока (спектрограф Хильгера)	10 ⁻⁴ —5·10 ⁻⁷	10—23	[841, 900]
	5 а с поджигом дуги от искры	Спектрограф Хильгера	10 ⁻⁵	2,9—20,4	[1530]

Приложение II (продолжение)

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Золото для нейтронной мишени	Генератор искры ИГ-2 4,5 а, емкость 0,01 мкф. Самоиндукция 0,01 мген, медные электроды	Экстракция золота диэтиловым эфиром из солянокислых растворов	10^{-4}	30	[1657]
Золотая пластинка высокой чистоты	Дуга переменного тока, графитовые электроды	Спектрограф типа Эберга	10^{-3}	—	[1478]
Цинк	Дуга постоянного тока 8 а, угольные электроды	Концентрирование вакуумной сублимацией цинка (ИСП-28)	10^{-5}	30—35	[469]
Цинк высокой чистоты	Искра	Концентрирование электролизом на стеклографитовом катоде	0,003—3 мкг; 10^{-4}	10	[1227]
Свинец ¹	Дуга переменного тока 8 а, квантометр ДФС-10	Свинцовые электроды, методика определения по ГОСТ	$4 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	7	[205]
Кадмий	Дуга постоянного тока 12 а, угольные электроды	Концентрирование примесей вакуумной отгонкой кадмия (ИСП-28)	$1,5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-7}$	10—20	[36, 327]
	Дуга постоянного тока 10 а, угольные электроды	Растворение в HNO_3 и упаривание до CdO	$4 \cdot 10^{-5}$	—	[475]
	Дуга переменного тока 18 а, угольные электроды	Концентрирование соосаждением с карбаминатом кадмия	$3 \cdot 10^{-6}$	25	[98]
Алюминий высокой чистоты	Дуга постоянного тока 10 а, угольные электроды	Отделение алюминия в виде $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ИСП-28)	$1 \cdot 10^{-4}$	—	[686]
Алюминий	Дуга постоянного тока 7 а, электроды из V_2O_5	Концентрирование на коллекторе (ИСП-28)	$3 \cdot 10^{-7}$	20—40	[334]
	Дуга переменного тока, угольные электроды	Растворение в HNO_3 , выпаривание и спектрографирование остатка. Конденсирование примесей в вакуумном испарителе	$1 \cdot 10^{-5}$	—	[97]

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Алюминий	Угольные электроды, возбуждение при 20 а	Отгонка алюминия в виде металлорганического соединения	$2 \cdot 10^{-6}$	—	[1271]
Галлий и окись галлия	Дуга постоянного тока, графитовые электроды	Прямой спектральный метод	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-7}$	—	[1355]
Индий высокой чистоты	Дуга переменного тока 5,5 а, угольные электроды	Отделение индия экстракцией из НВг-растворов эфиром (ИСП-28)	$6 \cdot 10^{-7}$	8—28	[685]
Таллий	Угольные электроды	Отделение таллия экстракцией эфиром из солянокислых растворов	$2 \cdot 10^{-5}$	—	[239]
Кремний	Дуга постоянного тока 7 а, графитовые электроды	Отгонка SiF_4 , внутренний стандарт — палладий	10^{-5}	10—30	[1602]
Германий	Газоразрядная трубка с полым угольным катодом, ток 600 ма	Отгонка GeCl_4	$2 \cdot 10^{-8}$	25	[337]
Олово	Электрическая цепь с емкостью 0,003—0,007 мкф	Спектрограф Хильгера	$3 \cdot 10^{-4}$	—	[1491]
	Дуга постоянного тока 8 а, угольные электроды	Отгонка SnCl_4 , смесь хлоридов с угольным порошком испаряют (ИСП-28)	$2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-6}$	30	[470]
Свинец	Дуга постоянного тока	Отделение PbSO_4 (кварцевый спектрограф средней дисперсии)	10^{-7}	20	[46]
Ванадий	Дуга переменного тока 10 а, угольные электроды	Отгонка ванадия в токе HCl (ИСП-22)	10^{-6}	12	[259]
	Дуга переменного тока 6 а, угольные электроды	Отгонка ванадия нагреванием смеси V_2O_5 с углем до 1900°C	10^{-4} — 10^{-5}	7—15	[258]

Приложение II (продолжение)

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Ниобий	Дуга постоянного тока 15 а, графитовые электроды	Окисление ниобия до Ni_2O_5 при 550—660° С. Буфер — графитовый порошок с 1,4% GeO_3	$3 \cdot 10^{-4}$	11	[702]
Тантал	Дуга постоянного тока 19 а, в атмосфере аргона и кислорода	Окисление при 600° С до Ta_2O_5 , буфер — графитовый порошок	$(1-5) \cdot 10^{-4} - 10^{-10}$	8—37	[1279]
Фосфор	Дуга переменного тока 10 а	Концентрирование экстракцией диэтилдитиокарбаминатов	$5 \cdot 10^{-5}$	30	[184]
Сурьма	Дуга постоянного тока 9 а, угольные электроды	Пробу смешивают с графитовым порошком (дифракционный спектрограф)	$0,2 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6}$	10—25	[354, 899]
Висмут	Дуга постоянного тока 12 а	Отделение висмута в виде подида. Обогащенную пробу смешивают с угольным порошком (ИСП-28)	$10^{-5} - 10^{-7}$	20	[255]
	Дуга постоянного тока 15 а	Отделение висмута в виде основного нитрата. Концентрат смешивают с NaCl	$1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6}$	—	[34]
Сера высокой чистоты	Дуга постоянного тока 10 а, угольные электроды, пропитанные полистиролом	Серу удаляют сжиганием	$10^{-4} - 10^{-6}$	10—28	[336]
Сера	Дуга переменного тока 8 а, угольные электроды	К пробе прибавляют раствор $InCl_3$, высушивают и сжигают серу	$5 \cdot 10^{-8}$	10—30	[430]
	Горизонтальная дуга переменного тока 12 а	Смесь пробы с угольным порошком подается током воздуха в дугу	$5 \cdot 10^{-8}$	5—10	[103]

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Селен	Дуга переменного тока, угольные электроды Дуга переменного тока 8 а	Удаление селена отгонкой SeO_2 при 250°C	$5 \cdot 10^{-8}$	20—35	[430]
		Сублимация SeO_2	$5 \cdot 10^{-8}$	—	[431]
Селен высокой чистоты	Дуга постоянного тока 1—10 а	Отгонка SeO_2 , буфер — Li_2CO_3 и NaCl	$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-7}$	—	[239, 265]
Селен и теллур	Дуга переменного тока 4 а, угольные электроды	Смесь селена и теллура испаряют с угольным порошком	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	6—13	[100, 486]
Теллур	Дуга постоянного тока 8 а, 130 в, угольные электроды	Раствор анализируемой пробы высушивают на угольных электродах	$>5 \cdot 10^{-4}$	10—13	[77, 324] [477, 484]
Иод	Дуга переменного тока 10 а, угольные электроды	Возгонка иода (ИСП-22)	$5 \cdot 10^{-6}$	10—25	[428, 429]
Железо высокой чистоты	Дуга постоянного тока 10 а	Отделение железа экстракцией β , β' -дихлордиэтиловым эфиром	$4 \cdot 10^{-7}$	15—40	[485]
Железо и сталь	Мягкий режим конденсированной искры Дуга постоянного тока 9 а, угольные электроды	Экстракция железа из солянокислого раствора изобутилметилкетонем (спектрограф Цейсса Q-24)	10^{-4}	10	[1385]
		Буфер $\text{SiO}_2 + \text{KNO}_3$, внутренний стандарт Sb_2O_3 . Повышение интенсивности линий созданием вокруг разряда дуги неоднородного магнитного поля	$1 \cdot 10^{-5}$	—	[1353, 1354]
Осмий	Дуга переменного тока 7 а	Отгонка основы в виде OsO_4 , коллектор — угольный порошок (ИСП-28)	10^{-5} — 10^{-4}	—	[101]

Приложение II (продолжение)

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошиб-ка, %	Литера-тура
Платина	Дуга переменного или постоянного тока 7а, угольные электроды	Пробу помещают в чашу угольного электрода	$n \cdot 10^{-5}$	—	[202]
Золотины	Искровой разряд, напряжение 2,8—3 кв, емкость 2,4 мкф, индуктивность 60 мкн	Метод лазерного микроспектрального анализа	1—30	14	[43]
Археологические бронзы	Искровой разряд емкостью 3000 нф, индуктивность 0,02 мкн, напряжение 10,6 кв, угольные электроды	Кварцевый спектрограф средней дисперсии	0,1—1,0	14—16	[797]
Индиевые полупроводниковые сплавы	Искра, емкость 0,005 мкф, индуктивность 0,55 мкн, напряжение 220 в	Внутренний стандарт — индий (ИСИ-28)	—	3—5	[1103]
Сплавы свинец — сурьма	Дуга постоянного тока 12 а	Растворение в HNO_3 и H_2SO_4 , уаиривание и спектрографирование прокаленного остатка (спектрограф Цейсса Q-24)	10^{-4}	15	[754]
Плутоний — уран — циркониевые сплавы	—	Хроматографическое концентрирование	1—100 мкг	—	[989]
Кристаллы CdS	Дуга переменного тока 7 а или искровое возбуждение по методу угольного диска	Испарение порошкообразных проб из канала электрода	$1 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-2}$	1,3—12	[256]
Селениды кадмия и ртути, теллуриды Hg, Cd, Zn и др.	Дуга переменного тока 8—9 а, угольные электроды, обработанные полистиролом	Концентрирование в виде AgBr	$2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-4}$	7—33	[396]

Анализируемый материал	Источник и условия возбуждения	Условия определения	Определяемое количество, %	Ошибка, %	Литература
Теллурид кадмия	Дуга переменного тока, угольные электроды	Пробу смешивают с угольным порошком	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}$	7—16	[395]
Арсенид галлия	Дуга постоянного тока 7 а, угольные электроды	Концентрирование примесей соосаждением с Bi_2S_3 (ИСП-28)	$3 \cdot 10^{-7}$	20—40	[334]
Фосфид индия	Дуга постоянного тока 6—12 а	Концентрирование соосаждением с In_2S_3	$5 \cdot 10^{-7}$	18—34	[335]
Антимонид индия	Дуга постоянного тока 14 а, угольные электроды	Фракционная дистилляция примесей в сочетании с временной разверткой спектров	$8 \cdot 10^{-6}$	15—30	[120]
Теллурид свинца	Дуга переменного тока 8 а, угольные электроды	Спектрографируют смесь пробы с угольным порошком	10^{-4}	18	[166]
Различные полупроводниковые материалы	Плазменный высокочастотный разряд 20 мГц между электродами из исследуемого материала (В, Sb, Bi) 12—20 а	Разряд в атмосфере воздуха, аргона или смеси аргона с азотом (ИСП-22)	$5 \cdot 10^{-3}$	—	[93]
Растворы гальванических ванн	Разряд конденсированной дуги емкостью 0,0025 ф, индуктивность 300 мГн, ток 3 а, напряжение 13 000 в, угольные электроды	Эталоны — растворы чистых реактивов для гальванических покрытий, внутренний стандарт — Мо	0,001—16	≤ 20	[1155]
Цианистые растворы	Дуга переменного тока 10 а, угольные электроды	Концентрирование на активированном угле, используемом затем в качестве нижних электродов (ИСП-28)	$0,003 \text{ г/л}^3$	4,2	[342]

**Атомно-абсорбционные и пламенно-фотометрические методы определения серебра в различных материалах
(аналитические линии 3281 или 3383 А)**

Анализируемый материал	Пламя, прибор	Условия определения	Чувствительность	Литература
Атомная абсорбция				
Почвы и горные породы	Смесь C_2H_2 с воздухом; СФМ Перкин-Эльмер 303	Экстракция серебра раствором триизооктилфосфата в метилизобутилкетоне	$\geq 5 \cdot 10^{-6}\%$	[715]
Сточные воды	Воздух — светильный газ; СФМ на базе монохроматора «Спектротом 201»	Выпаривание досуха с последующим растворением остатка с дистиллированной H_2O	10^{-3} — $10^{-4}\%$	[382]
Природные воды, морская вода	Воздух— C_2H_2 ; СФМ Перкин-Эльмер 303	Концентрирование на анионите AG1-X8, элюирование ацетоном и HNO_3 ; экстракция цирролидиндитиокарбаминатного комплекса серебра метилизобутилкетонем	0,1—1 $\mu\text{кг}/\text{мл}$	[703, 716]
Свинцовые концентраты	Монохроматор Бекмана с фотоумножителем; воздух— C_2H_2	Пробу растворяют в HNO_3 и HCl (свинец не влияет)	10—15 $\mu\text{кг}/\text{мл}$	[1379]
Галениты, сфалериты, антимониты	СФМ Перкин-Эльмер 303	Растворение в смеси HNO_3 и винной кислоты	0,5—8 $\mu\text{кг}/\text{мл}$	[1405]
Минералы и руды	Воздух— C_2H_2	Пробу растворяют в смеси HCl и HNO_3 , прибавляют цитрат аммония и раствор NH_3 ; не мешают 2-кратные количества Fe, 1000-кратные — Cu, Zn и Pb	0,5 $\mu\text{г}$	[891]
Медные руды и продукты их переработки	Воздух— C_2H_2 , Увиспек Н-700	СФМ Растворение в смеси HNO_3 , H_2SO_4 и HF	0,002—0,076%	[1039]

Анализируемый материал	Пламя, прибор	Условия определения	Чувствительность	Литература
Руды	Воздух—бутан	Растворение пробы в HCl и HNO ₃	0,5·10 ⁻³ — 1·10 ⁻² мг/мл	[911]
Горные породы	Дуговой и электроконтактный атомизаторы	Навеску разбавляют графитовым порошком и помещают в кратер угольного электрода	1,5·10 ⁻⁷ %	[41]
Минеральные породы	Воздух—C ₂ H ₂ , СФМ Перкин-Эльмер 303	Пробу растворяют в HNO ₃	1·10 ⁻⁴ %	[990]
Ангидрит CaSO ₄	СФМ Перкин-Эльмер 303	Обогащение 8-оксихинолином, таннином и тионалидом	—	[993]
Медные концентраты и аноды	То же	Обработка HNO ₃ , Br ₂ , HF или HNO ₃	0,5—0,25%	[915]
Руды и металлургические концентраты	СФМ Techtron AA-5	Концентрирование пробирным методом на оловянном корольке	0,1—4 мкг/мл	[1230]
Пиритные огарки	СФМ Перкин-Эльмер 303	Обработка HNO ₃ , HCl и HClO ₄ ; экстракция H ₂ AuCl ₄ и HFeCl ₄ метилизобутилкетонем	5—80 г/т	[1518]
Медный штейн	Воздух — C ₂ H ₂ , СФМ Перкин-Эльмер 303	Обработка HCl, HNO ₃ и Br ₂ ; экстракция Fe из солянокислого раствора метилизобутилкетонем	300 г/т	[970]
Медь, алюминий	Воздух — водород	Экстракция диэтилдитиокарбамината серебра бензолом (влияние Cu, Al, U, Ni и Fe устраняют лимонной кислотой или комплексом III)	10 ⁻⁴ %	[378]
Медь	Разряд в полном катод в атмосфере аргона	—	0,05—0,005	[892]

Приложение III (продолжение)

Анализируемый материал	Пламя, прибор	Условия определения	Чувствительность	Литература
Золото высокой чистоты	Пропан—бутан—воздух, монохроматор Цейсса	Чувствительность увеличивают добавлением 30% C_2H_5OH	1 мкг/г	[1443]
Золото	Пропан — бутан — воздух	Растворение в HCl и HNO_3 ; чувствительность увеличивают введением 50% изобутанола	0,25 мкг/мл	[1529]
Слитки рафинированного серебра	Светильный газ — воздух	Осаждение $AgCl$ с помощью $NaCl$, взятого в количестве, недостаточном для полного осаждения; фотометрирование оставшегося в растворе серебра	5—35 мг/мл	[975]
Алюминиевые сплавы	Прибор из монохроматора Цейсса MQ-III, трубка с полым катодом из серебра	Пробу растворяют в $NaOH$; до 10% Zn , Mg , Cu , Mn , Fe , Ni , Cr и Ti не влияют	0,1—0,93%	[1635, 1636]
Медь; сплавы серебра и палладия	СФМ Перкин-Эльмер 303	Отделение серебра в виде $AgCl$	0,1—10 мкг/мл; 2—20 мкг/мл	[1036]
Технологические растворы и электролиты, содержащие тиомочевину	Воздух— C_2H_2 , СФМ на основе монохроматора ЗМР-3	Zn , Cd , Cu , Pb , Fe , Co , Ni , Ca , Mg , K , Na при максимальной концентрации в анализируемых растворах не влияют	0,05 мкг/мл	[250]
Кварц	СФМ Перкин-Эльмер 303	Стандарты — водные растворы $AgNO_3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$ — $9,7 \cdot 10^{-4}\%$	[1357]

Приложение III (окончание)

Анализируемый материал	Пламя, прибор	Условия определения	Чувствительность	Литература
Пламенная фотометрия				
Черновая медь	Кислородно-водородное пламя, СФМ Цейсса РМ	Обработка HNO_3 и Br_2 , осаждение AgCl и растворение осадка в аммиаке	1—100 <i>мкг/мл</i>	[889]
Золото	То же	Отделение золота из солянокислого раствора на смоле амберлит СС-400, эдкмирование серебра 8 <i>N</i> HCl	3,15 <i>мкг/г</i>	[1018]
Медные сплавы	СФМ Бекмана	Обработка пробы HNO_3 и прибавление изобутанола	1%	[1434]
Хлорид калия	—	—	1—10 <i>мкг/мл</i>	[436]
ZnS—CdS-люминофоры	Кислородно-водородное пламя, СФМ Бекмана	Растворяют пробу в HCl , добавляют ацетон и фотометрируют	5—40 <i>мкг/мл</i>	[1376]
Смазочные масла	СФМ Techtron AA-3	Пробу разбавляют 2-метил-4-пентаном и фотометрируют	1—150 <i>мкг/г</i>	[677, 1502]

Глава VII

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СЕРЕБРЕ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Микропримеси элементов в серебре и его соединениях обычно определяют после предварительного отделения от основного компонента какими-либо химическими методами. Исключение составляет спектральный метод, при котором анализу подвергают непосредственно металлическое серебро, AgCl или AgNO₃, полученный растворением образца и последующим выпариванием смеси раствора с графитовым порошком. Так поступают, например, при спектральном определении примесей Fe, Pb, Sb, Pd, Pt, Au, Bi, Cu, Te и Ni в металлическом серебре [203, 450, 528, 599, 1587], примесей Pb, Bi, Sb и Fe в сплавах серебра с медью [203, 204], примесей Cu, Bi, Al, Si, Pb, Cd, Pd и Mg в нитрате серебра [12, 792], примесей многих элементов в AgCl высокой чистоты [1260, 1425].

Наиболее распространенным приемом предварительного отделения серебра от примесей является осаждение AgCl [122, 203, 225, 262, 332, 381, 488, 1011]. Известен хроматографический метод отделения, при котором серебро адсорбируют в виде AgCl на катионите KPS-200 в H-форме, промывая колонку раствором NaCl [1041, 1042]. Применяют и электролитический метод разделения с контролем величины катодного потенциала [659].

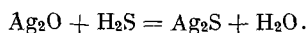
В ряде методов, наоборот, отделяют сначала примеси, причем серебро остается в растворе. Групповое отделение и концентрирование 10^{-5} — $10^{-6}\%$ Au, Pb, Bi, Fe и Al достигается соосаждением названных элементов с гидроокисью лантана в аммиачном растворе [1183]. Bi и Pb отделяют от Ag соосаждением с Fe(OH)₃ [1006].

Определяют примеси после отделения их от основного компонента описанными способами различными физическими или химическими методами. В металлическом серебре рекомендуется определять следы палладия методом атомно-абсорбционной спектроскопии после экстракции диэтилдитиокарбамината палладия метилизобутилкетонем [381] из фильтрата от осадка AgCl; следы Cu, As, Sb и Au [488], а также платиновых металлов [122] — радиоактивационным методом [333] после химического разделения микропримесей с помощью изотопных носителей.

Предложен метод полярографического определения Cu, Fe и Pb [1041, 1042] после хроматографического отделения AgCl. Из фильтрата после осаждения AgCl золото можно экстрагировать эфиром или этилацетатом [225], палладий извлечь хлороформом в виде тиооксината, маскируя платину тиомочевинной. Затем тиомочевину разрушают, восстанавливают платину хлоридом олова II и определяют ее экстракционным титрованием с помощью дитизона.

Для определения висмута и свинца применяют метод переменноточковой или квадратно-волновой полярографии [1006, 1007], для определения алюминия — фотометрирование в виде комплекса со стильбазо [133].

Определение кислорода в металлическом серебре основано на реакции [1531]



Выделившуюся воду определяют затем микрогравиметрически. Рекомендуются также методы вакуум-плавления, изотопного разбавления и активации быстрыми нейтронами [130].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллаев А. А., Захидов А. Ш., Нишанов П. Х., Коршунов Ю. Ф.* Сб. «Нейтронно-активационный анализ». Ташкент, «Фан», 1971, стр. 116.
2. *Абдуллаев А. А., Захидов А. Ш., Умирбеков К., Коршунов Ю. Ф.* Там же, стр. 113.
3. *Абдусалымов Н., Ганиев А. А., Бусев А. И.* Ж. аналит. химии, 23, 990 (1968).
4. *Абдусалымов Н., Ганиев А. А., Нишанов П. Х., Бусев А. И.* Ж. аналит. химии, 24, 69 (1969).
5. *Азизов Ю. М., Мифтахова А. Х., Торопова В. Ф.* Ж. неорган. химии, 12, 661 (1967).
6. *Алексеев Р. И.* Зав лаб., 7, 415 (1938).
7. *Алесковская В. Н., Алесковский В. Б.* Ж. аналит. химии, 25, 243 (1970).
8. *Алесковский В. Б., Миллер А. Д., Сергеев Е. А.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 8, 217 (1958).
9. Анализ минерального сырья. Под ред. *Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского.* Л., Госхимиздат, 1956.
10. *Андреасов Л. М., Вайль Е. И., Кремер В. А., Чернылева З. Н., Резниченко С. А.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 10, 743 (1967).
11. *Андреасов Л. М., Вайль Е. И., Кремер В. А., Шелиховский В. А.* Ж. аналит. химии, 13, 657 (1958).
12. *Андриади Е. Л., Полякова В. В.* Сборник научных трудов Гинцветмет, № 18, 100 (1961).
13. *Андрющенко Ф. К., Орехова В. В.* Сб. «Исследования в области гальванотехники». Изд. Новочеркасского политехн. ин-та, 1965, стр. 9.
- 13а. *Анисимов С. М., Клипенков В. М., Цымбал В. П.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 163.
14. *Аристов Л. И., Мошевитин А. И.* Доклады II Межвузовской конференции по химии органических комплексных соединений. Томский гос. ун-т, 1963, стр. 4.
15. *Аришкевич А. М., Кроик А. А., Систер Ю. Д., Усатенко Ю. И.* Сб. «Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа». Кишинев, «Штиинца», 1969, стр. 71.
16. *Аришкевич А. М., Кроик А. А., Усатенко Ю. И.* Химическая технология. Республиканский межведомственный научно-технический сборник, вып. 18, 160 (1971).
17. *Аришкевич А. М., Усатенко Ю. И., Кроик А. А., Систер Ю. Д.* Изв. АН МолдССР, серия биол. и хим., № 2, 75 (1971).
18. *Азметшин А. Г., Черноморченко Л. И., Чуйко В. Т.* Ж. аналит. химии, 26, 1101 (1971).
19. *Бабаева Э. Э.* Сб. «Исследования в области неорганической и физической химии». Баку, Изд-во АН АзербССР, 1966, стр. 3.
20. *Бабко А. К., Филипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., «Химия», 1968, стр. 323.
21. *Бабко А. К., Терлецкая А. В., Дубовенко Л. И.* Ж. аналит. химии, 23, 932 (1968).
22. *Бабко А. К., Фрегер С. В., Овруцкий М. И., Лисецкая Г. С.* Ж. аналит. химии, 22, 670 (1967).

23. Багбанлы И. Л., Мамедкулиева М. М. Докл. АН АзербСССР, 12, 173 (1956).
24. Багбанлы И. Л., Мамедкулиева М. М. Докл. АН АзербСССР, 14, 997 (1958).
25. Багбанлы И. Л., Мамедкулиева М. М. Докл. АН АзербСССР, 17, 35 (1961).
26. Багдасаров К. Н., Горбачевская Т. М. Сборник научных сообщений Дагестанского ун-та, вып. 7, 116 (1971).
27. Багдасаров К. Н., Коваленко П. Н., Владимиров В. Ф., Маверина А. С., Казаренко Л. В. Ж. аналит. химии, 24, 236 (1969).
28. Багдасаров К. Н., Шелепин О. Е., Горбачевская Т. М. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 14, 995 (1971).
29. Баженова Л. А., Шафран И. Г. Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. 29, 34 (1966).
30. Балакишцева Б. А. Изв. АН АзербСССР, серия геол.-геогр. наук, № 1, 49 (1964).
31. Банковский Ю., Мисулович Э., Иевиньш А., Бука М. Изв. АН ЛатвССР, № 11, 103 (1960).
32. Баранников Г. И. Ж. прикл. химии, 32, 724 (1959).
33. Баранников Г. И. Научные труды Пермского фармацевтического ин-та, вып. 2, 139 (1967).
34. Баранова Л. Л., Солодовник С. М. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 336.
35. Баринов В. М., Айдаров Т. К. Там же, стр. 323.
36. Баринов В. М., Айдаров Т. К. Там же, стр. 402.
37. Белева Ст., Данчева Р. Химия и индустрия (Болг.), 36, 64 (1964).
38. Белозерская В. В. Сборник аспирантских работ Казанского гос. ун-та, естеств. н. Изд. Казанского гос. ун-та, 1962, стр. 21.
39. Беляев А. В., Птицын Б. В. Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 1, № 3, 136 (1966).
40. Беляев В. П., Калининченко В. Р., Кузьмин Н. М., Якименко Л. М. Зав. лаб., 28, 685 (1962).
41. Беляев Ю. И., Пчелинцев А. М., Зверева Н. Ф. Ж. аналит. химии, 26, 1295 (1971).
42. Березин И. А. Зав. лаб., 29, 1083 (1963).
43. Беренштейн Л. Е., Кореннова Н. Г. Сб. «Спектральный анализ в геологии». М., изд. ВИМС, 1971, стр. 65.
44. Берзиня В. К., Янсон Э. Ю., Седола В. К. Уч. зап. Латвийского гос. ун-та, 88, 75 (1967).
45. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолиздат, 1951.
46. Бондаренко Л. С., Пейзулаев Ш. И., Карабаш А. Г. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 315.
47. Бондаренко Л. С., Сотникова Н. П., Пейзулаев Ш. И., Каратыгина Г. Ф., Веренцова Р. М. Там же, стр. 483.
48. Боровская В. С., Чеботарев В. К., Дионисьев В. Д. Сб. «Методы химического анализа». М., изд. МДНТИ им. Ф. Э. Дзержинского, 1969, стр. 49.
49. Бочарова Д. А. Аптечное дело, 3, 44 (1954).
50. Брайнина Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М., «Химия», 1972.
51. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Долгополова Г. М. Зав. лаб., 36, 783 (1970).
52. Брайнина Х. З., Рыгайло Т. А., Беляевская В. Б. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 5—6. М., изд. ИРЕА, 1963, стр. 124.
53. Брайнина Х. З., Рыгайло Т. А., Беляевская В. Б. Зав. лаб., 29, 393 (1963).
54. Бродская Н. И., Вычужанина И. П., Миллер А. Д. Ж. прикл. химии, 40, 802 (1967).

55. Булатов В. В., Текстер Е. Н. Труды Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета, вып. 55, 170 (1961).
56. Бусев А. И., Иванюшкин М. М. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 11, 172 (1960).
57. Бухарин А. Ф. Сборник трудов Всес. н.-и. горно-металлургического ин-та цветных металлов, № 5, 209 (1959).
58. Быкова А. А. Зав. лаб., 19, 659 (1953).
59. Бырчко В. М. Кандидатская диссертация. МГУ, 1964.
60. Вайнштейн Ю. И., Ротенштейн М. М. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 19. М., изд. ИРЕА, 1971, стр. 49.
61. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Жукова Л. К., Фурсик Г. А., Муравенко В. П., Малькова Н. В., Чулахина В. М. Сб. «III Всесоюзная конференция по полупроводниковому карбиду кремния». М., 1970, стр. 246; РЖХим, 1971, 2Г 188.
62. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Муравенко В. П. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 614.
63. Василевская Л. С., Садофьева С. А., Омельяновская О., Кондрашина А. И. Там же, стр. 119.
64. Васильева Е. В. Ж. аналит. химии, 2, 167 (1947).
65. Вахтин В. С., Филиппов Е. М. Цветные металлы, № 12, 14 (1968).
66. Владимирова В. Ф., Багдасаров К. Н., Коваленко П. Н., Османов Х. А. Сб. «Современные методы химической технологии и контроля производства», Изд-во Ростовск. гос. ун-та, 1968, стр. 78.
67. Воскресенский П. И. Авт. свид. СССР 133673 (1960); Бюлл. изобр., № 22 (1960).
68. Гавриш М. Л., Галинжер И. С. Ж. неорган. химии, 9, 1289 (1964).
69. Ганиев А. Г., Нишанов П. Х., Каримжолов Д. Сб. «Нейтронно-активационный анализ». Ташкент, «Фан», 1971, стр. 130.
70. Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Холматова П., Рахимов Х., Рыбнов В. В., Рызаева Ш. Ш. Сб. «Активационный анализ благородных металлов». Ташкент, «Фан», 1970, стр. 24.
71. Герасимов Б. А., Гокием Е. П. Труды Груз. с.-х. ин-та, 61, 369 (1964).
72. Гершунс А. Л., Калмыков Л. З. Зав. лаб., 26, 152 (1960).
73. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
74. Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Сильванович Ю. А., Иванов Г. В. Радиохимия, № 6, 748 (1968).
75. Гильберт Э. Н., Торгов В. Г., Михайлов В. А., Артюхин П. И., Николаев А. В. Докл. АН СССР, 174, 1329 (1967).
76. Гинабург В. И., Вигнер Г. И. Ж. аналит. химии, 17, 631 (1962).
77. Гинабург В. Л., Лернер Л. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 459.
78. Гинабург В. Л., Лившиц Д. М., Сатарина Г. И. Ж. аналит. химии, 19, 1089 (1964).
79. Гинабург В. Л., Лившиц Д. М., Сатарина Г. И. Сб. «Анализ благородных металлов». М., «Наука», 1965, стр. 93.
80. Гиссин Ю. С. Уч. зап. Пятигорского фармацевтического ин-та, 2, 271 (1957).
81. Годнева М. М., Водяникова Р. Д. Ж. аналит. химии, 20, 831 (1965).
82. Голуб А. М. Ж. общ. химии, 26, 1837 (1956).
83. Голуб А. М. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, № 4, 685 (1958).
84. Голуб А. М. Укр. хим. ж., 19, 467 (1953).
85. Голуб А. М., Померанц Г. Б. Ж. неорган. химии, 4, 769 (1959).
86. Голуб А. М., Скопенко В. В. Докл. АН СССР, 138, 601 (1961).
87. Голуб А. М., Скопенко В. В. Там же, стр. 851.
88. Голуб А. М., Скопенко В. В. Ж. неорган. химии, 6, 140 (1961).
89. Горгораки В. И., Герасимова А. В. Докл. АН СССР, 199, 350 (1971).

90. *Гороховский В. М., Зотикова С. В., Артишевская И. Ф.* Труды Всес. н.-и. кинофотоинститута, вып. 46, 83 (1962).
91. *Горюнова И. Ф.* Научные труды Иркутского н.-и. ин-та редких и цветных металлов, вып. 17, 63 (1968).
92. *Горюшина В. Г., Гайлис Е. А.* Зав. лаб., 22, 905 (1956).
93. *Гостюковска Б., Экерт Г.* 2. Internat. Sympos. Reinschstoffe Wiss. und Techn. Dresden, 1965, Teil 2. Berlin, 1966, S. 171.
94. *Гото М., Исии Д. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 90, 1250, A67 (1969); РЖХим, 1970, 15Г53.
95. *Гото М., Ота Х., Исии Д. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 92, 468, A27 (1971); РЖХим, 1971, 23Г80.
96. *Гохштеин Я. П., Вольнец М. П., Юхтанова В. Д.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 5 (1960).
97. *Громошинская Т. Ф.* Сб. «Методы апализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 299.
98. *Грушина Н. В., Цевун В. И., Храпченкова Г. В., Ерденбаева М. И., Козин Л. Ф.* Ж. аналит. химии, 21, 980 (1966).
99. *Гусев С. И., Кетова Л. А.* Сборник научных трудов Пермского медицинского ин-та, вып. 41, 148 (1962).
100. *Гутько А. Д., Ткачева Г. В., Панкратова Н. И., Козлева З. Н., Воробьев Н. К.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., «Наука», 1965, стр. 114.
101. *Гутько А. Д., Фирсова И. Н., Козлева З. И.* Сб. «Спектральный анализ в геологии и геохимии». М., «Наука», 1967, стр. 243.
102. *Гюннер Э. А.* Ж. неорган. химии, 8, 423 (1963).
103. *Давлетшин Э. Ю., Айдаров Т. К.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 431.
104. Данные хроматографического анализа. Таблицы 50—52. J. Chromatogr., 9, Suppl. D41 (1962).
105. *Дезути М.* Bull. Fac. Engrn. Hiroshima Univ., 15, 173 (1967); РЖХим, 1968, 10Г51.
106. *Дей А. К.* Докл. АН СССР, 58, 1047 (1947).
107. *Добровольский Н. Ф.* Сообщение научных работ Всесоюзного научного хим. общества им. Д. И. Менделеева, № 3, 12 (1953).
108. *Долгих В. И., Бобиков П. И., Борбат В. Ф., Ферберг М. Б.* Сб. «Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции». М.—Л., «Химия», 1966, стр. 306.
109. *Долгорукова Г. С., Городениева Т. Б., Студенская Л. С., Степин В. В., Пастухова М. М.* Труды ВНИИ стандартных образцов и спектральных эталонов, 2, 39 (1965).
110. *Дугаева Л. И., Новик Р. М.* Сб. «Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа». Кшишев, «Штинца», 1969, стр. 179.
111. *Дутов А. Г., Леушкина Г. В., Лобанов Е. М., Линкевич В. Ж.* Сб. «Активационный анализ благородных металлов». Ташкент, «Фан», 1970, стр. 110.
112. *Езерская Н. А.* Кандидатская диссертация. М., ИОНХ АН СССР, 1955.
113. *Ефимова М. Г., Пономарева Л. С., Егорова В. М.* Сборник трудов Всес. н.-и. горно-металлургического ин-та цветных металлов, № 9, 17 (1965).
114. *Ефремов Г. В., Чайкина Н. И.* Вестн. ЛГУ, № 16, 151 (1962).
115. *Жаровский Ф. Г.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 3, 101 (1951).
116. *Жданова М. В.* Зав. лаб., 29, 1307 (1963).
117. *Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Славный В. А., Шрейдер Е. А.* Таблицы спектральных линий. Изд. 3-е. М., «Наука», 1969, стр. 753.
118. *Зайцев В. Н.* Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 3, № 11, 69 (1965).
119. *Зарембо Ю. Г., Кореннова Н. Г.* Труды Центрального н.-и. горно-разве-

- дочного ин-та цветных, редких и благородных металлов, вып. 93, 103 (1970).
120. *Захаров Л. С., Айдаров Т. К.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 201.
 121. *Зверева М. Н., Виноградова Н. И.* Вестн. ЛГУ, № 10, 142 (1961).
 122. *Звягинцев О. Е., Кулак А. И. Ж.* неорг. химии, 2, 1687 (1957).
 123. *Зильберштейн Х. И., Никитина О. Н.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 78.
 124. *Зильберштейн Х. И., Никитина О. Н., Семов М. П.* Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 139.
 125. *Зильберштейн Х. И., Никитина О. Н., Семов М. П., Легеза С. С.* Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 4, № 9, 87 (1967).
 126. *Золотавин В. Л., Троицкая Т. Б.* Сб. «Методы анализа черных и цветных металлов». Свердловск — Москва, Металлургиздат, 1953, стр. 125.
 127. *Золотов Ю. А.* Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968, стр. 78.
 128. *Ианич Т., Челап М. Б., Шпанович Ж. Ф.* Гласник хем. друшт. Београд, 25—26, 531 (1960—1961); РЖХим, 1963, 16Г55.
 129. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961.
 130. *Имаеси С., Фуруя К., Огазара И., Камада Х.* Бунсэки кагаку, 15, 1227 (1966); РЖХим, 1967, 9Г143.
 131. *Имаи Т.* Бунсэки кагаку, 15, 109 (1966); РЖХим, 1967, 2Г124.
 132. *Иосимори Т., Ямада Ц., Хонго Ц., Такэути Ц. J.* Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 65, 1808, A120 (1962); РЖХим, 1963, 14Г73.
 - 132а. *Исии Д., Такэути Ц.* Бунсэки кагаку, 11, 174 (1962); РЖХим, 1963, 6Г55.
 133. *Кабанова О. Л., Данющенкова М. А. Ж.* апалит. химии, 18, 780 (1963).
 134. *Кавазата М., Кадзэяма Р.* Бунсэки кагаку, 14, 583 (1965); РЖХим, 1966, 5Г120.
 135. *Кавазата М., Мотидзюки Х., Мисаки Т.* Бунсэки кагаку, 11, 1017 (1962); РЖХим, 1963, 11Г69.
 136. *Кадаков Р. З., Землянкевич М. М.* Радиотехническое производство, № 8, 17 (1957).
 137. *Калинин С. К., Файн Э. Е.* Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М., «Недра», 1969, стр. 198.
 138. *Калямин А. В.* Радиохимия, 5, 749 (1963).
 139. *Канэнива Н., Хомма Э., Магодзүми К., Сучай А.* Annual. Rept. Fac. Pharmacy Kanasawa Univ., 11, 49 (1961); РЖХим, 1962, 21Д10.
 140. *Капустинский А. Ф.* Докл. АН СССР, 28, 144 (1940).
 141. *Кашлинская С. Э., Стрельникова Н. П., Преловская Э. Я.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., «Наука», 1965, стр. 16.
 142. *Кедринский И. А.* Зав. лаб., 27, 538 (1961).
 143. *Кибоку М., Иосимура Г.* Бунсэки кагаку, 9, 1015 (1960); РЖХим, 1961, 14Д30.
 144. *Кива Н. К., Ройзенблат Е. М., Брайнина Х. З.* Методы анализа и контроля производства в химической промышленности, вып. 1. М., изд. НИИТЭХИМ, 1967.
 145. *Киносита Я., Коижэ Х., Охаси К.* Bull. Nagoya Univ. Pharm. School, 11, 37 (1963); РЖХим, 1965, 10Г70.
 146. *Киносита Я., Коижэ Х., Охаси К.* Бунсэки кагаку, 14, 606, 610 (1965); РЖХим, 1966, 14Г10, 14Г55.
 147. *Клар М. М.* Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья. Изд-во ЛГУ, 1960.
 148. *Климкович Е. А., Нашиванько Л. В., Симаева Н. И., Усатенко Ю. И.* Химическая технология. Республиканский межведомственный научно-технический сборник, вып. 17, 178 (1971).
 149. *Климов И. Т.* Сб. «Современные методы анализа природных вод». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 67.
 150. *Ковалева А. Г., Кузьберг Л. М.* Уч. зап. Саратовского гос. ун-та, 75, 79 (1962).

151. Коваленко П. Н., Гейдерович О. И. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, № 2, 294 (1958).
152. Коваленко П. Н., Иванова З. И., Секретова Л. В. Зав. лаб., 35, 409 (1969).
153. Коваленко П. Н., Иванова З. И., Чеботарев В. К., Дионисьев В. Д. Ж. аналит. химии, 24, 1810 (1969).
154. Ковалив Ю. Д., Туркевич Б. М. Фармацевтический ж., № 5, 28 (1969).
155. Кодыма М., Хаба И. Bull. Fac. Liberal Arts Ibaraki Univ. (Natur. Sci.), № 13, 17 (1962); РЖХим, 1964, 1Г61.
156. Косв К. Ж. аналит. химии, 19, 1053 (1964).
157. Козлова М. Д., Левин В. И. Радиохимия, 7, 430 (1965).
158. Козлова М. Д., Левин В. И. Там же, стр. 534.
159. Колосов И. В. Докл. Московской с.-х. академии им. К. А. Тимирязева, 70, 133 (1961).
160. Колпакова Н. А., Каплин А. А., Стромберг А. Г. Ж. аналит. химии, 23, 665 (1968).
161. Колпакова Н. А., Немтинова Г. М., Каплин А. А. Зав. лаб., 35, 529 (1969).
162. Колтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж. Полярография. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
163. Комарь Н. П. Уч. зап. Харьковского гос. ун-та, 54, 113 (1954).
164. Кондрашина А. И., Муравенко В. П., Василевская Л. С., Садофьева С. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 74.
165. Коновалов Д. П. ЖРФХО, 30, 367 (1898).
166. Копышева Н. М. Зав. лаб., 34, 692 (1968).
167. Коренман И. М. Ж. общ. химии, 16, 157 (1946).
168. Коренман И. М. Ж. общ. химии, 21, 1961 (1951).
169. Коренман И. М. Mikrochemie, 14, 182 (1933).
170. Коренман И. М. Микрорентгенография. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
171. Коренман И. М. Pharm. Zentralhalle, 72, 225 (1931).
172. Коренман И. М. Pharm. Zentralhalle, 74, 54 (1933).
- 172а. Коренман И. М., Шелянова Ф. Р., Мулянов П. В. Труды по химии и хим. технологии, вып. 1, 118 (1958).
173. Косарева В. Г., Тер-Степаняни В. Г. Сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». М., изд. МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1967, стр. 51.
174. Косая Е. А., Слюсарев А. П. Сб. «Вопросы общей и прикладной физики». Алма-Ата, «Наука», 1969, стр. 260.
175. Кочеров Н. П., Перфилов Н. А. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 9, 360 (1964).
176. Кошкин Н. В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 5, 198 (1962).
177. Красильникова Л. Н., Ефимова М. Г., Пономарева Л. С. Сб. «Анализ благородных металлов». М., «Наука», 1965, стр. 161.
178. Красильникова Л. Н., Ефимова М. Г., Пономарева Л. С. Сборник трудов Всес. н.-и. горно-металлургического ин-та цветных металлов, № 9, 9 (1965).
179. Красильникова Л. Н., Ефимова М. Г., Романенко Н. А., Колесникова В. А. Сборник трудов Всес. н.-и. горно-металлургического ин-та цветных металлов, № 7, 348 (1962).
180. Краткая химическая энциклопедия, т. 4. М., «Советская энциклопедия», 1965, стр. 811.
181. Креймер С. Е., Ломехова А. С., Стогова А. В. Ж. аналит. химии, 17, 674 (1962).
182. Кротова И. К., Кошелева М. М. Сб. «Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей». М., «Наука», 1966, стр. 358.
183. Кротова И. К., Кошелева М. М. Сб. «Новые методы анализа и исследования в основной химии». М., изд. НИИУИФ, 1962, стр. 8.
184. Кротова И. К., Кошелева М. М., Твердова Н. А., Ильевская Т. И.,

- Колыхалов Ю. Н.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 254.
185. *Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Г. В.* Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
 186. *Кузьмин Н. М., Белая В. П., Калининченко В. Р., Якименко Л. М.* Зав. лаб., 29, 691 (1963).
 187. *Кузьмин Н. М., Журавлев Г. И., Кузовлев И. А., Галактионова А. Н., Захарова Т. И.* Ж. аналит. химии, 24, 429 (1969).
 188. *Кузьмин Н. М., Хоркина Л. С., Кузовлев И. А.* Там же, стр. 589.
 189. *Кузьмина Н. Н., Сонгина О. А.* Ж. аналит. химии, 18, 323 (1963).
 190. *Кукула Ф.* Isotopenpraxis, 6, 303 (1970).
 191. *Кульберг Л. М.* Ж. прикл. химии, 10, 567 (1937).
 192. *Кульберг Л. М.* Зав. лаб., 8, 421 (1939).
 193. *Кульберг Л. М.* Органические реактивы в аналитической химии. М., Госхимиздат, 1950.
 194. *Кульберг Л. М., Леднева А. М.* Ж. аналит. химии, 2, 131 (1947).
 195. *Кульберг Л. М., Леднева А. М.* Материалы института химической технологии АН УССР, № 4, 37 (1937).
 196. *Кульберг Л. М., Ройтман А. Я.* Уч. зап. Саратовского гос. ун-та, 34, 142 (1954).
 197. *Кульберг Л. М., Рязанов И. П., Бадеева Т. И.* Уч. зап. Саратовского гос. ун-та, 43, 127 (1956).
 198. *Кульберг Л. М., Серебряный С. Б.* Ж. аналит. химии, 2, 131 (1947).
 199. *Кульберг Л. М., Серебряный С. Б.* Ж. общ. химии, 6, 1335 (1936).
 200. *Кульберг Л. М., Серебряный С. Б.* Зап. Ин-та хим. технологии АН УССР, № 4, 37 (1937).
 201. *Кунимина Н., Угадзги Х., Ябэ К.* Бунсэки кагаку, 13, 679 (1964).
 202. *Куранов А. А., Рукша Н. П.* Материалы 3-го Уральского совещания по спектроскопии, 1960. Свердловск, Металлургиздат, 1962, стр. 91.
 203. *Куранов А. А., Рукша Н. П., Свиридова М. М.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 139.
 204. *Куранов А. А., Свиридова М. М.* Материалы 1-го Уральского совещания по спектроскопии, 1956. Свердловск, Металлургиздат, 1958, стр. 85.
 205. *Лаврова Е. А., Кузнецова А. В.* Зав. лаб., 31, 50 (1965).
 206. *Лазарев А. И., Лазарева В. И., Скотникова Г. А., Поддубиенко В. П.* Сб. «Новые методы химического анализа материалов», № 2, М., изд. МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1971, стр. 74.
 207. *Ларина Л. К., Беленкова Н. С., Сачкова Н. Ф.* Ж. аналит. химии, 22, 808 (1967).
 208. *Ласкорин Б. Н., Шиврин Г. Н., Плаксин И. Н.* Докл. АН СССР, 139, 1170 (1961).
 209. *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
 210. *Левин В. И., Козлова М. Д.* Радиохимия, 7, 437 (1965).
 211. *Левин В. И., Козлова М. Д.* Радиохимия, 8, 533 (1966).
 - 211а. *Левитман Х. Я., Горная Е. В.* Сборник научных трудов Белорусского политехнического ин-та, вып. 87, 55 (1959).
 212. *Лельчук Ю. Л.* Ж. неорганической химии, 3, 2453 (1958).
 213. *Лельчук Ю. Л., Сурнина Л. В., Бархатова В. И.* Ж. общ. химии, 25, 1685 (1955).
 214. *Леонтьева К. Д., Самохвалова Л. Г.* Сборник научных трудов Гинццветмет, № 19, 706 (1962).
 215. *Лещикина Г. В., Лобанов Е. М., Дутов А. Г., Матвеева Н. П.* Сб. «Активационный анализ благородных металлов». Ташкент, «Фан», 1970, стр. 115.
 216. *Либина Р. И., Марголин Л. С., Миллер А. Д., Сергеев Е. А.* Труды Всес. п.-и. ин-та методики и техники разведки, сб. 3, 917 (1961).
 217. *Лисицына Д. Н., Шербов Д. П.* Ж. аналит. химии, 25, 2310 (1970).
 218. *Лисицына Д. Н., Шербов Д. П.* Сб. «Исследование цветных и флуорес-

- центных реакций для определения благородных металлов». Алма-Ата, изд. Казахского ин-та минерального сырья, 1969, стр. 91.
219. *Логина Л. Г.* Зав. лаб., 22, 1315 (1956).
 220. *Логина Л. Г.* Бюлл. научно-технической информации. Мин-во геологии и охраны недр СССР, № 1, 138 (1955).
 221. *Ломакина Л. Н., Тарасевич Н. М., Агасян П. К.* Зав. лаб., 24, 270 (1958).
 222. *Лотарева В. И.* Ж. аналит. химии, 20, 790 (1965).
 223. *Лукина М. А.* Научные труды Иркутского н.-и. ин-та редких и цветных металлов, вып. 14, 158 (1966).
 224. *Лысенко В. И., Ким А. Г.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 15, 200 (1965).
 225. *Лыцова Г. Г.* Зав. лаб., 28, 543 (1962).
 226. *Лю Бик-у.* Хуасюе шинзе, 14, 601 (1960).
 227. *Ляликов Ю. С., Дугаева Л. И., Новик Р. М.* Ж. аналит. химии, 26, 567 (1971).
 228. *Ляликов Ю. С., Мадан Л. Г.* Зав. лаб., 34, 8 (1968).
 229. *Ляликов Ю. С., Пискунова В. Н.* Ж. физ. химии, 28, 127 (1954).
 230. *Макарьянц А. И., Заглодина Т. В., Шувалова Е. Д.* Сборник научных трудов Гинцветмет, № 12, 130 (1956).
 231. *Маковский М. Е.* Ж. аналит. химии, 25, 1226 (1970).
 232. *Манолов Р. К.* Научные труды Высш. ин-та хранит. и вкус. пром. Пловдив, 12, 279 (1965).
 233. *Манолов Р. К., Манева Д.* Научные труды Высш. ин-та хранит. и вкус. пром. Пловдив, 11, 242 (1964).
 234. *Маркова А. Н., Астафьева Е. А.* Бюлл. научно-технической информации. Мин-во геологии и охраны недр СССР, № 8, 70 (1962).
 235. *Маркова Н. В., Сумакова Н. С., Якубцева Т. В., Полторахина А. К.* Труды Центрального н.-и. горно-разведочного ин-та цветных, редких и благородных металлов, вып. 82, 247 (1969).
 236. *Маркова Н. В., Якубцева Т. В.* Труды Центрального н.-и. горно-разведочного ин-та цветных, редких и благородных металлов, вып. 97, 175 (1971).
 237. *Марченко З.* Фотометрические методы определения элементов. М., «Мир», 1971, стр. 364.
 238. *Мельниченко Л. М., Гюннер Э. А.* Ж. неорган. химии, 12, 1524 (1967).
 239. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». Под ред. А. П. Виноградова и Д. И. Рябчикова. М., Изд-во АН СССР, 1961.
 240. *Мива Т., Оки С., Мидзүкэ А.* Бунсэки кагаку, 17, 819 (1968); РЖХим, 1968, 23Г115.
 241. *Мигаль П. К., Плавя К. И.* Ж. неорган. химии, 10, 2517 (1965).
 242. *Мидзүкэ А., Мицуя Н.* Бунсэки кагаку, 17, 1259 (1968); РЖХим, 1969, 8Г65.
 243. *Мидзүкэ А., Фукуда К., Судзүки Д.* Бунсэки кагаку, 18, 519 (1969); РЖХим, 1970, 2Г34.
 244. *Мизецкая И. Б., Калашник Л. М., Кулик О. И., Черныш И. Г.* Изв. АН МолдССР, серия биол. и хим. н., № 11, 45 (1964).
 245. *Милин В. П.* Электронографический метод анализа. Изд. Саратовского гос. ун-та, 1966, стр. 101, 126.
 246. *Миронов В. Е.* Радиохимия, 4, 707 (1962).
 247. *Миронов В. Е.* Радиохимия, 5, 118 (1963).
 248. *Мисуми С. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 74, 493 (1953); РЖХим, 1955, 26045.
 249. *Михайлов В. А., Назин А. Г.* Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 2, № 7, 21 (1964).
 250. *Михайлова Т. П., Резепина В. А., Доценко Л. Г.* Ж. аналит. химии, 25, 1477 (1970).
 251. *Мищенко А. И., Сонгина О. А.* Зав. лаб., 29, 162 (1963).
 252. *Мищенко К. П., Туманова Т. А., Флис И. Е.* Ж. аналит. химии, 15, 211 (1960).

253. *Миямото М.* Бунсэки кагаку, 9, 869 (1960); РЖХим, 1961, 11Д72.
254. *Миямото М.* Бунсэки кагаку, 10, 317 (1961); РЖХим, 1961, 23Д37.
255. *Молева В. С., Пейзулаев Ш. И.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 331.
256. *Морита К., Нака К. J.* Spectroscop. Soc. Japan, 14, 195 (1966); РЖХим, 1967, 12Г168.
257. *Мосулишвили Л. М., Кучава Н. Е., Гинтури Э. Н.* Сообщ. АН ГрузССР, 59, 93 (1970).
258. *Музгин В. Н., Золотавин В. Л., Гаврилов Ф. Ф., Балаев В. Н.* Зав. лаб., 30, 697 (1964).
259. *Музгин В. Н., Золотавин В. Л., Гаврилов Ф. Ф.* Материалы 4-го Уральского совещания по спектроскопии, 1963. М., «Металлургия», 1965, стр. 109.
260. *Мураками Т., Исихара И., Уэсури К.* Rept. Nimeji Techn. Coll., N 15, 125 (1962); РЖХим, 1964, 1Г177.
261. *Мурано М.* Бунсэки кагаку, 11, 735 (1962); РЖХим, 1963, 9Г71.
262. *Муромцев Б. А., Ротникова В. Д.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 75.
263. *Мустафин И. С., Фрумина Н. С., Давыдова Н. И., Чепурова Ю. А., Петрикова К. Г.* Ассортимент реактивов на серебро. М., изд. НИИТЭХИМ, 1970.
264. *Мухамеджанова Д., Талипов Ш. Т., Хадеев В. А.* Узб. хим. ж., № 4, 12 (1970).
265. *Мюнкс М.* Зав. лаб., 34, 165 (1968).
266. *Нагаи Х., Дэгүти Т. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 86, 516, A32 (1965); РЖХим, 1966, 14Г44.
267. *Назаренко В. А., Шустова М. В., Лебедева Н. В., Шитарева Г. Г., Бирюк Е. А., Равицкая Р. В.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 40.
268. *Назаретян А. М., Андриющенко Ф. К.* Укр. хим. ж., 29, 484 (1963).
269. *Назарова Л. В.* Ж. неорган. химии, 10, 2509 (1965).
270. *Назарова Л. В., Аблов А. В.* Ж. неорган. химии, 7, 1305 (1962).
271. *Накагава Г. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 81, 1533 (1960); РЖХим, 1961, 9Д44.
272. *Накаи Т., Ядзима С., Окада М., Камэмото Ю., Сиба К. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 81, 1422 (1960); РЖХим, 1961, 10Д62.
273. *Накамура М., Савада К.* Nat. Techn. Rept., 10, 456 (1964); РЖХим, 1965, 20Г135.
274. *Накано С. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 75, 506 (1954); РЖХим, 1957, 19452.
275. *Накасима Р., Маруяма Т., Фурукава М.* Rept. Got. Industr. Res. Inst., Nagoya, 17, 241 (1968); РЖХим, 1970, 4Г183.
276. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии, т. 3. М., «Химия», 1970.
277. *Нива И., Муси С. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 81, 1558 (1960); РЖХим, 1961, 14Д21.
278. *Никитин В. Н., Оболонцев Л. А.* Труды Центрального н.-и. горно-разведочного ин-та цветных, редких и благородных металлов, вып. 97, 169 (1971).
279. *Никитина Е. И.* Зав. лаб., 19, 1040 (1953).
280. *Никитина Н. Г., Сенягин М. М.* Сборник научных трудов по проблеме микроэлектроники, вып. 2. Изд. Моск. ин-та электронной техники, 1969, стр. 357.
281. *Никифорова З. П., Кремер В. А.* Сб. «Материалы научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава Харьковского ин-та радиоэлектроники». Изд. Харьковского гос. ун-та, 1969, стр. 208.
282. *Николаев А. В., Торгов В. Г., Гильберт Э. Н., Михайлов В. А., Пронин В. А., Стадникова Л. Г., Котляревский И. Л.* Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 6, № 122, 142 (1967).
283. *Нисимура К., Имаи Г., Окумура К.* Бунсэки кагаку, 13, 803 (1964); РЖХим, 1965, 13Г136.

284. *Новиков В. М., Бондаренко В. К.* Зав. лаб., **34**, 1080 (1968).
285. *Новоселов В. А., Айдаров Т. К.* Материалы 4-го Уральского совещания по спектроскопии, 1963. М., «Металлургия», 1965, стр. 104.
286. *Новоселов В. А., Айдаров Т. К.* Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. **1** (9), 108 (1964).
287. *Новоселов Р. И., Музыкантов З. А., Птицын Б. В.* Ж. неорган. химии, **9**, 2590 (1964).
288. *Новоселов Р. И. Музыкантов З. А., Птицын Б. В.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., «Наука», 1965, стр. 46.
289. *Ноткина М. А., Петрова Е. И., Черкашина Т. В., Черников Ю. А.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **15**, 80 (1965).
290. *Ноткина М. А., Солодовник С. М., Василевская Л. С., Назарова Н. Г.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 513.
291. *Нюсик Я. М., Индиченко Л. Н., Дудыкина А. С.* Сб. «Спектральный анализ в геологии и геохимии». М., «Наука», 1967, стр. 156.
292. *Окада М.* Rept. Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, **58**, 54 (1963); РЖХим, 1964, 2Г66.
293. *Окумура И., Дзэуги М.* Бунсэки кагаку, **18**, 651 (1969); РЖХим, 1969, 21Г166.
294. *Ольшанова К. М., Коншшева А. С.* Труды Воронежского гос. ун-та, **72**, № 227 (1969).
295. *Ольшанова К. М., Морозова П. М., Копылова В. Д.* Зав. лаб., **29**, 24 (1963).
296. *Орленко А. Ф., Фесенко Н. Г.* Z. anal. Chem., **107**, 411 (1936).
297. *Орлова М. Н., Яцимирский К. Б.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, **3**, 630 (1960).
298. *Орлова М. Н., Яцимирский К. Б.* Сб. «Вопросы анализа благородных металлов». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 47.
299. *Оробинская В. А.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., «Наука», 1965, стр. 182.
300. *Ожаси К., Ямамото К.* Бунсэки кагаку, **19**, 1569 (1970); РЖХим, 1971, 13Г102.
301. *Пащенко А. И., Сонгина О. А.* Зав. лаб., **30**, 1064 (1964).
302. *Певцов Г. А., Красильщиков В. З.* Ж. аналит. химии, **19**, 1100 (1964).
303. *Певцов Г. А., Красильщиков В. З., Скузватова Т. П.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 81.
304. *Певцов Г. А., Манова Т. Г.* Там же, стр. 88.
305. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Красильщик В. З.* Там же, стр. 515.
306. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Красильщик В. З.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. **30**, 186 (1967).
307. *Певцов Г. А., Скузватова Т. П.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. **27**, 73 (1965).
308. *Пелькис П. С., Пулко Л. С.* Укр. хим. ж., **17**, 93 (1951).
309. *Перминова Д. Н., Щербов Д. П.* Сб. «Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье». Алма-Ата, изд. Казахского ин-та минерального сырья, 1967, стр. 92.
310. *Пилипенко А. Т.* Ж. аналит. химии, **8**, 286 (1953).
311. *Пилипенко А. Т., Лисецкая Г. С.* Укр. хим. ж., **19**, 81 (1953).
312. *Пихтин А. Н.* Зав. лаб., **31**, 559 (1965).
313. *Пичугина В. П., Рябых С. М.* Изв. Томского политехнического ин-та, **199**, 66 (1969).
314. *Плаксин И. Н., Ласкорин Б. Н., Шиврин Г. Н.* Цветные металлы, № **9**, 20 (1961).
315. *Плаксин И. Н., Петков П. М., Старчик Л. П., Стогова Г. Б.* Труды I Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу, 1962, Ташкент, «Фан», 1964, стр. 126.
316. *Плаксин И. Н., Шиврин Г. Н.* Докл. АН СССР, **150**, 870 (1963).

317. *Плаксин И. Н., Шиврин Г. Н.* Изв. вузов, Цветная металлургия, № 2, 50 (1965).
318. *Плесков Ю. В., Кабанов Б. Н.* Ж. неорган. химии, 2, 1807 (1957).
319. *Плотников В. И.* Зав. лаб., 24, 927 (1958).
320. *Поганова Т. А.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 307.
321. *Подорванова Н. Ф.* Ж. аналит. химии, 26, 818 (1971).
322. *Подчайнова В. Н.* Труды Уральского политехнического ин-та, сб. 57, 26 (1956).
323. *Полумина О. М.* Зав. лаб., 17, 932 (1951).
324. *Полякова В. В., Федорова В. В.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 460.
325. *Попель А. А., Воос Г. А.* Уч. зап. Казанского ун-та, 124, 195 (1965).
326. *Попов П. Г.* Наукові праці Харківськ. ін-ту інж. комун. буд-ва, зб. 8, 219 (1958).
327. *Поржупова Н. А., Ларина Л. К., Беленкова Н. С.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 400.
328. *Потапова Т. А., Семенова Т. В.* Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 113.
329. *Потальева Л. Е.* Ж. научной и прикладной фотографии и кинематографии, 15, 363 (1970).
330. *Потылицына Л. Г., Столяров К. П.* Вестн. ЛГУ, № 22, 136 (1964).
331. *Просняк Н. С., Сухан В. В.* Укр. хим. ж., 36, 95 (1970).
332. *Пшеницын Н. К., Юзко М. И., Сальская Л. Г.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 29.
333. *Римский-Корсаков А. А., Смирнов А. А., Смирнов В. В., Чуборов М. Н.* Радиохимия, 9, 388 (1967).
334. *Руднев Н. А., Павленко Л. И., Малофеева Г. И., Симонова Л. В.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 159.
335. *Руднев Н. А., Павленко Л. И., Малофеева Г. И.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 16, 99 (1968).
336. *Рудневский Н. К., Малкова О. П.* Труды по химии и хим. технологии (Горький). № 2, 336 (1962).
337. *Рудневский Н. К., Туманова А. Н., Максимов Д. Е., Ломзилова Л. В.* Ж. прикл. спектроскопии, 11, 783 (1969).
338. *Русанов А. К., Ильясова Н. В.* Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М., Гостеолтехиздат, 1958.
339. *Рыбаков Б. Н., Ашишкин Е. А., Кузнецов В. В.* Изв. естественно-научного ин-та при Пермском ун-те, 14, 27 (1960).
340. *Рязанов И. П., Хавова И. П.* Сборник научных трудов Магнитогорского горно-металлургического ин-та, вып. 16, 141 (1958).
341. *Рязанов И. П., Хавова И. П.* Сборник научных трудов Магнитогорского горно-металлургического ин-та, вып. 23, 92 (1961).
342. *Савичев Е. И., Шугуров Э. В.* Ж. аналит. химии, 22, 1320 (1967).
343. *Сакретова Л. В., Коваленко П. Н., Иванова З. И.* Сб. «Современные методы химической технологии и контроля производства». Изд. Ростовск. гос. ун-та, 1968, стр. 57.
344. *Селиванова Н. М., Зубова Г. А., Финкельштейн Ф. И.* Ж. физ. химии, 33, 2365 (1959).
345. *Селиванова Н. М., Лецинская З. Л., Ключина Т. В.* Ж. физ. химии, 36, 1348 (1962).
- 345а. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964.
346. *Серебро.* Сб. «Методы химического анализа минерального сырья». М., «Недра», 1968, стр. 39.
347. *Сильниченко В. Г.* Уч. зап. Московского областного педагогического ин-та, 84, 119 (1959).
348. *Синякова С. И., Цветкова Л. А.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 191 (1960).
349. *Сибара Я.* Бундсэки кагаку, 10, 1290 (1961); РЖХим, 1962, 16Д42.

350. *Скопенко В. В.* Вісник Київськ. Ун-ту, серія астрон., фіз. та хімії, № 4, вип. 1, 81 (1961).
351. *Скрипка А. И.* Труды Львовского медицинского ин-та, 12, 49 (1957).
352. *Скрипник Н. А., Бондаренко Г. Ф., Шитова Е. И., Силина Н. Б.* Сборник научных трудов ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, вып. 4, 171 (1970).
353. *Смелов В. С., Ланин В. П., Смык З. А.* Радиохимия, 12, 894 (1970).
354. *Солодовник С. И., Кондрашина А. И., Баранова Л. Л.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 241.
355. *Сонгина О. А.* Зав. лаб., 19, 887 (1953).
356. *Сонгина О. А.* Зав. лаб., 21, 665 (1955).
357. *Сонгина О. А., Войлошникова А. П., Козловский М. Т.* Изв. АН КазССР, серия хим., № 101, вып. 4, 80 (1951).
358. *Сонгина О. А., Осанов Х. К., Рождественская З. Б., Гутермазер Т. К.* Ж. аналит. химии, 22, 1170 (1967).
359. *Сонгина О. А., Пащенко А. И., Маслова П. И.* Зав. лаб., 31, 661 (1965).
360. *Сосновская Л. Н.* Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 18, 186 (1963).
361. Спектральный анализ чистых веществ. Под ред. *Х. И. Зильберштейна*. М., «Химия», 1971.
362. Справочник химика. т. 1, изд. 3-е. Л., «Химия», 1971.
363. *Стары И.* Экстракция хелатов. М., «Мир», 1966.
364. *Столяров К. П., Григорьев Н. Н.* Вестн. ЛГУ, № 22, 104 (1959).
- 364а. *Столяров К. П., Фирюлина В. В.* Ж. аналит. химии, 24, 1494 (1969).
365. *Столяров К. П., Фирюлина В. В.* Ж. аналит. химии, 26, 1731 (1971).
366. *Столяров К. П., Фирюлина В. В.* Сб. «Применение органических реагентов в аналитической химии». Изд-во ЛГУ, 1969, стр. 92.
367. *Стрелец Н. А., Гюннер Э. А., Орлянская А. К., Юганова Т. В.* Ж. неорган. химии, 10, 1278 (1965).
368. *Стрельникова Н. П.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 14, 305 (1963).
369. *Стрижевский И. И.* Зав. лаб., 5, 590 (1936).
370. *Субботина А. И., Ефимова Е. С., Петров А. А.* Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1. 106 (1963).
371. *Судзи А., Дан М., Кабасава И.* Бунсэки кагаку, 13, 1037 (1964).
372. *Султанова К. Г., Багдасаров К. Н.* Сборник научных сообщений Дагестанского ун-та, вып. 5, 29 (1969).
373. *Сухан В. В., Улеманн Э., Вольф Л. Ж.* неорган. химии, 12, 455 (1967).
374. *Сухоручкина А. С., Усатенко Ю. И.* Химическая технология. Республиканский межведомственный научно-технический сборник, вып. 7, 81 (1967).
375. *Сычев В. П.* Труды Сибирского физико-технического ин-та, № 32, 67 (1953).
376. *Тажата И., Мошто Г.* Бунсэки кагаку, 15, 862 (1966); РЖХим, 1967, 9Г160.
377. *Тажатани С., Судзүки М., Фудзита Н., Ходзүми К.* Бунсэки кагаку, 14, 597 (1965); РЖХим, 1966, 13Г53.
378. *Такахиса М., Цукагара И., Сибүя С.* Бунсэки кагаку, 20, 188 (1971); РЖХим, 1971, 21Г150.
379. *Такидзгава М., Это Т.* Бунсэки кагаку, 19, 1411 (1970); РЖХим, 1971, 11Г137.
380. *Такэүти Ю. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 82, 1644 (1961); РЖХим, 1962, 21Д71.
381. *Такэүти Ц., Янасисава М.* Бунсэки кагаку, 15, 1059 (1966); РЖХим, 1967, 12Г154.
382. *Талалаев Б. М., Миронова О. Н.* Ж. аналит. химии, 25, 1317 (1970).
383. *Талипов Ш. Т., Обельченко П. Ф.* Труды Среднеазиатского гос. ун-та, 55, 3, 87 (1954).
384. *Тананаев И. В., Качухашвили С. И.* Ж. неорган. химии, 7, 1516 (1962),

385. *Тананаев И. В., Лельчук Ю. Л., Петровитская В. Х.* Ж. общ. химии, **19**, 1207 (1949).
386. *Тананаев Н. А.* Усп. химии, **10**, 621 (1941).
387. *Тананаев Н. А., Золотухина А. П.* Укр. хим. ж., **25**, 654 (1959).
388. *Тананаев Н. А., Лови Р. А.* Ж. прикл. химии, **64**, 214, 291 (1942).
389. *Тарасевич Н. И.* Вестн. МГУ, № 10, 111 (1955).
390. *Тараян В. М., Саркисян А. А., Мушечян А. В.* Арм. хим. ж., **21**, 662 (1968).
391. *Тараян В. М., Погосян А. Н.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, **12**, 728 (1969).
392. *Таскарян Б. Т., Щербов Д. П.* Сб. «Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье». Алма-Ата, изд. Казахского ин-та минерального сырья, 1967, стр. 85.
393. *Темкин О. Н., Флид Р. М., Малахов А. И.* Кинетика и катализ, **3**, 915 (1962).
394. *Типцова В. Г., Андрейчук А. И., Бажанова Л. А.* Ж. аналит. химии, **21**, 1179 (1966).
395. *Типцова В. Г., Красулина Б. С., Михайлов В. А., Семенова И. Б.* Ж. аналит. химии, **23**, 622 (1968).
396. *Типцова-Яковлева В. Г., Дворцан А. Г.* Ж. аналит. химии, **24**, 1141 (1969).
397. *Титова Ю. Г.* Ж. аналит. химии, **6**, 51 (1951).
398. *Тодорова Ц., Жечева Т.* Зав. лаб., **32**, 417 (1966).
399. *Торопов Ю. А.* Сб. «Методы анализа руд Кольского полуострова». Апатиты, Изд-во Кольского филиала АН СССР, 1970, стр. 143.
400. *Торопова В. Ф.* Ж. неорганической химии, **1**, 243 (1956).
401. *Торопова В. Ф.* Ж. неорганической химии, **2**, 515 (1957).
402. *Торопова В. Ф., Андрианов А. А.* Уч. зап. Казанского гос. ун-та, **113**, 59 (1953).
403. *Торопова В. Ф., Кириллова Л. С.* Ж. неорганической химии, **5**, 575 (1960).
404. *Торопова В. Ф., Сайкина М. К., Луцкая Н. К.* Ж. неорганической химии, **6**, 2086 (1961).
405. *Торопова В. Ф., Сиротина И. А., Ротанова В. Б.* Уч. зап. Казанского гос. ун-та, **115**, 61 (1955).
406. *Тульчинский М. Н.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, **5**, 669 (1962).
407. *Туркевич Б. М.* Фармацевтический ж., 1960, 15.
408. *Туркевич Н. М., Гевлич В. Ф.* Ж. аналит. химии, **11**, 180 (1956).
409. *Туркевич Н. М., Мажуха М. П.* Сб. «Некоторые вопросы фармации». Киев, Медиздат УССР, 1956, стр. 103.
410. *Танака Т., Ямасаки К.* Бунсэки кагаку, **18**, 324 (1969); РЖХим, 1969, 17Г172.
411. *Удзихара Ю.* Бунсэки кагаку, **14**, 399 (1965); РЖХим, 1966, 11Г2.
412. *Удзихара Ю., Ниши Э. Я.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **87**, 620, A34 (1966); РЖХим, 1971, 11Г7.
413. Унифицированные методы анализа вод. Под. ред. *Ю. Ю. Лурье*. М., «Химия», 1973, стр. 280.
414. *Усатенко Ю. И., Беклашова Г. Е.* Укр. хим. ж., **25**, 512 (1959).
415. *Усатенко Ю. И., Виткина М. А.* Укр. хим. ж., **23**, 788 (1957).
416. *Усатенко Ю. И., Климович Е. А., Чеботарева Л. В.* Укр. хим. ж., **30**, 979 (1964).
417. *Усатенко Ю. И., Сухоручкина А. С.* Ж. аналит. химии, **18**, 1447 (1963).
418. *Усатенко Ю. И., Шумская А. И.* Зав. лаб., **26**, 149 (1960).
419. *Усубажунов М. У., Власова Л. И.* Сб. «Химия редких и рассеянных элементов». Фрунзе, «Илим», 1969, стр. 89.
420. *Уцуми С., Ито С., Исодзаки А., Танака С.* Коре есуи, № 84, 31 (1965); РЖХим, 1966, 17Г81.
421. *Файнберг С. Ю.* Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1953.

422. Федяшина А. Ф., Юделевич И. Г., Гиндин Л. М., Строкина Т. Г. Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 1, № 3, 83 (1966).
423. Федяшина А. Ф., Юделевич И. Г., Строкина Т. Г. Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 2, № 7, 71 (1965).
424. Ферьянчик Ф. А., Филимонова Г. П. Труды Центрального н.-и. горно-разведочного ин-та цветных, редких и благородных металлов, вып. 49, 124 (1962).
425. Физические методы анализа следов элементов. Под ред. И. П. Алимарина. М., «Мир», 1967.
426. Фирсова И. Н., Рысева Г. В. Сб. «Анализ благородных металлов». М., «Наука», 1965, стр. 206.
427. Фомин В. В. Ж. физ. химии, 7, 1146 (1953).
428. Фраткин З. Г., Волохова М. И., Поливанова Н. Г. Зав. лаб., 27, 846 (1961).
429. Фраткин З. Г., Волохова М. И., Поливанова Н. Г. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 479.
430. Фраткин З. Г., Поливанова Н. Г. Там же, стр. 433, 462.
431. Фраткин З. Г., Поливанова Н. Г. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 12. М., изд. ИРЕА, 1966, стр. 21.
432. Фридман Я. Д., Вересова Р. А., Долгачева Н. В., Сорочан Р. И. Ж. неорган. химии, 8, 676 (1963).
433. Фридман Я. Д., Сарбаев С., Вересова Р. А. Ж. неорган. химии, 7, 305 (1962).
434. Фудзита К. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 75, 653 (1954); РЖХим, 1955, 55287.
435. Фукасаво Ц., Фудзии Г., Мидзуюкэ В. Бунсэки кагаку, 17, 713 (1968).
436. Фукуда А., Инохара К., Онака Р. J. Spectroscop. Soc. Japan, 12, 201 (1964); РЖХим, 1965, 7Г163.
437. Фукуда К., Мидзуюкэ А. Бунсэки кагаку, 17, 65 (1968); РЖХим, 1969, 6Г61.
438. Фукуда К., Мидзуюкэ А. Бунсэки кагаку, 18, 1130 (1969); РЖХим, 1970, 5Г184.
439. Хадеев В. А., Базарбаев А. Т. Узб. хим. ж., № 5, 38 (1960).
440. Халитова Р. С., Сонгина О. А. Труды Химико-металлургического ин-та АН КазССР, 7, 144 (1969).
441. Харасава Ш., Сакамото Т. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 75, 229 (1954); РЖХим, 1957, 15686.
442. Хаттори Т., Куроха Т. Бунсэки кагаку, 11, 723 (1962); РЖХим, 1963, 9Г70.
443. Хедряев Х. Х. Труды Таллинского политехн. ин-та, А, № 228, 141 (1965).
444. Хирано С., Мидзуюкэ А., Иида И., Хасэгава И. Бунсэки кагаку, 12, 61 (1963); РЖХим, 1964, 5Г167.
445. Хирано С., Мидзуюкэ А., Накаи Э. Radioisotopes, 13, 118 (1964); РЖХим, 1965, 3Г69.
446. Хирано С., Мидзуюкэ А., Удзихара Ю. Бунсэки кагаку, 12, 160 (1963); РЖХим, 1964, 1Г150.
447. Ходзюми К., Мидзуюкэ К. Бунсэки кагаку, 9, 952 (1960); РЖХим, 1961, 13Д79.
448. Хейер Э., Скопенко В. В. Ж. неорган. химии, 11, 803 (1966).
449. Хондзо Т., Унииджима Ш., Киба Т. Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3764 (1973).
450. Храпай В. П. Материалы 1-го Уральского совещания по спектроскопии, 1956. Свердловск, Metallurgizdat, 1958, стр. 90.
451. Храпай В. П., Утенко В. С. Сб. «Анализ благородных металлов». М., «Наука», 1965, стр. 101.
452. Ху Чжи-дэ, Се Сю-цзюнь. Acta chim. sinica, 30, 352 (1964); РЖХим, 1965, 14Г49.
453. Цубаки И. Бунсэки кагаку, 11, 657 (1962); РЖХим, 1963, 15Г72.
454. Чайкина Н. И., Ефремов Г. В. Вестн. ЛГУ, № 22, 155 (1963).

455. *Чайкина Н. И., Ефремов Г. В.* Сб. «Методы количественного определения элементов». Изд-во ЛГУ, 1964, стр. 30.
456. *Чайкина Н. И., Клер М. М.* Вестн ЛГУ, № 16, 129 (1964).
457. *Чернизов Ю. А., Добкина Б. М.* Зав. лаб., 15, 1143 (1949).
458. *Чернизов Ю. А., Добкина Б. М.* Зав. лаб., 22, 1019 (1956).
459. *Черняк А. С.* Цветные металлы, № 4, 23 (1967).
460. *Чукланцев В. Г.* Ж. неорганической химии, 1, 1975, 2300 (1956).
461. *Чукланцев В. Г.* Ж. физ. химии, 33, 3 (1959).
462. *Чулкина Л. С., Синякова С. И.* Ж. аналит. химии, 24, 247 (1969).
463. *Чулкина Л. С., Синякова С. И.* Сб. «Определение микропримесей», № 2. М., изд. МДНТИ им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, стр. 25.
464. *Шалварев Кр.* Техника (Болг.), 5, 37 (1956).
465. *Шамеев В. И.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 436, 464.
466. *Шапиро М. Я.* Ж. аналит. химии, 19, 393 (1964).
467. *Шапиро М. Я., Руд М. И.* Ж. прикл. химии, 11, 140 (1938).
468. *Шаталова А. А.* Зав. лаб., 36, 277 (1970).
- 468а. *Шафран И. Г., Бажанова Л. А.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. 28, 7 (1966).
469. *Шварц Д. М., Канорский Л. И.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 377.
470. *Шварц Д. М., Портнова В. В.* Там же, стр. 367.
471. *Шейнлис О. Г.* Ж. общ. химии, 8, 596 (1938).
472. *Ширин Г. Н., Басов А. С., Ласкорин Б. Н., Шиврина Е. М.* Цветные металлы, № 12, 15 (1966).
473. *Шин А. А.* Уч. зап. Карагандинского мед. ин-та, 3, 9 (1966).
474. *Шишкина Н. Н.* Ж. аналит. химии, 15, 431 (1960).
475. *Шкловер Л. П.* Зав. лаб., 28, 686 (1962).
476. *Шкодин А. М., Каркузаки Л. И.* Укр. хим. ж., 27, 48 (1961).
477. *Шкробот Э. П., Тараян М. Г., Бляжман А. А.* Зав. лаб., 32, 18 (1966).
478. *Шульман В. М., Ларионов С. В., Подольская Л. А.* Ж. аналит. химии, 22, 1165 (1967).
479. *Шульман В. М., Савельева З. А., Иерунова Л. Ф.* Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 3, № 11, 54 (1966).
480. *Щербов Д. П., Перминова Д. Н.* Сб. «Исследование и разработка фотометрических методов для определения микропримесей элементов в минеральном сырье». Алма-Ата, изд. Казахского ин-та минерального сырья, 1967, стр. 149.
481. *Щербович Г. В.* Труды Всес. н.-и. геологического ин-та, 125, 200 (1966).
482. *Щиголь М. Б.* Зав. лаб., 15, 1420 (1949).
483. *Щиголь М. Б.* Z. anal. Chem., 91, 182 (1932).
484. *Юаса П., Такаутти К.* Бунсэки кагаку, 12, 298 (1963); РЖХим, 1963, 21Г138.
485. *Юделевич И. Г., Буянова Л. М., Протопопова Н. П., Юдина Н. Г.* Ж. аналит. химии, 25, 1177 (1970).
486. *Юркин П., Сильвестров Н.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 457.
487. *Ягути К., Саито У.* Бунсэки кагаку, 18, 1195 (1969); РЖХим, 1970, 10Г178.
488. *Ядзима С., Камэмото Ю., Сиба К., Онода И.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 82, 194 (1961); РЖХим, 1961, 21Д106.
489. *Ямада С.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 81, 1840 (1960).
490. *Ямасита М., Ватанабэ С.* Anal. and Instrum., 7, 659 (1969); РЖХим, 1970, 9Г191.
491. *Яник Б., Жешутко В., Пельчар Т.* Ж. аналит. химии, 22, 1109 (1967).
492. *Янкаускаене Э. К., Ясинскене Э. И.* Ж. аналит. химии, 24, 527 (1969).
493. *Янкаускаене Э. К., Ясинскене Э. И.* Научные труды вузов ЛитССР. Химия и хим. технология, № 8, 31 (1967).
494. *Ясинскене Э. И., Бирмантас И. М., Реклите В. В.* Труды АН ЛитССР, Б, № 3 (38), 81 (1964).

495. Ясинскене Э. И., Расевичюте Н. И. Ж. аналит. химии, 25, 458 (1970).
496. Ясинскене Э. И., Янкаускаене Э. К. Ж. аналит. химии, 21, 940 (1966).
497. Ясинскене Э. И., Янкаускаене Э. К. Научные труды вузов ЛитССР. Химия и хим. технология, № 9, 41 (1968).
498. Ясинскене Э. И., Янкаускаене Э. К. Научные труды вузов ЛитССР. Химия и хим. технология, № 12, 9 (1970).
499. Ясинскене Э. И., Янкаускаене Э. К. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 13, М., изд. ИРЕА, 1966, стр. 125.
500. Ясинскене Э. И., Янкаускаене Э. К. Труды АН ЛитССР, Б, № 4, (43), 113 (1965).
501. Яцимирский К. Б. Докл. АН СССР, 77, 819 (1951).
502. Яцимирский К. Б., Асташева А. А. Ж. физ. химии, 27, 1539 (1953).
503. Яцимирский К. Б., Кораблева В. Д. Ж. неорган. химии, 9, 357 (1964).
504. Яцимирский К. Б., Панова В. Е. Ж. общ. химии, 22, 1284 (1952).
505. Яцимирский К. Б., Федорова Т. И. Ж. аналит. химии, 18, 1300 (1963).
506. Abegg R., Cox A. J. Z. phys. Chem., 46, 1 (1903).
507. Abegg R., Schäfer H. Z. anorg. Chem., 45, 293 (1905).
508. Ackerman G., Köthe J. Z. anal. Chem., 231, 252 (1967).
509. Adam J., Dolezal J. Coll. Czech. Chem. Commun., 27, 2527 (1962).
510. Adams F., Hoste J., Speecke A. Talanta, 10, 1243 (1963).
511. Adifya S., Prasad B. J. Indian Chem. Soc., 29, 293 (1952).
512. Agarwala U., Johar G. S. Current Sci., (India), 38, 139 (1969).
513. Agarwala U., Rao P. Bhaskara. Indian J. Appl. Chem., 31, 231 (1968).
514. Agarwala U., Rao P. Bhaskara. Indian J. Appl. Chem., 32, 397 (1969).
515. Agrinier H. Bull. Soc. franc. minéral et cristallogr., 80, 275 (1957).
516. Ahrland S., Chatt J. Chem. and Ind., N 4, 96 (1955).
517. Ahrland S., Chatt J., Davies N. R., Williams A. A. J. Chem. Soc., 1958, 264, 276.
518. Alexis R. Note CEA, N 1314, 50 (1970).
519. Ali S. M., Mohammad A. K. Pakistan J. Sci. and Ind. Res., 8, 211 (1965).
520. Alian A., Sanad W. Microchem. J., 12, 418 (1967).
521. Alian A., Sanad W., Khalifa H. Talanta, 15, 249 (1968).
522. Allen J. A., Holloway D. G. Nature, 166, 274 (1950).
523. Almond H., Stevens R. E., Lakin H. W. Geol. Surv. Bull., N 922, 71 (1953).
524. Alner D. J. J. Chem. Soc., 1962, 3282.
525. Alner D. J., Kahn A. A. J. Chem. Soc., 1964, 5265.
526. Alner D. J., Lansbury R. C. J. Chem. Soc., 1961, 3169.
527. Alner D. J., Smeeth A. G. J. Chem. Soc., 1958, 4207.
528. Amer M. M., Abdel M. I. Egupt. Pharmac. Bull. Pharmac. Soc. Egypt Syndic. Pharmac., 39, 41 (1957).
- 528a. Amis A. M. Chemist-Analyst, 44, 17 (1955).
529. Anderegg G. Helv. chim. acta, 43, 414 (1960).
530. Anderegg G. Helv. chim. acta, 45, 1303 (1962).
531. Andrews L. W. J. Am. Chem. Soc., 29, 275 (1907).
532. Andrews L. J., Keefer R. M. J. Am. Chem. Soc., 71, 3644 (1949).
- 532a. Andrews L. J., Keefer R. M. J. Am. Chem. Soc., 73, 5733 (1951).
533. Angermann W., Bastius H. Neue Hüte, 9, 36 (1964).
534. Angermann W., Bastius H. Reinststoffe Wissenschaft und Technik, Berlin, 1963, S. 499.
535. Anson F. C., Pool K. H., Wright I. M. J. Electroanalyt. Chem., 2, 237 (1961).
536. Antikainen P. J., Dyrseen D. Acta Chem. Scand., 14, 86 (1960).
537. Antikainen P. J., Hietanen S., Sillen L. G. Ibid., p. 95.
538. Armani G., Barboni J. Z. Chem. Ind. Kollide, 6, 290 (1910); C. A., 4, 2428 (1910).
539. Armeanu V., Luca C. Z. phys. Chem., 214, 81 (1960).
540. Armeanu V., Luca C. Z. phys. Chem., 217, 389 (1961).
541. Armeanu V., Luca C. Z. phys. Chem., 218, 149 (1961).
542. Arth Nicolas. Bull. Soc. chim. de Paris (3), 29, 633 (1903).

543. *Asensi M. G. J. Quim. e ind.*, 8, 132 (1961).
544. *Ashbrook J. Am. Chem. Soc.*, 26, 1285 (1904).
545. *Athavale V. T., Dhaneshwar M. R., Dhaneshwar R. G. Analyst*, 94, 855 (1969).
546. *Azzam A. M., Shimi I. A. W. Z. anorg. allgem. Chem.*, 321, 284 (1963).
547. *Baker P. S., Reedy J. H. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 268 (1945).
548. *Balarew D. Z. anal. Chem.*, 60, 392 (1921).
549. *Baldwin P. C. Plating*, 53, 1450 (1966).
550. *Balfour B. E., Jukes D., Thornton K. Appl. Spectroscopy*, 20, 168 (1966).
551. *Banerjee B., Rây P. J. Indian Chem. Soc.*, 34, 207 (1957).
552. *Banerjee B., Rây P. Ibid.*, p. 859.
553. *Banerjee R. S., Basu S. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 353 (1965).
554. *Barneri S. K., Dey A. K. Chim. analyt.*, 40, 202 (1958).
555. *Banks W. H., Righellato E. C., Vavies C. W. Trans. Faraday Soc.*, 27, 621 (1931).
556. *Barakat Mohamed Zaki, Fayzalla Ahmed Shawki, El-Einany Fawzy. Microchem. J.*, 14, 526 (1969).
557. *Barbieri G. A., Malaguti A. Atti Accad. naz. Lincey Rend. Cl. Sci. fis., mat. e natur.*, 8, 619 (1950).
558. *Barcelo J. Anales soc. espan., fis. quim.*, 31, 852 (1933).
559. *Bard A. J. Analyt. Chem.*, 35, 1125 (1963).
560. *Bark L. S., Duncan G., Graham R. J. T. Analyst*, 92, 31 (1967).
561. *Barney J. E., Argersinger W. J., Reynolds C. A. J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3785 (1951).
562. *Basński A., Kuciak K. Talanta*, 11, 1459 (1964).
563. *Bates R. G., Bower V. S. J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 53, 283 (1954).
564. *Bathe H. Z. phys. Chem.*, A155, 267 (1931).
565. *Bauer R., Wehling I. Z. anal. Chem.*, 19, 171 (1964).
566. *Bauman A. J., Weetall H. H., Weling N. Analyt. Chem.*, 39, 932 (1967).
567. *Bauman J. E., Jr., Wang J. C. Inorg. Chem.*, 3, 368 (1964).
568. *Baxter G. P., Hilton F. A., Jr. J. Am. Chem. Soc.*, 45, 698 (1923).
569. *Beck, M. T. Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 4, 227 (1954).
570. *Belcher R., Dagnall R. M., West T. S. Talanta*, 11, 1257 (1964).
571. *Belcher R., Nutten A. J. J. Chem. Soc.*, 1951, 547.
572. *Bell C. F., Quddus M. A. Analyt. Chim. Acta*, 52, 313 (1970).
573. *Benesch R. E., Benesch R. J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2749 (1955).
574. *Bera B. C., Chakrabartty M. M. Analyt. Chim. Acta*, 33, 564 (1965).
575. *Bera B. C., Chakrabartty M. M. Chem. and Ind.*, N 11, 458 (1966).
576. *Bera B. C., Chakrabartty M. M. Indian. J. Appl. Chem.*, 29, 75 (1966).
577. *Bera B. C., Chakrabartty M. M. Talanta*, 13, 1186 (1966).
578. *Bera B. C., Chakrabartty M. M. Z. anal. Chem.*, 223, 169 (1966).
579. *Berg R., Fahrenkamp E. S., Roebing W. C. A.*, 31, 4234 (1937).
580. *Berg R., Roebing W. Angew. Chem.*, 48, 597 (1935).
581. *Berge H., Jerschewski P. Z. Z. anal. Chem.*, 210, 167 (1965).
582. *Bergerhoff G. Z. anorg. allgem. Chem.*, 299, 328 (1959).
583. *Berka A., Tichy M., Zyka J. Z. anal. Chem.*, 18, 335 (1961).
584. *Bernardi A., Schwartz M. A. Ann. chim. appl.*, 21, 45 (1931).
585. *Berne E., Leden I. Svensk. Kem. Tidsk.*, 65, 88 (1953).
586. *Berne E., Leden I. Z. Naturforsch.*, 8a, 719 (1953).
587. *Berthelot D., Delepine M., Compt. rend.*, 129, 326 (1899).
588. *Bertiaux L. Chim. analitique*, 31, 32 (1949).
589. *Bertin E. P., Longobucco R. J. Metal Finisch.*, 60, 54 (1962).
590. *Bertolini M., Bruno M., Santoro V. Gazz. chim. ital.*, 86, 1124 (1956).
591. *Betteridge D., West T. S. Analyt. Chim. Acta*, 26, 101 (1962).
592. *Bhadraver M. S. Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1939 (1962).
593. *Bhargava P. N., Veerabhadrich N., Satuanarayana B. J. Indian Chem. Soc.*, 34, 889 (1957).
594. *Bhatnagar R., Chatterji A. C. Z. phys. Chem.*, 232, 391 (1966).
595. *Bhatnager R., Sharma K. D. Analyt. Chim. Acta*, 30, 310 (1964).

596. *Bhatnager R. P., Sharma K. D., Vershney R. P.* Indian J. Chem., 4, 47 (1966).
597. *Bhatnager R. P., Shukla R. P.* Analyt. Chem., 32, 777 (1960).
598. *Bhatnager R. P., Trivedi R. G. J.* Indian Chem. Soc., 42, 53 (1965).
599. *Bianchini A., Zanaroli L.* Metallurgia, 50, 349 (1958).
600. *Biancifiore M. A., Bordonali C., Besazza G.* Chim. e Ind., 50, 423 (1968).
601. *Berecki-Biedermann C., Biedermann G., Sillen L. G.* Report to Analytical Sect., JUPAC, Juli, 1953.
602. *Biedermann G., Hietanen S.* Acta Chem. Scand., 14, 711 (1960).
603. *Biedermann G., Sillen L. G.* Ibid., p. 717.
604. *Bilefeld L. I.* Analyst, 87, 504 (1962).
605. *Billman J. H., Chernin R.* Pat. USA 326538 (1966); РЖХим, 1967, 19Г5И.
606. *Bionda G., Bruno E., Bellomo A.* Rassegna chim., 10, 19 (1958).
607. *Birkenbach L., Huttner K. Z.* anorg. allgem. Chem., 190, 1 (1930).
608. *Bixler J. W., Bruckenstein S.* Analyt. Chem., 37, 791 (1965).
609. *Bjerrum J.* Chem. Rev., 46, 381 (1950).
610. *Bjerrum J.* Metal ammine formation in aqueous solution. Copenhagen. P. Haase and Son, 1941, p. 136.
611. *Bjerrum J., Refn S.* Suomen Kem, 29, B68 (1956).
612. *Blazek J., Dolezal J., Zgka J. Z.* anal. Chem., 180, 241 (1961).
613. *Bleyer B., Nagel G., Schwaibold J.* Scientia pharm., 10, 121 (1939).
614. *Bloom H.* Econ. Geol., 61, 189 (1966).
615. *Brattathiripad K. M., Joshi R. G. Z.* anal. Chem., 242, 247 (1968).
616. *Bobtelsky M., Eisenstadter J.* Analyt. Chim. Acta, 17, 503 (1957).
617. *Bock-Werthmann W., Schutze W.* Proc. Internat. Conf. Mod. Trends Activat. Analysis. Texas, College Station, 1965, s.a. 120.
618. *Bode H. Z.* anal. Chem., 142, 414 (1954).
619. *Bode H. Z.* anal. Chem., 143, 182 (1954).
620. *Bode H. Z.* anal. Chem., 144, 166 (1955).
621. *Bode H., Arnsward W. Z.* anal. Chem., 185, 179 (1962).
622. *Bode H., Arnsward W. Z.* anal. Chem., 193, 415 (1963).
623. *Bode H., Neumann F. Z.* anal. Chem., 172, 1 (1960).
624. *Bodländer G., Elerlein W. Z.* anorg. Chem., 39, 197, 222, 213 (1904).
625. *Bodländer G., Fittig R. Z.* phys. Chem., 39, 597 (1902).
626. *Bogenshütz A. F., Krahl P., Schulz J.* Batteries, 20, N 11—12, 983 (1967).
627. *Bognár J., Jellinek O.* Mag. kém. folyóirat, 61, 410 (1955).
628. *Bognár J., Mucquly K.* Mag. kém. folyóirat, 60, 45 (1954).
629. *Bognár J., Nagy L.* Mag. kém. folyóirat, 62, 43 (1956).
630. *Bognár J., Sárosi S.* Mikrochim. acta, 1963, 1072.
631. *Bognár J., Sárosi S.* Mikrochim. acta, 1966, 534.
632. *Bognár J., Sárosi S.* Mikrochim. acta, 1969, 463.
633. *Bolam T. R., Mac Kenzie M. R.* Trans. Faraday Soc., 22, 162 (1926).
634. *Bonk J. F., Garrett A. B. J.* Electrochem. Soc., 106, 612 (1959).
635. *Bontschev P. R., Alexiev A., Dimitrova I.* Mikrochim. acta, 1970, 1104.
636. *Bontschev P. R., Alexiev A., Dimitrova B.* Talanta, 16, 597 (1969).
637. *Borello Alberto, Guidotti Guido R.* Analyt. Chem., 43, 607 (1971).
638. *Bose M. K.* Indian J. Appl. Chem., 25, 137 (1962).
639. *Böttger W. Z.* angew. Chem., 25, 1992 (1912).
640. *Boulloux G.* Bull. Soc. chim. France, 7, 184 (1940).
641. *Bounsall E. J., McBryde W. A. E.* Canad. J. Chem., 38, 1488 (1960).
642. *Bourdon J., Chateau H., Mailltet A. M.* Sci. et Inds. photogr., 28, 486 (1957).
643. *Bozsai J.* Mag. kém. folyóirat, 62, 389 (1956).
644. *Brachaczek W., Hulanicki A., Kemula W.* Roczn. Chem., 36, 1727 (1962).
645. *Brandt P.* Acta Chem. Scand., 18, 1639 (1959).
646. *Braun T. E.* Mikrochim. acta, 1957, 128.
647. *Braun T.* Mag. kém. folyóirat, 63, 39 (1957); Z. anal. Chem., 159, 135 (1957).

648. *Breccia A., Marchotti F., Nucifora G.* *Ricerca scient*, **36**, 472 (1966).
649. *Brehmer T. E.* *Finska Kemistsamfundets Medd.*, **58**, 79 (1949).
650. *Brill O.* *Chemist-Analyst*, **54**, 117 (1965).
651. *Brintzinger, Ecardt W. Z.* *anorg. allgem. Chem.*, **231**, 327 (1937).
652. *Britton H. T. S.* *J. Chem. Soc.*, **1925**, 127, 2956.
653. *Britton H. T. S., German W. L. J.* *Chem. Soc.*, **1934**, 1156.
654. *Britton H. T. S., Robinson R. A.* *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2328, 2329.
655. *Britton H. T. S., Robinson R. A.* *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 531 (1932).
656. *Britton H. T. S., Williams W. G. J.* *Chem. Soc.*, **1935**, 796.
657. *Britton H. T. S., Williams W. G. J.* *Chem. Soc.*, **1936**, 96.
658. *Britton H. T. S., Wilson B. N. J.* *Chem. Soc.*, **1933**, 1050.
659. *Broadbank R. C. W., Winram B. C.* *Metallurgia*, **47**, 155 (1953).
660. *Brook H. D.* *Mikrochim. acta*, **1964**, 660.
661. *Bruehlman R. I., Verhoek F. H. J.* *Am. Chem. Soc.*, **70**, 1401 (1948).
662. *Brunck O. Z.* *Elektrochem.*, **18**, 809 (1912).
663. *Brunfelt A. O., Steinnes E.* *Radiochem. and radioanalyt. Letters*, **1**, 219 (1969).
664. *Brunin E. J.* *Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 317 (1962).
665. *Brusset H., Kikindat M.* *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 1150.
666. *Buckley P. S., Hartley H.* *Phil. Mag.*, **8**, 320 (1929).
667. *Budd A. L. J.* *Elektroanalyt. Chem.*, **5**, 35 (1963).
668. *Budesinsky B. W., Svec I.* *Analyt. Chim. Acta*, **55**, 115 (1971).
669. *Bujdosó E., Miskei M.* *Kohász. lapok*, **99**, 281 (1966).
670. *Bujdosó E., Ormos D., Miskei M.* *Kohász. lapok*, **100**, 236 (1967).
671. *Burckhardt C. W., Grutter A.* *Brit. Pat.*, 920356 (1963).
672. *Bürger K.* *Mikrochim. acta*, **1957**, 310.
673. *Burlacu Gh., Bot O., Ioan C.* *Bul. Inst. politehn. Jasi*, **2**, 105 (1956).
674. *Burne J. T., Rogers L. B., Griess J. C., Jr.* *J. Elektrochem. Soc.*, **98**, 452 (1951).
675. *Burriel M. F., Alvarez H. C.* *Inform. quim. analit.*, **16**, 68 (1962).
676. *Burriel M. F., Alvarez H. C.* *Inform. quim. analit.*, **8**, 61 (1964).
677. *Burrows J. A., Heardt J. C., Willis J. B.* *Analyt. Chem.*, **37**, 579 (1965).
678. *Busby R. E., Griffiths V. S.* *J. Chem. Soc.*, **1963**, 902.
679. *Buscarons F., Alsina J.* *An. Real. soc. esp. fis. y quim.*, **B60**, 695 (1964).
680. *Buscarons F., Casassa E., Ciutat M.* *An. Real. soc. esp. fis. y quim.*, **B58**, 335 (1962).
681. *Bush D. G., Zuehlke C. W., Ballard A. E.* *Analyt. Chem.*, **31**, 1368 (1959).
682. *Calani S., Scrocco E.* *Ann. Chim.*, **48**, 85 (1958).
683. *Cabrera A. M., West T. S.* *Talanta*, **9**, 730 (1962).
684. *Cacau Akupa.* *Photogr. Inds.*, **24**, 84 (1966).
685. *Căldăraru H.* *Rev. chim.*, (RPR), **14**, 39 (1963).
686. *Căldăraru H.* *Ibid.*, p. 349.
687. *Caldwell J. R., Moger H. V.* *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 38 (1935).
688. *Caldwell W. E., McLeod K. N.* *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 530 (1937).
689. *Callahan C. M., Fernelius W. C., Bloch B. P.* *Analyt. Chim. Acta*, **16**, 101 (1957).
690. *Callego-Andreu R., Jolin-Buzo T.* *An. Real. soc. esp. fis. y quim.*, **B59**, 427 (1963).
691. *Cally Earle R., Shank Lowell W.* *Ohio J. Sci.*, **68**, 100 (1968).
692. *Cameron A. J., Gibson N. A., Roper R.* *Analyt. Chim. Acta*, **29**, 73 (1963).
693. *Campi E., Ostacoli G., Vanni A.* *Gazz. chim. Ital.*, **95**, 796 (1965).
694. *Canani S., Scrocco E. J.* *Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 332 (1958).
695. *Canic V. D., Petrović S. M.* *Z. anal. Chem.*, **211**, 321 (1965).
696. *Cann J. Z., Mueller G. B. J.* *Am. Chem. Soc.*, **57**, 2595 (1935).
697. *Capelin B. C., Ingram G.* *Talanta*, **17**, 187 (1970).
698. *Capitán F., Román M.* *Inform. quim. analit.*, **23**, 156 (1969).
699. *Capitán F., Salinas F.* *Inform. quim. analit.*, **24**, 100 (1970).
700. *Carboni P.* *Rassegna chim.*, **11**, 18 (1959).
701. *Carlton J. K., Bradburg W. C.* *Analyt. Chem.*, **26**, 1226 (1954).

702. *Carpenter L., Nishi J. M.* Rept. Investig. Bur. Mines N. S. Dept. Interior, N 6414, 16 (1964).
703. *Carr Roderick A.* Atomic. Absorpt. Newsletters, 8, 69 (1969).
704. *Carriere E., Raulet G.* Compt. rend., 192, 423 (1931).
705. *Castagna M., Chauveau J.* Bull. Soc. Chim. France, N 6, 1165 (1961).
706. *Cave G. C. B., Hume D. N.* Analyt. Chem., 24, 588 (1952).
707. *Cave G. C. B., Hume D. N.* Ibid., p. 1503.
708. *Cave G. C. B., Hume D. N.* J. Am. Chem. Soc., 75, 2893 (1953).
709. *Cernătescu R., Poni M., Ralea R.* Studii și cercetări știint., 4, 125 (1953).
710. *Cernătescu R., Poni M.* Studii și cercetări știint., 5, 103 (1954).
711. *Cerrai F., Glersini G. J.* Cromatogr., 22, 425 (1966).
712. *Chalmers R. A., Dick D. M.* Analyt. Chim. Acta, 32, 117 (1965).
713. *Champ W. H.* Pap. Geol. Surv. Can., N 1, Part B, 2 (1970).
714. *Chao T. T., Ball J. W.* Analyt. Chim. Acta, 54, 166 (1971).
715. *Chao T. T., Ball J. W.* Ibid., p. 77.
716. *Chao T. T., Fishman M. J., Ball J. W.* Analyt. Chim. Acta, 47, 189 (1969).
717. *Chateau H., Durante M., Hervier B.* Science et Ind. Phot., 27, 81, 257 (1956).
718. *Chateau H., Hervier B., Pouradier J. J.* chim. phys. et phys.-chim. biol., 54, 246 (1957).
719. *Chateau H., Hervier B. J.* Chim. phys., 54, 637 (1957).
720. *Chateau H., Moncet M. C. J.* chim. phys. et phys.-chim. biol., 60, 1060 (1963).
721. *Chateau H., Pouradier J.* Science et Ind. Phot., 23, 225 (1952).
722. *Chateau H., Pouradier J.* Science et Ind. Phot., 24, 129 (1953).
723. *Chateau H., Pouradier J.* Compt. rend., 240, 1882 (1955).
724. *Chauhan S. S., Sinha P. C. J.* Indian Chem. Soc., 40, 769 (1963).
725. *Cheng K. L.* Analyt. Chem., 26, 1038 (1954).
726. *Cheng K. L.* Analyt. Chem., 33, 783 (1961).
727. *Cheng K. L.* Mikrochim. acta, 1967, 820.
728. *Cheng K. L.* Mikrochem. J., 7, 29 (1963).
729. *Chesney W. E.* Pat. BRD, 1138563 (1963).
730. *Chestêrikoff A.* Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 93, 357 (1970).
731. *Christian G. D. J.* Elektroanalyt. Chem., 11, 94 (1966).
732. *Chrzaszczewski J., Wronski M.* Zesz. nauk. Univ. Łódzki, N 10, ser. 2, 201 (1961).
733. *Chung Okkand K., Meloan Clifton E.* Analyt. Chem., 39, 383 (1967).
734. *Chwastawska J., Monczewski J.* Chem. analit. (Polska), 9, 791 (1964).
735. *Cieśla W.* Rudy i metale nieżel, 9, 202 (1964).
736. *Ciuhandu Gh., Ceausescu D., Facsko Gh.* Studii și cercetări chim., 5, 79 (1957).
737. *Ciuhandu Gh., Giuran V. Z.* anal. Chem., 159, 250 (1958).
738. *Clarke B. L., Hermance H. W.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 292 (1937).
739. *Coakill E. A.* Analyst, 63, 798 (1938).
740. *Cockerell L., Walton H. J.* Phys. Chem., 66, 78 (1962).
741. *Cohen G. L., Atkinson G.* Inorg. Chem., 3, 1741 (1964).
742. *Cohen-Adad R.* Compt. rend., 238, 810 (1954).
743. *Cohen S. H., Juomota R. J., Kleinberg J. J.* Am. Chem. Soc., 82, 1844 (1960).
744. *Connick R. E., Paul A. D. J.* Phys. Chem., 65, 1216 (1961).
745. *Constantinescu D. Gr., Bercovici M.* Pharmazie, 13, 473 (1958).
746. *Cooper A. D., Green M. W. J.* Am. Pharmac. Assoc., Scient. Ed., 42, 1 (1953).
747. *Cooper S. S., Sullivan M. L.* Analyt. Chem., 23, 613 (1951).
748. *Cordis V.* Rev. chim. (RPR), 15, 35 (1964).
749. *Cosma S., Ristici I.* Studii și cercetări știint Acad. RPR. Fil. Cluj. Ser. 1, 6, 131 (1955).
750. *Costeanu N. D.* Mikrochemie, 26, 170 (1939).
751. *Cotrait M., Joussoit-Dubien J.* Bull. Soc. chim. France, N 1, 114 (1966).

752. *Crambes M.* Rapp. CEA, N 2965, 45 (1966).
753. *Crampler T. B., Claiborne E. B.* J. Sci., 3, 29 (1942).
754. *Cruceanu E., Calugareanu S., Bărcănescu V.* Rev. chim. (RPR), 15, 37 (1964).
755. *Cunningham B. B., Brooks S. C., Kirk P. I.* J. Biol. Chem., 139, 11 (1941).
756. *Cvetanović R. J., Duncan F. J., Falconer W. E.* J. Am. Chem. Soc., 87, 1827 (1965).
757. *Cyrankowska M.* Chem. analit. (Polska), 6, 649 (1961).
758. *Cyrankowska M.* Chem. analit. (Polska), 11, 329 (1966).
759. *Cyrankowska M., Downarowicz J.* Ibid., p. 555.
760. *Czakow J., Zawadzki Z.* Przegł. elektron., 4, 93 (1963).
761. *Dagnall R. M., Thompson K. C., West T. S.* Analyt. Chim. Acta, 36, 269 (1966).
762. *Dagnall R. M., Thompson K. S., West T. S.* Talanta, 14, 551 (1967).
763. *Dagnall R. M., West T. S.* Analyt. Chim. Acta, 27, 9 (1962).
764. *Dagnall R. M., West T. S.* Talanta, 8, 711 (1961).
765. *Dagnall R. M., West T. S.* Talanta, 9, 925 (1962).
766. *Dagnall R. M., West T. S.* Talanta, 11, 1533 (1964).
767. *Dagnall R. M., West T. S.* Ibid., p. 1627.
768. *Daido Ishii, Tsugio Takenchhi.* Bunseki Kagaku, 10, 174 (1961).
769. *Dale J. M., Banks C. V.* Inorg. Chem., 2, 591 (1963).
770. *Dallinge G., Mackor E. L.* Rec. Trav. chim., 75, 796 (1956).
771. *Danielsson L., Ekström Th.* Acta Chem. Scand., 20, 2402 (1966).
772. *Danielsson L., Ekström Th.* Ibid., p. 2415.
773. *Das H. A., Zonderhuis J.* Rec. trav. chim., 85, 837 (1966).
774. *Datta S. P., Grzybowski A. K. J.* Chem. Soc., 1959, 1091.
775. *Datta S. P., Grzybowski A. K. J.* Chem. Soc., A, 1966, 1059.
776. *Davies C. W.* Trans. Faraday Soc., 23, 351 (1927).
777. *Daview W. C. J.* Chem. Educ., 17, 231 (1940).
778. *Davies D. G., Lingane J. J.* Analyt. Chim. Acta, 18, 245 (1958).
779. *Dawson L. R., Sheridan R. C., Eckstrom H. C. J.* Phys. Chem., 65, 1829 (1961).
780. *De Anil K., Majumdar S. K.* Talanta, 10, 201 (1963).
781. *Dean J. A., Stubblefield C. B.* Analyt. Chem., 33, 382 (1961).
782. *Dehmlow S. S., Preiss J. L.* Z. anal. Chem., 194, 183 (1963).
783. *Denig R., Trautmann N., Herrmann G. J.* Radioanal. Chem., 5, 223 (1970).
784. *Deorha D. S., Kulshrestha N. K., Varma B. B.* Indian J. Appl. Chem., 27, 4 (1964).
785. *Derr P. F., Stockdale B. M., Vosburgh W. C. J.* Am. Chem. Soc., 63, 2670 (1941).
786. *Deshmukh G. S., Bapat M. G., Balkrishnan E., Eshwar M. C.* Z. anal. Chem., 170, 381 (1959).
787. *Deshmukh G. S., Rao A. L. J.* Indian J. Chem., 1, 469 (1963).
788. *Deshmukh G. S., Rao A. L. J., Acharyulu N. C. V.* Proc. Nat. Acad. Sci. India, A35, 17 (1965).
789. *Deshmukh G. S., Saraswathi K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1545 (1967).
790. *Dey A. K., Mathur K. C.* Proc. Symposium on Chemistry of Coordination Compounds, Part III. Agra, 1959, p. 178.
791. *Dicker E. S., Johnson E. A.* Analyst, 82, 285 (1957).
792. *Diehl W.* Metall, 23, 587 (1969).
793. *Diehl H., Butler J. P.* Analyst, 77, 268 (1952).
794. *Dikse T. P. J.* Chem. and Eng. Data, 6, 538 (1961).
795. *Dikse T. P. J.* Elektrochem. Soc., 109, 173 (1962).
796. *Dobrowolski J., Szwabski S.* Chem. analit. (Polska), 15, 1033 (1970).
797. *Doerffel K., Wagner R.* Talanta, 10, 693 (1963).
798. *Doležal J., Hengl V., Simon V.* Chem. listy, 46, 267, 272 (1952).
799. *Domagalina E., Przyborowki L.* Z. anal. Chem., 207, 441 (1965).
800. *Donath E.* Chem. Ztg., 50, 222 (1926).
801. *Doretto L., Faleschini S.* Gazz. chim. Ital., 100, 819 (1970).

802. *Dorough G. D., Huennekens F. M.* J. Am. Chem. Soc., **74**, 3974 (1952).
803. *Dorough G. D., Miller J. R., Huennekens F. M.* J. Am. Chem., Soc., **73**, 4315 (1951).
804. *Drăgulescu C., Tribunescu P.* Studii și cercetări sti. chim. Timisoara, **5**, 19 (1958).
805. *Druding L. F.* Analyt. Chem., **35**, 1744 (1963).
806. *Drwiega J.* Prace Inst. hutn., **16**, 333 (1964).
807. *Du-Bois R. I., Knight S. B.* Analyt. Chem., **36**, 1313 (1964).
808. *Du-Bois R. J., Knight S. B.* Ibid., p. 1316.
809. *Dubois L., Teichman T., Monkman J. L.* Mikrochim. acta, **1966**, 415.
810. *Dubsky J. V., Cernak V., Langer A., Strandt M., Sindelar V.* Mikrochemie, **25**, 124 (1938).
811. *Dubsky J. V., Hrdlicka M., Soukal V.* Mikrochemie, **22**, 119 (1937).
812. *Dubsky J. V., Langer A., Strnal M.* Coll. Czech. Chem. Commun., **10**, 103 (1938).
813. *Dubsky J. V., Wintrova N.* Coll. Czech. Chem. Commun., **11**, 526 (1939).
814. *Duncan J. F., Thomas F. G. J.* Inorg. Nucl. Chem., **4**, 376 (1957).
815. *Durst R. A., May E. L., Taylor J. K.* Analyt. Chem., **40**, 977 (1968).
816. *Durst R. A., Taylor J. K.* Analyt. Chem., **39**, 1374 (1967).
817. *Dutt N. K., Sen Sarma K. P.* Sci. and Culture, **22**, 344 (1956).
818. *Dutt N. K., Sen Sarma K. P.* Z. anal. Chem., **177**, 7 (1960).
819. *Dutta A. B. J.* Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., **20**, 38 (1957).
820. *Dutta R. L., J.* Indian Chem. Soc., **33**, 389 (1956).
821. *Dux J. P., Fearheller W. R.* Analyt. Chem., **33**, 445 (1961).
822. *Dyer F. F., Schweitzer G. K.* Analyt. Chim. Acta, **23**, 1 (1960).
823. *Dyrssen D., Heffez M., Sekine T. J.* Inorg. Nucl. Chem., **16**, 367 (1951).
824. *Dziegielewska D.* Kinotechnik, **12**, 2955 (1955).
825. *Eby Denise.* J. Chem Educ, **39**, 406 (1962).
826. *Eckschlager K.* Coll. Czech. Chem. Co mun., **34**, 1321 (1969).
827. *Edge R. A. J.* Chromatogr., **32**, 606 m968).
828. *Eichler H. Z.* anal. Chem., **96**, 22 (194).
829. *Eisner Uri, Mark Harry B., Jr. J.* E193troanalyt. Chem., **24**, 345 (1970).
830. *El-Ghamry M. T., Frei R. W.* Analek Chem., **40**, 1986 (1968).
831. *El-Ghamry M. T., Frei R. W., Higgs G. yt.* Analyt. Chim. Acta, **47**, 41 (1969).
- 831a. *Elliott D. E., Banks C. V.* Analyt. CW.m. Acta, **33**, 237 (1965).
832. *Ellis D. W., Demers D. R.* Analyt. hihem., **38**, 1943 (1966).
833. *Erber W. Z.* anorg. Chem., **248**, 32, C6 (1941).
834. *Erber W., Schüly A. J.* prakt. Chem3, **158**, 176 (1941).
835. *Erdey L., Buzás L.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **4**, 195 (1954).
- 835a. *Erdey L., Buzás L., Polos J. Z.* anal. Chem., **169**, 187, 263 (1959).
836. *Erdey L., Koltai L., Svehla G.* Analyt. Chim. Acta, **27**, 498 (1962).
837. *Erdey L., Rady G., Fleps V.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **5**, 133 (1954); Anal. Abstr., **2**, 1458 (1955).
838. *Erdey L., Rady G., Fleps V.* Mag. kém. folyóirat, **60**, 193 (1954).
839. *Erdey L., Vándorffu M. T.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **35**, 381 (1963).
840. *Erdey L., Vigh K. Z.* anal. Chem., **157**, 184 (1957).
841. *Esterhuizen A. L. J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy*, **62**, Part 2, 739 (1962).
842. *Ettisch G., Tamchyna J.* Mikrochemie, **4**, 92 (1931).
843. *Fabrikanos A., Lieser K. H. Z.* anal. Chem., **198**, 410 (1963).
844. *Facsko Gh., Minges R.* Bull. stiint. si. tehn. Inst. politehn. Timisoara, **6**, 63 (1961).
845. *Facsko Gh., Minges R.* Talanta, **5**, 102 (1960).
846. *Fario C. C.* Publs. Inst. investig. microquim, **23**, 48 (1957).
847. *Faris J. P.* Analyt. Chem., **32**, 520 (1960).
848. *Farquar M. C., Hill J. A., English M. M.* Analyt. Chem., **38**, 208 (1966).
849. *Farsang Gy.* Acta chim. Acad. Sci. Hung., **45**, 257 (1965).
850. *Faucherre J.* Bull. Soc. Chim. France, N 2, 253 (1954).
851. *Fauconnier P.* Chem. analyt., **42**, 426 (1960).
852. *Faye G. H., Inman W. R.* Analyt. Chem., **31**, 1072 (1959).

853. *Feigl F.* Mikrochemie, 10, 305 (1931).
854. *Feigl F.* Mikrochemie, 20, 198 (1936).
855. *Feigl F.* Z. anal. Chem., 74, 380 (1928).
856. *Feigl F.* Z. angew. Chem., 39, 343 (1926).
857. *Feigl F., Deutsch A.* Monatsh., 49, 413 (1928).
858. *Feigl F., Fränkel E.* Ber., 65, 544 (1932).
859. *Feigl F., Gleich H.* Monatsh., 49, 385 (1928).
860. *Feigl F., Kraumholz E., Rajmann E.* Mikrochemie, 9, 165 (1931).
861. *Feitknecht W., Schindler P.* Pure Appl. Chem., 6, 130 (1963).
862. *Ferrell E., Ridgion I. M., Riley H. L.* J. Chem. Soc., 1936, 1121.
863. *Fiala S.* Vodní hospodárství, 14, 372 (1959).
864. *Fischer H.* Angew. Chem., 42, 1025 (1929).
865. *Fischer H.* Angew. Chem., 46, 442 (1933).
866. *Fischer H.* Ber., 36, 3345 (1903).
867. *Fischer H.* Mikrochemie, 8, 349 (1930).
868. *Fischer H., Leopoldi G.* Metall und Erz., 35, 119 (1938).
869. *Fischer H., Leopoldi G. von Uslar H.* Z. anal. Chem., 101, 1 (1935).
870. *Fisel S., Unterman W. H.* Studii și cercetări stiint. Acad. RPR. Fil. Jasi. Chim., 12, 187 (1961).
871. *Flenges S. N., Rideal E.* Proc. Roy. Soc., A233, 443 (1956).
872. *Forbes G. S.* J. Am. Chem. Soc., 33, 1937 (1911).
873. *Forbes G. S., Cole R. I.* J. Am. Chem. Soc., 43, 2492 (1921).
874. *Frausto da Silva I. I. R., Goncalves C. J.* Rev. portug. quim., 5, 121 (1963).
875. *Frausto da Silva I. I. R., Candida Trigode V. M.* Rev. portug. quim., 6, 49 (1964).
876. *Frausto da Silva I. I. R., Romao Dias A.* Rev. portug. quim., 8, 1 (1966).
877. *Presentus W.* Z. anal. Chem., 96, 433 (1934).
878. *Freudenberg H.* Z. Elektrochem., 2, 1 (1895).
879. *Friedenberg H.* Analyt. Chem. 27, 305 (1955).
880. *Fritz J. S., Gillette R. K., Mishmash H. E.* Analyt. Chem., 38, 1869 (1966).
881. *Fritz J. S., Sherma J. J.* Chromatogr., 25, 153 (1966).
882. *Fukuda Katsuaki, Mizutke Atsushi.* Analyt. Chim. Acta, 51, 77 (1970).
883. *Furuta I., Hiraoka E., Kanazawa T., Ohnishi T.* Annual Rept. Radiat. Center Osaka Prefect., 5, 78 (1964).
884. *Fyfe W. S.* J. Chem. Soc., 1952, 2018.
885. *Fyfe W. S.* J. Chem. Soc., 1955, 1032.
886. *Fyfe W. S.* Nature, 169, 69 (1952).
886a. *Gagliardi E., Presinger P.* Mikrochim. acta, 1964, 1175.
887. *Gagliardi E., Thets M., Klementschtz W.* Mikrochim. acta, 1954, 653.
888. *Galik A.* Talanta, 13, 109 (1966).
889. *Galloway N. McN.* Analyst, 83, 373 (1958).
890. *Gansel E. E.* Analyt. Chem., 31, 1366 (1959).
891. *Garcia Diego Juan.* Inform. quim., analit., 23, 132 (1969).
892. *Gatehouse B. M., Walsh A.* Spectrochim. acta, 16, 602 (1960).
893. *Gatehouse B. M., Willis I. B.* Spectrochim. acta, 17, 710 (1961).
894. *Gauguin R.* Ann. chim., 4, 832 (1949).
895. *Gauguin R. J.* Chim. phys., 42, 28 (1945).
896. *Gaur H. C., Bhattacharya A. K.* Sci. and Culture, 20, 237 (1954).
897. *Gaur J. N., Bhadraver M. S.* J. Chem. Soc., 36, 108 (1959).
898. *Gelbach R. W., King G. B.* J. Am. Chem. Soc. 64, 1054 (1942).
899. *Gerbatsch R., Artus G.* Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, 5, 8—9, 489 (1963).
900. *Gerbatsch R., Artus G.* Z. anal. Chem., 223, 81 (1966).
901. *Geyer R., Chojnacki H., Brief C.* Z. anal. Chem., 200, 326 (1964).
902. *Gilav E., Herling J. J.* Phys. Chem., 66, 1208 (1962).
903. *Gledhill J. A., Malan G. M.* Trans. Faraday Soc., 48, 258 (1952).
904. *Gleit C., Benson Ph. A., Holland W. D., Russell I. J.* Analyt. Chem., 36, 2067 (1964).
905. *Goates J. R., Cole A. G., Gray E. L., Faux N. D.* J. Am. Chem. Soc., 73, 707 (1951).

906. Goheen M. W., Daugherty K. E., Robinson R. J. *Analyt. Chim. Acta*, **32**, 81 (1965).
907. Göke G. *Lab. Praxis*, **10**, 164, 183 (1958).
908. Golding R. M. *J. Chem. Soc.* 1959, 1838.
909. Golling E., Neeb K. H. *Nukleonik*, **7**, 217 (1965).
910. Golumbic C. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5777 (1952).
911. Gomez Coedo A., Jimenes Seco J. L. *Rev. metalurgia*, **1**, 158 (1965).
912. (Gonick E., Fernellus W. C., Douglas B. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5253 (1954)).
913. Gooch F. A., Feiser J. P. *Amer. J. Sci.*, **31**, 109 (1911).
914. Gooch F. A., Medwaw H. E. *Amer. J. Sci.*, **15**, 320 (1903).
915. Goodwin E. *Atom. Absorpt. Newslett.*, **9**, 95 (1970).
916. Gorbach G., Pohl F. *Mikrochemie*, **38**, 258 (1951).
917. sorczyńska K., Gluzińska M., Ciecierska-Stokłosa D. *Chem. analit. (Polka)*, **14**, 591 (1969).
918. Goren S. *Israel Atomic Energy Commiss. (Publ.)*; Цит. по РЖХим, **1962**, 5D49.
919. Goto H. *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.*, Ser. 1, **28**, 513 (1940); *Chem. Zbl.*, **2**, 2926 (1940).
920. Goto H. *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.*, Ser. 1, **29**, 204 (1940); *Chem. Zbl.*, **1**, 1068 (1941).
921. Goto H., Amano H., Inouc Y. *J. Japan Inst. Metals*, **24**, 85 (1960).
- 921a. Goto H., Shiokawa J. *J. Chem. Soc. Japan*, **64**, 840 (1947).
922. Gould R. K., Vosburgh W. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1817 (1940).
923. Graham R. J. T., Carr A. J. *Chromatogr.*, **46**, 293 (1970).
924. Graham R. L., Hepler L. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3538 (1958).
925. Grampurohit S. V., Swamy Smt. *India Atom. Energy Commis. (Rept)*, NB.A.R.C -473 (1970).
926. Grant J. *Analyst*, **62**, 285 (1937).
927. Ćrdinić V., Gerner A. *Mikrochim. acta*, **1969**, 800.
928. Greave M. C. *Nature (Engl.)*, **199**, 552 (1963).
929. Grecu I. *Farmacia (RPR)*, **7**, 227 (1959).
930. Grecu I. *Rev. chim. (RPR)*, **10**, 646 (1959).
931. Grecu I., Handelsmann V., Curea E. *Studii și cercetari chim. Acad. RPR, Fil. Cluj*, **10**, 299 (1959).
932. Greeby R. S., Smith W. T., Stoughton R. W., Lietzke M. N. *J. Phys. Chem.*, **64**, 652 (1960).
933. Gregor J. V., Pitzer K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2671 (1962).
934. Gregorowicz Z., Ciba J. *Zesz. nauk. Politechn. Slaskiey*, N 136, 23 (1965).
935. Gregory A. W. *Proc. Chem. Soc.*, **24**, 125 (1908).
936. Griess J. C., Byrne J. T., Rogers L. B. *J. Elektrochem. Soc.*, **98**, 447 (1951).
937. Griess J. C., Rogers L. B. *Trans. Elektrochem. Soc.*, **95**, 129 (1949).
938. Griffiths V. S., Lawrence K. S. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 473.
939. Griffiths V. S., Lawrence K. S., Pearce M. L. *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3998.
940. Gübeli O. *Z. angew. Math. und Phys.*, **10**, 310 (1959).
941. Gupta S. S., Mukerjee D. *Chim. analyt.*, **49**, 517 (1967).
942. Gupta S. S., Mukerjee D. *Mikrochim. acta*, **1967**, 763.
943. Gupta C. M., Saxena R. S. *J. Sci. Ind. Res.*, **BC19**, 1330 (1960).
944. Gupta K. C., Tiwari S. C., Singh M. P. *Chim. analyt.*, **49**, 372 (1967).
945. Gutzeit G. *Helv. chim. acta*, **12**, 716 (1929).
946. Haerdi W., Baumgartner A., Monnier D. *Z. anal. Chem.*, **236**, 513 (1968).
947. Hála J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2695 (1965).
948. Hall J. R., Plavman R. A., Preston H. S. *Austral. J. Chem.*, **18**, 1345 (1965).
949. Hamaquchi H., Kuroda R. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem Sec.*, **78**, 1668 (1957).
950. Hamer W. J., Burton J. O., Acree S. F. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **27**, 269 (1940).
951. Hamer W. J., Craig D. N. *J. Elektrochem. Soc.*, **104**, 206 (1957).

952. *Handley Th. H.* *Analyt. Chem.*, **36**, 2467 (1964).
 953. *Handley Th. H.* *Analyt. Chem.*, **37**, 311 (1965).
 954. *Handley Th. H.* *Nucl. Sci. Eng.*, **16**, 440 (1963).
 955. *Handley Th. H., Dean J. A.* *Analyt. Chem.*, **32**, 1878 (1960).
 956. *Hapenstick H.* *Helv. chim. acta*, **32**, 364 (1949).
 957. *Hara Sh.* *Japan Analyst*, **7**, 142 (1958).
 958. *Harata Naotada.* *Res. Repts Nagoya Municip. Industr. Res. Inst.*, N 19, 8 (1958).
 959. *Harned H. S., Ehler R. W.* *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2179 (1933).
 960. *Hartkamp H.* *Z. anal. Chem.*, **184**, 98 (1961).
 961. *Hartley F. R., Venanzi L. M.* *J. Chem. Soc.*, 1967, 333.
 962. *Hashmi M. H., Malik K. A., Chughtai N. A., Ahmad I., Afzal A. U.* *Mikrochim. acta*, 1970, 359.
 963. *Hass K., Jellinek K.* *Z. phys. Chem.*, **162**, 153 (1933).
 964. *Hatem S.* *Compt. rend.*, **242**, 1018 (1956).
 965. *Havii J.* *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 130 (1967).
 966. *Hayakawa Hisao.* *Japan Analyst*, **8**, 449 (1958).
 967. *Heisig G. B., Pollard F. H.* *Analyt. Chim. Acta*, **16**, 234 (1957).
 968. *Heller I. K., Krumholz P.* *Mikrochemie*, **7**, 213 (1929).
 969. *Hennart C.* *Talanta*, **12**, 694 (1965).
 970. *Henrich G., Spitzer H., Tesik G.* *Z. anal. Chem.*, **226**, 24 (1967).
 971. *Herman Z.* *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 1925 (1961).
 972. *Herman M., Van Poucke L., Eeckhaut Z.* *Bull. Soc. chim. belg.*, **72**, 385 (1963).
 973. *Hetzer H. B., Robinson R. A., Bates R. G. J.* *Phys. Chem.*, **66**, 1423 (1962).
 974. *Heyrowski A.* *Chem. listy*, **52**, 40 (1958).
 975. *Hickey L. G.* *Analyt. Chim. Acta*, **41**, 546 (1968).
 976. *Hilliard H. M., Yoke I. T.* *Inorg. Chem.*, **5**, 57 (1966).
 977. *Hirano S., Mizuike A.* *Japan Analyst*, **8**, 746 (1959).
 978. *Hirano S., Mizuike A., Jida Y., Hasegawa Y.* *Japan Analyst*, **12**, 61 (1963).
 979. *Hitchcock R. B., Dean J. A., Handley T. H.* *Analyt. Chem.*, **35**, 254 (1963).
 980. *Hohnstedt L. F., Miniatas B. O., Waller S. M. C.* *Analyt. Chem.*, **37**, 1163, (1965).
 981. *Hoitsema C.* *Z. angew. Chem.*, **17**, 647 (1904).
 982. *Holzer H.* *Mikrochemie*, **8**, 271 (1930); **10**, 60 (1931).
 983. *Hope J. A., Watt J. S. J.* *Appl. Radiat. and Isotopes*, **16**, 9 (1965).
 984. *Hoppe R., Homann R.* *Naturwiss.*, **53**, 501 (1966).
 985. *Hovorka V., Sykora V.* *Chem. listy*, **35**, 89 (1941).
 986. *Hovorka V., Sykora V.* *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **10**, 83 (1938).
 987. *Howard J. R., Nancoilas G. H.* *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1449 (1957).
 988. *Hranisavljevič-Jakovljevič M., Rejkovič-Tadić I., Miljkovič-Stojanovič J.* *Mikrochim. acta*, 1965, 141.
 989. *Huff E. A., Kulpa S. J.* *Analyt. Chem.*, **38**, 939 (1966).
 990. *Huffman Claude, Jr., Mensik J. D., Rader L. F.* *Geol. Surv. Profess. Paper*, N 55013, 189 (1966).
 991. *Hulanicki A.* *Chem. analit. (Polska)*, **11**, 1081 (1966).
 992. *Hulanicki A., Gluck B.* *Przem. Chem.*, **11**, 149 (1955).
 993. *Husler J. W., Cruft E. F.* *Analyt. Chem.*, **41**, 1688 (1969).
 994. *Hutchins B. A. J.* *Soc. Motion Picture and Telev. Engrs.*, **75**, 12, 34 (1966).
 995. *Ichibashi M., Fujimaga T.* *Bunseki Kagaku*, **5**, 77 (1956); *C. A.*, **50**, 16548a (1956).
 996. *Imai H. J.* *Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **79**, 651 (1958).
 997. *Irving H., Bell C. F. J.* *Chem. Soc.*, 1953, 3538.
 998. *Irving H., Cooke S. J. H., Woodger S. C., Williams R. J. P. J.* *Chem. Soc.*, 1949, 1847.
 999. *Irving H. M. N. H., Damodaran A. D.* *Analyt. Chim. Acta*, **48**, 267 (1969).

1000. *Irving H. M. N. H.*, *Damodaran A. D.* *Analyt. Chim. Acta*, 53, 267 (1971).
1001. *Irving H.*, *Ramakrishna R. S.* *Analyst*, 85, 860 (1960).
1002. *Irving H.*, *Rossotti H.* *Analyst* 80, 245 (1955).
1003. *Irving H.*, *Silva J. J. R. F. da. J. Chem. Soc.*, 1963, 945.
1004. *Irving H.*, *Silva J. J. R. F. da. Ibid.*, p. 1144.
1005. *Isreal Y.*, *Vromen A.* *Analyt. Chem.*, 31, 1470 (1959).
1006. *Itsuki Kamihiko*, *Kolagaschi Bunjiro*, *Nishino Kazuo.* *Japan Analyst*, 8, 804 (1959).
1007. *Itsuki Kamihiko*, *Nagao Mitsuyoshi.* *Ibid.*, p. 800.
1008. *Izquierdo A.*, *Rauget G.* *Inform. quim analit.*, 23, 161 (1969).
1009. *Jackson T. B.*, *Edwards J. O. J.* *Am. Chem. Soc.*, 83, 355 (1961).
1010. *Jackwerth E.*, *Graffmann G. Z.* *anal. Chem.*, 251, 81 (1970).
1011. *Jackwerth E.*, *Schmidt W.* *Z. anal. Chem.*, 225, 352 (1967).
1012. *Jaenicke W. Z.* *Elektrochem.*, 57, 843 (1953).
1013. *Jaenicke W.*, *Hauffe K.* *Z. Naturforsch.*, 4a, 353 (1949).
1014. *Jauffe E.* *Ann. Chim. appl.*, 22, 737 (1932).
1015. *Jan M.*, *Pavlikova E.*, *Zýka J.* *Z. anal. Chem.*, 160, 277 (1958).
1016. *Jangida B. L.*, *Manadevan N.*, *Venkateswarlu Ch. J. Sci. Ind. Res.*, B20, 80 (1961).
1017. *Janjić T. J.*, *Jurisić-Milovanović G.*, *Celap M. B.* *Analyt. Chim. Acta*, 34, 488 (1966).
1018. *Jarman L.*, *Manolitsis E.*, *Matis M. J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy*, 62, Part 2, 773 (1962).
1019. *Jedrzejska H.*, *Matuszewska M.* *Chem. analit. (Polska)*, 12, 579 (1967).
1020. *Jelley E. E. J. Soc. Chem. Ind.*, 51, 191 (1932).
1021. *Jellinek K.*, *Czerwinski J.* *Z. phys. Chem.*, 102, 438 (1922).
1022. *Jena P. K.*, *Prasad B. J.* *Indian Chem. Soc.*, 37, 634 (1960).
1023. *Jino Katsuhiko.* *J. Soc. Sci. Photogr. Japan*, 21, 129 (1958).
1024. *Jirkovsky R.* *Mikrochemie*, 17, 135 (1935).
1025. *Jirsa F.*, *Jellinek J.* *Z. anorg. allgem. Chem.*, 158, 61 (1926).
1026. *Job P.* *Ann. chim.*, 9, 113, 166 (1928).
1027. *Johnston H. L.*, *Guta F.*, *Garret A. B. J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2311 (1933).
1028. *Jones P. D.*, *Newman E. I.* *Analyst*, 87, 66 (1962).
1029. *Jones L. H.*, *Penneman R. A. J. Chem. Phys.*, 22, 965 (1954).
1030. *Jordan J.*, *Meier J.*, *Billingham E. J.*, *Pendergrast J.* *Nature*, 187, 318 (1960).
1031. *Joshi D. P.*, *Jain D. V. J. Indian Chem. Soc.*, 40, 241 (1963).
1032. *Joshi M. K.* *Z. anal. Chem.*, 152, 355 (1956).
- 1032a. *Jousset-Dubien J.*, *Cotrait M. J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 61, 1211 (1964).
1033. *Kábrt L.*, *Holzbecher Z.* *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 33, 3747 (1968).
1034. *Kähkönen Heikki.* *Suomalais. tiedekat. toimituks.*, ser. AVI, N 333, 6 (1970).
- 1034a. *Kaikaris V.*, *Kundra A.* *Научные труды высших учебных заведений ЛитССР, Химия и хим. технология, № 2*, 88 (1962).
- 1034b. *Kalbus Lee H.*, *Kalbus Gene E.* *Analyt. Chim. Acta*, 39, 335 (1967).
1035. *Kalbus Lee H.*, *Kalbus Gene E.* *Analyt. Chim. Acta*, 53, 225 (1971).
1036. *Kallmann Silve*, *Hobart Everett W.* *Talanta*, 17, 845 (1970).
1037. *Kalvoda R.*, *Zýka J.* *Chem. listy*, 45, 82 (1951).
1038. *Kameyama N.*, *Makishima S. J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 35, 372 (1932); *C. A.*, 26, 5274 (1932).
1039. *Kazimierzczuk S.*, *Michalwski M.*, *Jarosz R.* *Chem. analit. (Polska)*, 15, 553 (1970).
1040. *Keefer R. M.*, *Reiber H. R. J. Am. Chem. Soc.*, 63, 689 (1941).
1041. *Kemula W.*, *Brajter K.*, *Cieřlik S.*, *Lipinska H.* *Chem. analit. (Polska)*, 4, 409 (1959).
1042. *Kemula W.*, *Brajter K.*, *Cieřlik S.*, *Lipinska H.* *Ibid.*, p. 855.
1043. *Kemula W.*, *Brajter K.*, *Cieřlik S.*, *Lipinska-Kostowicka H.* *Chem. analit. (Polska)*, 5, 225 (1960).

1044. *Kemula W., Hulanicki A.* Chem. analit. (Polska), 6, 705 (1961).
1045. *Keuning K. J., Dubsy J. V.* Rec. trav. chim., 59, 978 (1940).
1046. *Keyworth D. A.* Talanta, 2, 383 (1959).
1047. *Khalifa H., Ateya B.* Microchem. J., 12, 440 (1967).
1048. *Khalifa H., Erdey L.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 41, 187 (1964).
1049. *Khodaskar S. N., Khandkar D. D.* Current Sci., 33, 399 (1964).
1050. *Kielczewski W.* Chem. analit. (Polska), 8, 691, (1963).
1051. *Kielczewski W., Tomkowiak J.* Chem. analit. (Polska), 7, 925 (1962).
1052. *Kies H. L.* Analyt. Chim. Acta, 12, 280 (1955).
1053. *Kies H. I., Os M.* Z. anal. Chem., 239, 37 (1968).
1054. *Kikindai M.* Compt. rend., 246, 412, 1683 (1958).
1055. *Kilpi S., Näsänen R.* Suomen Kem., 17, B,9 (1944).
1056. *Kim J. I., Hoste J.* Analyt. Chim. Acta, 33, 449 (1965).
1057. *Kimura G.* Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 14, 94 (1935).
1058. *Kimura K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1038 (1960).
1059. *Kimura K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 63 (1961).
1060. *King E. L., Krall H. J., Pandow M. L.* J. Am. Chem. Soc., 74, 3492 (1952).
1061. *Kiss S.* Z. anal. Chem., 195, 249 (1963).
1062. *Kisser J., Lettmayr K.* Mikrochemie, 12, 244 (1933).
1063. *Klein E.* Z. Elektrochem., 60, 1003 (1956).
1064. *Klein P., Skrivanek V.* Chem. Průmysl., 12, 359 (1962).
1065. *Klimeš J., Perinkova O., Janak J.* Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 1273 (1967).
1066. *Knotowicz A. E., Tatoi J.* Plating, 47, 645 (1960).
1067. *Koch F. K. V.* J. Chem. Soc., 1930, 2053, 2385.
1068. *Kocsis E. A.* Mikrochemie, 27, 180 (1939).
1069. *Kocsis E. A., Feuer G., Horvath T., Kovacs E., Molnar L.* Mikrochemie, ver. Mikrochim. acta, 29, 166 (1941).
1070. *Kocsis E. A., Gelei G.* Z. anorg. allgem. Chem., 232, 202 (1937).
1071. *Kocsis E. A., Zádor Gy.* Z. anal. Chem., 124, 274 (1942).
1072. *Kocsis E. A., Zádor Gy., Kallás J. F.* Z. anal. Chem., 126, 138, 177, 452 (1943).
1073. *Koef K.* Mikrochim. acta, 1965, 1028.
1074. *Kohlrausch F.* Z. phys. Chem., 50, 355 (1904).
1075. *Kohlrausch F.* Z. phys. Chem., 64, 129 (1908).
1076. *Kollock L. G.* J. Am. Chem. Soc., 21, 911 (1899).
1077. *Kollock L. G., Smith E. F.* J. Am. Chem. Soc., 27, 1536 (1905).
1078. *Kolthoff I. M.* J. Phys. Chem., 35, 2711 (1931).
1079. *Kolthoff I. M.* Z. anal. Chem., 63, 161 (1923).
1080. *Kolthoff I. M., Lingane J. J.* Polarography, vol. 2. New York, 1952, p. 500.
1081. *Kolthoff I. M., Stock J. T.* J. Am. Chem. Soc., 78, 2081 (1956).
1082. *Konishi S.* Metal Finish., 63, 77 (1965).
1083. *Kopanic M., Pribyl R.* Talanta, 10, 37 (1963).
1084. *Koroleff F.* Merentukimuslaitoksen Julkaisu Havsforskningsinstitutes Skrift, Helsinki, N 2, 145, 7 (1960).
1085. *Kotera Yoshihide, Sekine Tadao, Takahashi Masao.* Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2523 (1966).
1086. *Kraljić J.* Croat Chem. acta, 32, 43 (1960).
1087. *Kraljić J.* Mikrochim. acta, 1960, 586.
1088. *Kraljić J.* Z. anal. Chem., 183, 123 (1961).
1089. *Krasnolaeva N., Charizanov Ju., Žadgorska Z.* Spectrochim. acta, B24, 473 (1969).
1090. *Kratohvil J., Tezak B.* Arkiv Kemi, 26, 243 (1954).
- 1090a. *Kratohvil J., Tezak B., Vouk V. B.,* Ibid., p. 191.
1091. *Kraus J. W., Stern E. W.* J. Am. Chem. Soc., 84, 2893 (1962).
1092. *Krishnamurthy J. V. G., Saxena O. C.* Chim. analytique, 53, 119 (1971).
1093. *Kriván V., Weisz H., Klockow D.* Analyt. Chim. Acta, 44, 34 (1969).
1094. *Krutwig J.* Ber., 15, 1267 (1882).

1095. Kumar A. N., Singh R. P. Proc. Indian Acad. Sci, A57, 79 (1963).
 1096. Kumaraba Toëkumu. Japan Analyst, 15, 1311 (1966).
 1097. Kurada P. K., Sandell E. B. Analyt. Chem., 22, 1144 (1950).
 1098. Kuroda K. Bull. Chem. Soc. Japan, 17, 419 (1942).
 1099. Küster F. W., Steinwehr H. J. Am. Chem. Soc., 33, 1106 (1911).
 1100. Küster F. W., Steinwehr H. Z. Elektrochem., 4, 451 (1898).
 1101. Kufil J., Cuta F. Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 1390 (1967).
 1102. Kuvrawa Z., Solecki R. Chem. analit. (Polska), 5, 893 (1960).
 1103. Kuzma Z. Przegl. elektron., 5, 9 (1964).
 1104. Lat M. G., Weiss H. V. Analyt. Chem., 34, 1012 (1962).
 1105. Laitinen H. A., Lin Zut-Feng. Analyt. Chem., 35, 1405 (1963).
 1106. Lal S. Z. anal. Chem., 255, 209 (1971).
 1107. Lal S., Christian G. D. Naturwiss., 58, 362 (1971).
 1108. Lalitha K. S., Natarajan S. R. Metal Finish., 66, 82 (1968).
 1109. Landgrebe A. R., McClendon L. T., Devoe J. R. Trans Amer. Nucl. Soc., 8, 315 (1965).
 1110. Large R. F., Przybyłowicz E. P. Analyt. Chem., 36, 1648 (1964).
 1111. Larsson E. Z. phys. Chem., A, 169, 207 (1934).
 1112. Lassner E., Püschel R., Schedle H. Talanta, 12, 871 (1965).
 1113. Laue E. Z. anorg. allgem. Chem., 165, 325 (1927).
 1114. Leden I. Acta Chem., Scand., 3, 1318 (1949).
 1115. Leden I. Acta Chem. Scand., 6, 971 (1952).
 1116. Leden I. Acta Chem. Scand., 10, 340 (1956).
 1117. Leden I. Svensk Kem. Tidskr., 58, 129 (1946).
 1118. Leden I. Svensk Kem. Tidskr., 64, 249 (1952); C. A., 48, 3114 (1954).
 1119. Leden I., Marthen L. E. Acta Chem. Scand., 6, 1125 (1952).
 1120. Leden I., Nilsson R. Svensk Kem. Tidskr., 66, 126 (1954).
 1121. Leden I., Nilsson R. Z. Naturforsch., 10a, 67 (1955).
 1122. Leden I., Persson G. Acta Chem. Scand., 25, 607, 1141 (1961).
 1123. Leden I., Schön N. H. Trans. Chalmers Univ. Technol., Gothenburg, N 144, 3 (1954).
 1124. Lee J. B., Clarke T. G. Tetrahedron Letters, N 5, 445 (1967).
 1125. Légrádi L. Mikrochim. acta, 1969, 378.
 1126-1127. Lenz G. R., Martell A. E. Inorg. Chem., 4 (3), 378 (1965).
 1128. Lesz K., Lipiec T. Chem. analit. (Polska), 11, 523 (1966).
 1129. Levi M. G. Gazzetta, 81, 1 (1901).
 1130. Lewandowski A., Idzikowski S. Chem. analit., 11, 611 (1966).
 1131. Lewandowski A., Szczepaniak W. Z. anal. Chem., 202, 321 (1964).
 1132. Lewis C. L. Canad. Spectrosc., 9, 81 (1964).
 1133. Lewis J., Nyholm R. C., Phillips D. J. J. Chem. Soc., 1962, 2177.
 1134. Leyda J. P., Harris L. E. J. Pharm. Sci., 51, 725 (1962).
 1135. Lieser K. H. Z. anorg. allgem. Chem., 292, 97, 114 (1957).
 1136. Lietzke M. H., Stoughton R. W. J. Phys. Chem., 63, 1183, 1186, 1188, 1190 (1959).
 1137. Ligny C. L., Wieneke A. A. Rec. Trav. chim., 79, 268 (1960).
 1138. Lihl F., Patek P., Sorantin H. Z. anal. Chem., 224, 176 (1966).
 1139. Likussar W., Raber H. Analyt. Chim. Acta, 50, 173 (1970).
 1140. Lin J. L., Pan K. J. Chinese Chem. Soc. (Formosa), 8, 14 (1961).
 1141. Linderstrom K. Z. physiol. Chem., 200, 5 (1933); 231, 226 (1935).
 1142. Liteanu C., Crisan I. Al., Theiss G. Rev. roumaine chim., 12, 569 (1967).
 1143. Liteanu C., Eger I. Studii și cercetări științ., Acad. RPR. Fil. Cluj, 4, 49 (1953).
 1144. Liu C. H., Shen S. Analyt. Chem., 36, 1652 (1964).
 1145. Llacer A. J. Anales asoc. quim Argentina, 32, 18 (1944); C. A., 39, 252 (1945).
 1146. Łodzińska A., Siuda F. Roczn. chem., 38, 117 (1964).
 1147. Löfman N. Z. anorg. allgem. Chem., 107, 241 (1919).
 1148. Lord S. S., O'Neill I. R. C., Rogers L. B. Analyt. Chem., 24, 209 (1952).
 1149. Lucas R. Z. anorg. Chem., 41, 193 (1904).
 1150. Luck I. R., Lindeman E. H. J. Electroanalyt. Chem., 8, 480 (1964).

1151. *Luckow C. Z.* Anal. Chem., 19, 15 (1880); Chem. News, 41, 213 (1880).
 1152. *Luehrs D. C., Iwamoto R. T., Kleinberg I.* Inorg. Chem., 5, 201 (1966).
 1153. *Luke C. L.* Analyt. Chem., 25, 674 (1953).
 1154. *Lumme P. O.* Suomen Kem., 31, B, 250 (1958).
 1155. *Luppino F.* Plating, 52, 44 (1965).
 1156. *Luther R., Leubner A. Z.* anogr. allgem. Chem., 74, 389 (1912).
 1157. *Luther R., Pokorny F. Z.* anorg. allgem. Chem., 57, 290 (1908).
 1158. *Lux F.* Radiochim. acta, 1, 20 (1962).
 1159. *Lux F.* Radiochim. acta, 3, 50 (1964).
 1160. *Lux F., Braunstein L. Z.* anal. Chem., 221, 235 (1966).
 1161. *Lux H., Niedermaier T., Petz K. Z.* anal. Chem., 171, 173 (1959).
 1162. *Machaczka-Janikowa J.* Chem. analit. (Polska), 4, 697 (1959).
 1163. *Machiroux R., Moustry F.* Analyt. Chim. Acta, 42, 371 (1968).
 1164. *Majumdar A. K. J.* Indian Chem. Soc., 18, 419 (1944).
 1165. *Majumdar A. K., Bhowal Sm. G.* Analyt. Chim. Acta, 35, 206 (1966).
 1166. *Majumdar A. K., Bhowal Sm. G.* Analyt. Chim. Acta, 36, 399 (1966).
 1167. *Majumdar A. K., Mitra B. K. Z.* anal. Chem., 223, 108 (1966).
 1168. *Majumdar A. K., Mukherju A. K.* Analyt. Chim. Acta, 20, 511 (1959).
 1169. *Majumdar A. K., Singh B. R. Z.* anal. Chem., 155, 81, 166 (1956); 156, 263 (1957).
 1170. *Malaguti A., Labianca T.* Gazz. chim. Ital., 84, 976 (1954).
 1171. *Malinek M.* Chem. listy, 49, 1400 (1955).
 1172. *Malinek M.* Coll. Czech. Chem. Commun., 21, 780 (1956).
 1173. *Malinek M., Rehák B.* Chem. listy, 50, 81 (1956).
 1174. *Malinek M., Rehák B. Z.* anal. Chem., 150, 329 (1956).
 1175. *Mallett R. C.* Miner. Sci. and Eng., 2, 28 (1970).
 1176. *Malmstadt H. V., Hadjiioannou T. P., Pardue H. L.* Analyt. Chem., 32, 1039 (1960).
 1177. *Manahan St. E., Iwamoto R. T. J.* Elektroanalyt. Chem., 14, 213 (1967).
 1178. *Mancuso N.* Trattamenti e finit, 9, 47 (1969).
 1179. *Mannelli G.* Analyt. Chim. Acta, 9, 232 (1953).
 1180. *Manolov K. R.* Mikrochim. acta. 1963, 239.
 1181. *Manolov K. R. Z.* anorg. allgem. Chem., 323, 207 (1963).
 1182. *Manolov K. D.* Докл. Болг. АН, 17, 833 (1964).
 1183. *Marczenko Z., Kasiura K.* Chem. analit. (Polska), 9, 87 (1964).
 1184. *Marczenko Z., Kasiura K.* Chem. analit. (Polska), 10, 449 (1965).
 1185. *Marczenko Z., Mojski M.* Chem. analit. (Polska), 12, 1155 (1967).
 1186. *Mareček J., Singer E. Z.* anal. Chem., 203, 336 (1964).
 1187. *Mark H. B., Jr., Berlandi F. J., Vassos B. H., Neal Th. E.* Proc. Internat. Conf. Mod. Trends Activat. Analysis. Texas, College Station, 1965, s.a. 107.
 1188. *Mark H. B., Jr., Eisner U., Rottshafner J. M., Berlandi F. J., Matson J. S.* Environ. Sci. and Technol., 3, 165 (1969).
 1189. *Markham J.* Analyt. Chem., 39, 241 (1967).
 1190. *Martín F., Floret A.* Bull. Soc. chim. France, N 2, 404 (1965).
 1191. *Martini A.* Mikrochemie, 7, 231 (1929).
 1192. *Martini A., Baro Graf J. C.* Publ. inst. investigaciones microquim. Univ. nacl. litoral (Rosario, Argentina), 3, 61 (1939).
 1193. *Masaki K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 5, 345 (1930).
 1194. *Masaki K. J.* Elektrochem. Ass. Japan, 1, 25 (1933).
 1195. *Matejec R.* Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 703 (1966).
 1196. *Mattock G., Uncles R.* Analyst, 87, 977 (1962).
 1197. *May S., Pinte G. J.* Radioanalyt. Chem., 3, 329 (1969).
 1198. *Mazzocchin Gian-Antonio, Bombi G. Giordio, Sacchetto Giuseppe Alberto.* J. Elektroanalyt. Chem., 24, 31 (1970).
 1199. *McCay L. W. J.* Am. Chem. Soc., 36, 2375 (1914).
 1200. *McCay L. M. J.* Am. Chem. Soc., 56, 2548 (1934).
 1201. *McCay L. W., Furman N. H. J.* Am. Chem. Soc., 38, 640 (1916).
 1202. *McDougall F. H., Allen M. J.* Phys. Chem., 46, 730, 738 (1942).
 1203. *McDougall F. H., Topel L. E. J.* Phys. Chem., 56, 1090 (1952).
 1204. *McNuit N. S., Maier R. H.* Analyt. Chem., 34, 276 (1962).

1205. Mead K. K., Maricle D. L., Strenli C. A. *Analyt. Chem.*, **37**, 237 (1965).
 1206. Mealar D., Townshend A. *Talanta*, **15**, 1371 (1968).
 1207. Meier D. J., Swift E. H. J. *Am. Chem. Soc.*, **72**, 5331 (1950).
 1208. Menke J. B. *Rec. Trav. chim.*, **42**, 199 (1923); *C. A.*, **17**, 3653 (1923).
 1209. Meyer J. Z. *Anorg. Chem.*, **31**, 391 (1902).
 1210. Michal J., Pavliková E., Zýka J. Z. *anal. Chem.*, **160**, 277 (1958).
 1211. Michal J., Zýka J. *Chem. listy*, **51**, 56 (1957); *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **22**, 1135 (1957).
 1212. Michalski E., Jędrzejewski W. *Roczn. Chem.*, **29**, 862 (1955).
 1213. Miksovsky M. *Geol. průzkum*, **9**, 344 (1967).
 1214. Miller B., Hume D. N. *Analyt. Chem.*, **32**, 764 (1960).
 1215. Miller C. F. *Chemist-Analyst*, **25**, 8 (1936).
 1216. Miller C. F. *Chemist-Analyst*, **26**, 38 (1937).
 1217. Miller J. *Isotopenpraxis*, **4**, 63 (1968).
 1218. Miller J. J. *Radioanalyt. Chem.*, **4**, 53 (1970).
 1219. Mills E. C., Herman S. E. *Metallurgia*, **42**, 157 (1950).
 1220. Milner G. W. C., Woodhead J. L. *Atomic Energy Res. Establ. Rept.*, N 1170, 1 (1953).
 1221. Minzewski J., Skorko-Trybula Z. *Chem. analit. (Polska)*, **9**, 397 (1964).
 1222. Misra P. K., Patnaik B. K. J. *Indian. Chem. Soc.*, **35**, 519 (1958).
 1223. Mitrănescu M. *Studii și cercetări. Acad. RPR. Baza Timisoara Stiinte chim.*, **5**, 45 (1958).
 1224. Miyamoto M. *Japan Analyst*, **9**, 869 (1960).
 1225. Miyamoto M. *Japan Analyst*, **10**, 317 (1961).
 1226. Mizuike Atsushi, Fukuda Katsuaki. *Analyt. Chim. Acta*, **44**, 193 (1969).
 1227. Mizuike Atsuchi, Mitsuya Nobuniko, Yamagai Kunio. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 253 (1969).
 1228. Mohan Rao V. K. J. *Sci. Ind. Res.*, BC19, B171 (1960).
 1229. Molenda Kazimierz. *Prace Inst. mech. precyz.*, **15**, 47 (1967).
 1230. Moloughney P. E., Graham J. A. *Talanta*, **18**, 475 (1971).
 1231. Monien H., Specker H., Zinke K. Z. *anal. Chem.*, **225**, 342 (1967).
 1232. Monk C. B. J. *Am. Chem. Soc.*, **70**, 3281 (1948).
 1233. Monk C. B. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 292, 285, 297 (1951).
 1234. Monk R. G. *Analyt. Chim. Acta*, **28**, 217 (1963).
 1235. Moore J. E., Happ G. P., Stewart D. W. *Analyt. Chem.*, **33**, 61 (1961).
 1236. Morris D. F. C., Killick R. A. *Analyt. Chim. Acta*, **20**, 587 (1959).
 1237. Morris D. F. C., Killick R. A. *Talanta*, **3**, 34 (1959).
 1238. Morris D. F. C., Killick R. A. *Talanta*, **4**, 51 (1960).
 1239. Moustry F., Fouarge J., Duyckaerts G. *Analyt. Chim. Acta*, **36**, 478 (1966).
 1240. Muhs M. A., Weiss F. T. J. *Am. Chem. Soc.*, **84**, 4697 (1962).
 1241. Mukherji A. K., Sant B. R. *Analyt. Chem.*, **31**, Part 1, 608 (1959).
 1242. Muldkow C. N., Hepler L. G. J. *Am. Chem. Soc.*, **78**, 5989 (1956).
 1243. Müller K., Karajannis S. J. *Radioanalyt. Chem.*, **2**, 359 (1969).
 1244. Müller D. C., West Ph. W., Müller R. H. *Analyt. Chem.*, **41**, 2038 (1969).
 1245. Murase T. J. *Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **79**, 1389 (1958).
 1246. Murgulescu I. G. *Bull. Sci. École polytech. Timisoara*, **10**, 379 (1941).
 1247. Murrmann R. K., Basolo F. J. *Am. Chem. Soc.*, **77**, 3484 (1955).
 1248. Murray Royce W., McNeely R. L. *Analyt. Chem.*, **39**, 1661 (1967).
 1249. Musil A., Haas W. *Mikrochim. acta*, 1958, 756.
 1250. Muzzarelli R. A. *Talanta*, **14**, 85 (1967).
 1251. Muzzarelli R. A., Raith G., Tubertini O. J. *Chromatogr.*, **47**, 414 (1970).
 1252. Nabi Bukhsh, Akram Knattak. *Pakistan J. Biol. Agr. Sci.*, **6**, 37 (1963).
 1253. Nabi Bukhsh, Akram Knattak. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, **5**, 86 (1962).
 1254. Nacu Ab., Nacu Didina. *An. stiim. Univ. Jasi, Ser. 1*, **13**, 29 (1967).
 1255. Nadkarni R. A., Haldar B. C. *Indian J. Chem.*, **1**, 427 (1963).
 1256. Nadkarni R. A., Haldar B. C. J. *Indian Chem. Soc.*, **42**, 473 (1965).
 1257. Nadkarni R. A., Haldar B. C. *O magiu acad. prof. Raluca Ripan. Bucu- resti*, 1966, p. 375.
 1258. Nagai H. *Rev. Univ. industr. Santader*, **5**, 325 (1963).
 1259. Nagy L. G. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **52**, 365 (1967).

1260. *Naik R. C., Machado I. J.* Govt. India Atom. Energy Commis. (Rept), N B.A.R.C.-539 (1971).
1261. *Nakagawa H. M., Lakin H. W.* Pat. USA 3395987 (1968).
1262. *Nakagawa H. M., Lakin H. W.* Geol. Surv. Profess. Paper, N 525-C, 172 (1965).
1263. *Nakata H., Kusaka Y., Kikkawa Sh.* Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1611 (1962).
1264. *Nardelli M., Braibanti A., Chierici J.* Gazzetta, 87, 510 (1957).
1265. *Näsänen R.* Acta Chem. Scand., 1, 763 (1947).
1266. *Näsänen R.* Z. phys. Chem., 191, 54 (1942).
1267. *Näsänen R., Meriläinen P.* Suomen Kem., 33B, 197 (1960).
1268. *Navratil O.* Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 2490 (1964).
1269. *Navratil O.* Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 2492 (1966).
1270. *Navratil O., Kotas J.* Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 2736 (1965).
1271. *Neeb K. H.* Z. anal. Chem., 221, 200 (1966).
1272. *Neeb K. H., Stöckert H., Braun R., Bleich H. P.* Z. anal. Chem., 245, 233 (1969).
1273. *Negoiu D., Rădulescu El.* 7. An. Univ. C. J. Parhon, Ser. stiint natur., 10, 225 (1961).
1274. *Neirinckx R., Adams F., Hoste J.* Analyt. Chim. Acta, 48, 1 (1969).
1275. *Nemes V.* Rev. fiz. si chim., A4, 233 (1967).
1276. *Nilsson R. O.* Arkiv Kemi, 12, 249 (1958).
1277. *Nilsson R. O.* Ibid., p. 337.
1278. *Niwa Ichihiko, Musha Sokhiro.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 81, 1102 (1960).
1279. *Nahe J. D.* Appl. Spectroscopy, 21, 364 (1967).
1280. *Nordling W. D.* Chemist-Analyst, 44, 24 (1955).
1281. *Noyes A. A., Freed E. S.* J. Am. Chem. Soc., 42, 476 (1920).
1282. *Noyes A. A., Kohr D. A.* Z. phys. Chem., 42, 336 (1902).
1283. *Noyes A. A., De Vault D., Coryell C. D., Deahl T. J.* J. Am. Chem. Soc., 59, 1326 (1937).
1284. *Nucci L., Raspi G.* Chim. e Ind., 51, 712 (1969).
1285. *Nunez L. J.*, Thesis, 1960, Louisiana state U., Mic 60-1470; Diss. Abs., 20, 4544 (1960).
1286. *Nutten A. J.* Metallurgia, 42, 407 (1950).
1287. *Oka Y.* J. Chem. Soc. Japan, 59, 971 (1938).
1288. *Oka Yoshinaga, Kato Toyoaki, Tsai Huituh, Nomora Koichi.* Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 329 (1968).
1289. *Okada M.* Nature (Engl.), 187, N 4731, 57 (1960).
1290. *Okada M.* Repts. Govt. Chem. Indust. Res. Inst. Tokyo, 61, 448 (1966).
1291. *Ölander A., Adelson O.* Svensk kem Tidskr., 58, 33 (1946).
1292. *Olaru M.* Acad. RPR Fil. Jasi. Chim., 8, 73 (1957).
1293. *Olivero A., Villata E.* Galvanotechnica, 17, 95 (1966).
1294. *Olson D. C., Bjerrum J.* Acta Chem. Scand., 20, 143 (1966).
1295. *Ördögh M., Szabó E., Hegedüs D.* Radiochemical Methods of Analysis, vol. 1. Vienna, Internat. Atomic. Energy, 1965, p. 175, Discuss., p. 185.
1296. *Orlandini K. A., Korkisch J.* Analyt. Chim. Acta, 43, 459 (1968).
1297. *Ostachowska J., Kunz K.* Rudy i metale niezel, 11, 426 (1966).
1298. *Owen B. B.* J. Am. Chem. Soc., 57, 1526 (1935).
1299. *Owen B. B., Brinkley S. R.* Ibid., 60, 2233 (1938).
1300. *Owen B. B., Foering L.* Ibid., 58, 1575 (1936).
1301. *Palacios M. E.* Rev. Fac. farmac., 4, 179 (1963).
1302. *Pan K. J.* Chinese Chem. Soc. (Formosa), 1, 16, 26 (1954).
1303. *Pan K., Lin J. L. J.* Chinese Chem. Soc. (Formosa), 6, 1 (1959).
1304. *Papafil E., Hurdac N., Popa M., Lazár D.* An. stiint. Univ. Jasi, Sec. 1, 9, 19⁴ (1963).
1305. *Papafil E., Hurdac N., Popa M., Lazár D.* Ibid., p. 195.
1306. *Papafil E., Papafil M., Furnică D., Odochian L.* An. stünt. Univ. Jasi, Sec. 1, 10, 33 (1964).
1307. *Pappalardo R., Losi S.* Ann. Chim., 54, 156 (1964).

1308. *Parfitt G. D., Smith A. J.* Trans. Faraday Soc., 59, 257 (1963).
 1309. *Parks T. D., Iyken L.* Analyt. Chem., 22, 1444, 1505 (1950).
 1310. *Parri W.* Giorn. farm. chim., 73, 207 (1924); C. A., 19, 223 (1925).
 1311. *Patek P., Sorantin H.* Z. anal. Chem., 226, 338 (1967).
 1312. *Patnaih B. K. J.* Indian Chem. Soc., 34, 75 (1957).
 1313. *Patrovský V.* Chem. listy, 57, 268 (1963).
 1314. *Patrovský V.* Rudy, 12, 207 (1964).
 1315. *Pavolini T., Gamlarin F.* Analyt. chim. acta (Amsterdam), 3, 27 (1949); Chem. Zbl., 1, 215 (1950).
 1316. *Pawelka F. G. Z.* Elektrochem., 30, 180 (1924).
 1317. *Pearce J. N., Ough L. D.* J. Am. Chem. Soc., 60, 80 (1938).
 1318. *Pearce J. N., Smith L. J.* Am. Chem. Soc., 59, 2063 (1937).
 1319. *Peard W. J., Pflaum R. T. J.* Am. Chem. Soc., 80, 1593 (1958).
 1320. *Pendse C. P., Bhargava H. D., Sani B. R.* Z. anal. Chem., 160, 188 (1958).
 1321. *Peraldo Bicelli L.* Nuovo cimento, 9, 184 (1959).
 1322. *Perone S. P.* Analyt. Chem., 35, 2091 (1963).
 1323. *Petri S., Lipiec T.* Roczn. Chem., 40, 1795 (1966).
 1324. *Petrunkhin O. M., Zolotov Yu. A., Tzosenkova L. A.* Proc. 3rd Anal. Chem. Conf., Budapest, 1970, vol. 1. Budapest, 1970, p. 165.
 1325. *Pettit L. D., Irving H. M. H. J.* Chem. Soc., 1964, 5336.
 1326. *Pick H., Aegg R.* Z. anorg. Chem., 51, 1 (1906).
 1327. *Pierce T. B.* Analyst, 85, 166 (1960).
 1328. *Pietsch R., Ludwig P.* Mikrochim. acta, 1963, 1007.
 1329. *Pietsch R., Ludwig P.* Ibid., p. 1027.
 1330. *Pietsch R., Ludwig P.* Mikrochim. acta, 1964, 1115.
 1331. *Pinkus A., Frederik S., Schepmans R.* Bull. Soc. chim. belges, 47, 304 (1937).
 1332. *Pinkus A., Timmermans A. M.* Bull. Soc. chim. belges, 46, 46 (1937).
 1333. *Pitzer K. S., Smith W. V.* J. Am. Chem. Soc., 59, 2633 (1937).
 1334. *Plocek L.* Sklař a keramik, 8, 182 (1958).
 1335. *Podobnik B., Spenko M.* Analyt. Chim. Acta, 34, 294 (1966).
 1336. *Polak F., Borel E.* Zesz. nauk. Univ. jagiell., N 110, 195 (1965).
 1337. *Polydoropoulos C. N., Vannapoulo Th.* J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 107 (1961).
 1338. *Poonia N. S.* Mikrochim. acta, 1969, 211.
 1339. *Poonia N. S., Bakre V. P.* Mikrochim. acta, 1968, 1204.
 1340. *Popa G., Luca C., Magearu V.* An. Univ. Bucuresti. Ser. stiint. natur. Chim., 14, 9 (1965).
 1341. *Popa G., Luca C., Magearu V.* J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 60, 355 (1963).
 1342. *Popa G., Luca C., Magearu V., Teodorescu M.* An. Univ. Bucuresti. Ser. stiint. natur. chim., 14, 65 (1965).
 1343. *Popa G., Magearu V., Luca C. J.* chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 449 (1965).
 1344. *Popa G., Magearu V., Luca C.* Ibid., p. 853.
 1345. *Popa G., Ră Ulescu 7. El., Grozea C.* An. Univ. Bucuresti. Ser. stiint. natur. chim., 11, 73 (1962).
 1346. *Popea F., Bădiceanu L.* Rev. chim. (RPR), 9, 393 (1958).
 1347. *Popov A., Holm R. D. J.* Am. Chem. Soc., 81, 3250 (1959).
 1348. *Poppe H., Boef G. Z.* anal. Chem., 228, 244 (1967).
 1349. *Popper E., Pitea Julia.* Farmacia (RSR), 16, 193 (1968).
 1350. *Popper E., Popa L., Junie V., Roman L.* Rev. chim. (RPR), 11, 44 (1960).
 1351. *Popper E., Wincv L., Craciuneanu R.* Rev. chim. (RPR), 12, 557 (1961).
 1352. *Pouradier J., Venet A. M., Chafean H. J.* chim. phys. et phys.-chim. biol., 51, 375 (1954).
 1353. *Průvčeva Ch., Ganev P., Delijska A., Ninova V.* Z. anal. Chem., 254, 16 (1971).
 1354. *Průvčeva Ch., Ganev P., Ninova V., Delijska A.* Z. anal. Chem., 255, 113 (1971).

1355. *Preis H., Esenwein A.*, Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., **32**, 79 (1966).
1356. *Příbil R., Doležal J., Simon V.* Chem. listy, **47**, 88, 1017 (1953).
1357. *Price Van, Ragland Paul C.* Southeast Geol., **7**, 93 (1966).
1358. *Propst R. C. J.* Elektroanalyt. Chem., **16**, 319 (1968).
1359. *Prue I. E., Schwarzenbach G.* Helv. chim. acta, **33**, 963, 985 (1950).
1360. *Pryszczewska M.* Chem. analit. (Polska), **5**, 931 (1960).
1361. *Przeszlakowski S.* Roczn. Chem., **43**, 1337 (1969).
1362. *Przeszlakowski S., Soczewinski E.* Chem. analit. (Polska), **11**, 895 (1966).
1363. *Purkaystha B. C., Verneker V. R. P. J.* Indian Chem. Soc., **34**, 487 (1957).
1364. *Purkaystha Usha, Maitu H. P.* Indian J. Appl. Chem., **31**, 181 (1968).
- 1364a. *Quartaroli A.* Staz. sper. agrar. ital., **44**, 210 (1941).
1365. *Quinn H. W., Glew D. N.* Canad. J. Chem., **40**, 1103 (1962).
1366. *Qureshi Mohsin, Khan Mukhtar A. Z.* anal. Chem., **232**, 194 (1967).
1367. *Qureshi Mohsin, Akhtar Iqbal Z.* anal. Chem., **227**, 89 (1967).
1368. *Radhakrishna M. N. Z.* anal. Chem., **148**, 401 (1956).
1369. *Rai J., Kukreja V. P.* Chromatographia, **N 1**, 41 (1970).
1370. *Ramachandran S., Natarajan S. R., Chellappa R.* Indian J. Chem., **4**, 143 (1966).
1371. *Ramakrishna R. S., Fernandopulle M.* Analyt. Chim. Acta, **41**, 35 (1968).
1372. *Rampini R.* Rass. chim., **22**, 17 (1970); PЖХИМ, **1970**, 18Г69.
1373. *Randall M., Halford J. O. J.* Am. Chem. Soc., **52**, 178 (1930).
1374. *Rasberry S. D., Caul H. J., Yezer A.* Spectrochim. acta, **B23**, 345 (1968).
1375. *Rasmussen J. L., Nielsen T.* Acta Chem. Scand., **17**, 1623 (1963).
1376. *Rathje A. O.* Analyt. Chem., **27**, 1583 (1955).
1377. *Ravitz S. F. J.* Phys. Chem., **40**, 64 (1936).
1378. *Rawling B. S., Amos M. D., Greaves M. C.* Bull. Inst. Mining and Metallurgy, **1962**, **N 667**; Transactions, **71**, **N 9**, 552 (1961—1962).
1379. *Rawling B. S., Greaves M. C., Amos M. D.* Nature (Engl.), **188**, 137 (1960).
- 1379a. *Ray P., Sarkar P. B.* Mikrochem. Emich Festschr., **1930**, 243; C. A., **25**, 3263 (1931)
1380. *Rebertus R. L., Levin V.* Analyt. Chem., **40**, 2053 (1968).
1381. *Rechnitz G. A., Zamochnick S. B.* Talanta, **11**, 713 (1964).
1382. *Reith J. F.* Pharm. J., **130**, 316 (1933).
1383. *Reith J. F., Van Dijk C. P.* Pharmac. Weckbl., **77**, 865 (1940).
1384. *Remy H., Kuhimann A.* Z. anal. Chem., **65**, 161 (1924).
1385. *Répás P., Sajó J., Gegus E. Z.* anal. Chem., **207**, 263 (1965).
1386. *Resnik R. K., Douglas B. E.* Inorg. Chem., **2**, 1246 (1963).
1387. *Reynolde C. A., Argersinger W. J.* J. Phys. Chem., **56**, 417 (1952).
1388. *Ribere M. J.* pharm. chim., **12** (8), 447 (1930); C. A. **25**, 1183 (1931).
1389. *Ricci J. E. J.* Phys. Chem., **51**, 1375 (1947).
1390. *Righellato E. C., Davies C. W.* Trans. Faraday Soc., **26**, 592 (1930).
1391. *Riley J. P., Taylor D.* Analyt. Chim. Acta, **40**, 479 (1968).
1392. *Ringbom A.* Acta Acad. Aboenses Math Phys., **14**, 1 (1943).
1393. *Ringbom A., Linko E.* Analyt. Chim. Acta, **9**, 80 (1953).
1394. *Ripan R., Eger J., Mirel C.* Studii și cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, **14**, 49 (1963).
1395. *Robinson H., Hugg H.* Ing. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 565 (1937).
1396. *Robinson R. A., Davies C. W. J.* Chem. Soc., **1937**, 574.
1397. *Roca A. M., Alvarez G. F., Fernandez C. R., Burriel M. F.* An. Real soc. esp. fis. y quim., **B60**, 469 (1964).
1398. *Roche W., Sorantin H.* Radiochemical Methods of Analysis, vol. 1. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency. **1965**, p. 77; Discuss, p. 84.
1399. *Rogers L. B., Krause D. P., Griess J. C., Jr., Ehrlinger D. B.* Trans. Elektrochem. Soc., **95**, 33 (1949).
1400. *Romanowski H., Jzdebska K., Przerdzitek Z.* Farmac. polska, **17**, 252 (1961)
1401. *Rose M. K.* Indian J. Appl. Chem., **23**, 176 (1960).

1402. Rossi L., Lobo R. *Anales farm bioquim*, 12, 69 (1941); C. A., 36, 367 (1942).
1403. Rothmond V., Burgstatler A. *Z. anorg. Chem.*, 63, 330 (1909).
1404. Rout M. K. *J. Indian Chem. Soc.*, 35, 287 (1958).
1405. Rubeška J., Suicik Z., Moldan B. *Analyt. Chim. Acta*, 37, 27 (1967).
1406. Rumbaut N. A., Pcefers H. L. *Bull. Soc. chim. belg.*, 76, 33 (1967).
1407. Rusina R., Sirota A. *Chem. zvesti*, 20, 366 (1966).
1408. Ružička J. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 25, 199 (1960).
1409. Ružička J., Benes P. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 26, 1784 (1961).
1410. Ružička J., Starý I., Zeman A. *Talanta*, 10, 905 (1963).
1411. Ryan P. E., Pal B. K. *Analyt. Chim. Acta*, 44, 385 (1969).
1412. Rzeszutko W. *Chem. anal. (PRL)*, 15, 763 (1970).
1413. Saas A., Grauby A. *Colloq. nat. CNRS*, N 923, 197 (1970); РЖХим, 1970, 24Г194.
1414. Sachdev Sham L., West Ph. *Analyt. Chim. Acta*, 44, 301 (1969).
1415. Saini G. *Ann. Chimica*, 40, 55 (1950).
1416. Salkowski E. *J. prakt. Chem.*, 102, 194 (1921).
1417. Salvesen B., Eikill S. A. *Medd. Norsk. farmac. selskap*, 27, 11 (1965).
1418. Samsoni Z. *Mag. kém. folyóirat*, 70, 432 (1964).
1419. Sand H. J. S. *Trans. Chem. Soc. London*, 91, 380 (1907).
1420. Sandell E. B., Neumayer J. J. *Analyt. Chem.*, 23, 1863 (1951).
1421. Sandell E. B., Neumayer J. J. *Analyt. Chim. Acta*, 5, 445 (1951).
1422. Sandell E. B., Neumayer J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 654 (1951).
1423. Sanigar B. *Rec. trav. chim.*, 44, 549 (1925).
1424. Sant B. R., Mukherje A. K. *Analyt. Chim. Acta*, 20, 124 (1959).
1425. Saranatham T. R., Ayyar K. H. *Govt India Atom. Energy Commis. (Rept.)*, NBARC-484 (1970).
1426. Saxena R. S., Jain N. L. *J. Indian. Chem. Soc.*, 31, 319 (1954).
1427. Saxena R. S., Sharma O. P. *Naturwiss.*, 51, 433 (1964).
1428. Saxena R. S., Sharma O. P. *Z. anal. Chem.*, 212, 286 (1965).
1429. Scadden E. M., Rallou N. E. *Analyt. Chem.*, 25, 1602 (1953).
1430. Schäfer H. *Mikrochim. acta (Wien)*, 1937, 144.
1431. Schiller P. *Kernenergie*, 6, 514 (1963).
1432. Schmidt G. C., Keller M. *Z. phys. Chem.*, A141, 331 (1929).
1433. Schmidt J. C., Trimol R. F. *J. Phys. Chem.*, 66, 1063 (1962).
1434. Schmidt W. *Chem. listy*, 60, 540 (1966).
1435. Schmitz-Dumont O., Schmitz E. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 247, 35 (1941).
1436. Schoch E. P., Grauford F. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1682 (1916).
1437. Scholder R. *Ber.*, 60, 1510 (1927).
1438. Schonoker J. C. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 15, 377 (1935); C. A., 30, 698 (1936).
1439. Schroeder G. J., Evans R. D., Rugaini R. C. *Analyt. Chem.*, 38, 432 (1966).
1440. Schulek E., Pungor E. *Mag. kém. folyóirat*, 57, 11 (1951).
1441. Schulek E., Rempert-Horvát Zs., Laszitty A. *Talanta*, 9, 529 (1962).
1442. Schulek E., Szakás O., Török T. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*; 48, 185 (1966).
1443. Schüller V. C. O., Jansen A. V., James G. S. *J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy*, 62, Part 2, 807 (1962).
- 1443a. Schulte K. E., Henke G., Tjan K. S. *Z. anal. Chem.*, 252, 358 (1970).
1444. Schulze A. *Z. anal. Chem.*, 158, 192 (1957).
1445. Schwarz K. *Mikrochemie*, 13, 6 (1933).
1446. Schwarzenbach G. *Helv. chim. acta*, 33, 974 (1950).
1447. Schwarzenbach G. *Helv. chim. acta*, 35, 2337 (1952).
1448. Schwarzenbach G., Gübeli O., Züst H. *Chimia*, 12, 84 (1958).
1449. Schwarzenbach G., Massen B., Ackermann H. *Helv. chim. acta*, 35, 2333 (1952).
1450. Schwarzenbach G., Widmer M. *Helv. chim. acta*, 49, 111 (1966).
1451. Schweitzer G. K., Bramlitt E. T. *Analyt. Chim. Acta*, 23, 419 (1960).
1452. Schweitzer G. K., Dyer F. F. *Analyt. Chim. Acta*, 22, 172 (1960).

1453. *Scott A. W., Adams E. G.*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2541 (1935).
1454. *Scrocco E., Ragazzini M.* Atti Accad. naz. Lincei Rend, cl. sci. fis., mat. e. natur., **16**, 489 (1954).
1455. *Scrocco E., Salvetti O.* Bull. scient. Fac. chim. industr., Bologna, **12**, 98 (1954).
1456. *Segar G. A.* Analyst, **87**, 230 (1962).
1457. *Sekido E., Fernando Q., Freiser H.* Analyt. Chem., **35**, 1550 (1963).
1458. *Sen B., West Ph. W.* Mikrochim. acta, 1955, 979.
1459. *Sen D., Ghosh N. N., Ray P. J.* Indian Chem. Soc., **27**, 619 (1950).
1460. *Seth R. L., Dey A. K.* Indian J. Chem., **2**, 291 (1964).
1461. *Seth R. L., Dey A. K. J.* Inorg. Nucl. Chem., **17**, 312 (1961).
1462. *Seth R. L., Dey A. K.* Proc. Nat. Acad. Sci. India, **A26**, 312 (1957).
1463. *Seth R. L., Dey A. K. Z.* phys. Chem., **210**, 108 (1959).
1464. *Sharma H. L., Mukerji S. K.* Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1086 (1965).
1465. *Shedlovsky T. J.* Am. Chem. Soc., **54**, 1411 (1932).
1466. *Shen S. Y., Kaykaty M.* Mikrochim. acta, 1969, 253.
1467. *Shen S. Y., Kaykaty M.* Mikrochim. acta, 1971, 96.
1468. *Shppard S. E., Brigham H. R.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1046 (1936).
1469. *Sherma J.* Analyt. Chim. Acta, **36**, 138 (1966).
1470. *Sherma J. J.* Chromatogr., **19**, 458 (1965).
1471. *Sherma J.* Separat. Sci, **2**, 117 (1967).
1472. *Sherma J.* Talanta, **9**, 775 (1962).
1473. *Sherma J., Evans G. H., Frame H. D., Jr., Strain H. H.* Analyt. Chem., **35**, 224 (1963).
1474. *Shetty P. S., Subbarman P. R.* Indian. J. Chem., **2**, 397 (1964).
1475. *Shime M.* Japan Analyst, **2**, 96 (1953); Anal. Abstr., **2**, 1460 (1955).
1476. *Shinozuka F., Stock J. T.* Analyt. Chem., **37**, 926 (1962).
1477. *Shrimal R. L.* Analyst, **84**, 568 (1959).
1478. *Shubin L. D., Chaudet J. H.* Appl. Spectroscopy, **18**, 137 (1964).
1479. *Shukla R. P., Bhatnagar R. P. J.* Indian Chem. Soc., **33**, 43 (1956).
1480. *Shyman G. C. J.* Appl. Radiat. and Isotopes, **18**, 243 (1967).
1481. *Siddharta S. K., Banerice S. N. J.* Indian Chem. Soc., **35**, 53 (1958).
1482. *Sidney Siggia.* Analyt. Chem., **19**, 923 (1947).
1483. *Siemes H. Z.* Erzbergbau und Metallhüttenwesen, **15**, 463 (1962).
1484. *Sierra F., Asensi G.* An. Real. soc. esp. fis. y quim., **B55**, 797 (1959).
1485. *Sierra F., Cariavate J. H.* An. Real. soc. esp. fis. y quim., **B47**, 269 (1951); C. A., **45**, 8937 (1951).
1486. *Sierra F., Hernades C. J.* An. Real. soc. esp. fis. y quim., **47B**, 269 (1951); C. A., 1951, 8937.
1487. *Sierra J. F., Hernández C. G.* An. Real. soc. esp. fis. y quim., **B58**, 219 (1962); C. A. **57**, 9202 (1962).
- 1487a. *Sierra J. F., Sánchez-Pedreno C.* An. Real. soc. esp. fis. y quim., **B59**, 263 (1963).
1488. *Sierra J. F., Soler M. A., Cebrian C. F.* An. Real. soc. esp. fis. y quim., **B57**, 503 (1961).
1489. *Siggia S.* Analyt. Chem., **19**, 923 (1947).
- 1489a. *Sillen L. G., Martell A. E.* Stability constants of Metal-ion complexes. London, The Chemical Society, Burlington House, 1964.
1490. *Silva Cavaleiro J. A. da, Crespo V. P.* Rev. portug. quim., **9**, 111, 193 (1967).
1491. *Simoni Omar J.* An. Direcc. nac. quim., **13**, 24 (1960).
1492. *Singh D., Bhatnager Uma.* Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1101 (1966).
1493. *Singh E. J., Dey A. K.* Analyt. Chim. Acta, **24**, 444 (1961).
1494. *Singh E. J., Dey A. K. J.* Indian Chem. Soc., **38**, 323 (1961).
1495. *Singh E. J., Dey A. K.* Mikrochim. acta, 1961, 366.
1496. *Singh E. J., Dey A. K. Z.* anal. Chem., **183**, 248 (1961).
1497. *Sinha S. N., Dey A. K.* Vijnana parishad anusandhan patrika, Res. J. Hindi Sci. Acad., **2**, 111 (1959); PЖХИМ, 1961, 7B66.
1498. *Sinha S. C., Nigam H. L.* Indian J. Chem., **5**, 117 (1967).
1499. *Sjöster G., Gringas L.* Chemist-Analyst, **46**, 58 (1957).

1500. *Smith E. F., Wallace D. L.* Z. Elektrochem., 2, 342 (1895).
1501. *Smith J. W., Rogers H. E.* J. Chem. Ed., 16, 143 (1939); C. A., 33, 3287 (1939).
1502. *Smith R., Stafford C. M., Winefordner J. D.* Canad. Spectroscopy, 14, 38 (1969).
1503. *Sobkowska A.* Chem. analit. (Polska), 15, 959 (1970).
1504. *Soloniewicz R.* Chem. analit. (Polska), 9, 509 (1964).
1505. *Sommer L.* Chem. listy, 48, 1151 (1954).
1506. *Spačková A.* Acta geol. et geogr. Univ. Comenianae Geol., N 6, 487 (1961).
1507. *Spačková A.* Chem. analit. (Polska), 7, 423 (1962).
1508. *Spacu P.* Bull. Soc. stiinte Cluj, 7, 568 (1934); C. A., 28, 6082 (1934).
1509. *Spacu P., Antonescu El.* An. Univ. C. J. Parhon. Ser. stiint. natur., N 11, 105 (1956).
1510. *Spacu P., Gafiteanu M.* Ibid., p. 123.
1511. *Spacu P., Hlevca M.* Comun. Acad. R. P. Romane, 3, 211 (1953).
1512. *Spacu P., Luca C.* An. Univ. Bucuresti. Ser. stiint. natur., 11, 105 (1962).
1513. *Spacu P., Pirtea Th. J.* An. Univ. C. J. Parhon. Ser. stiint. natur., N 15, 67 (1957).
1514. *Spacu P., Pirtea Th. J.* An. Univ. C. J. Parhon. Ser. stiint., natur., N 20, 55 (1958).
1515. *Spacu P., Pirtea Th. J.* Rev. chim., 7, 481 (1956).
1516. *Specker H., Pappert W.* Z. anorg. allgem. Chem., 341, 287 (1965).
1517. *Spencer J. M., Le Pla M.* Z. anorg. Chem., 65, 10 (1909).
1518. *Spitzer H., Tesik G.* Z. anal. Chem., 232, 40 (1967).
1519. *Starý J.* Analyt. Chim. Acta, 28, 132 (1963).
- 1519a. *Starý J., Hladký E.* Ibid., p. 227.
1520. *Starý J., Kratzer K.* Analyt. Chim. Acta, 40, 93 (1968).
1521. *Starý J., Růžička J.* Talanta, 11, 697 (1964).
1522. *Starý J., Smižanska J.* Analyt. Chim. Acta, 29, 546 (1963).
1523. *Stathis E. C.* Analyt. Chem., 20, 271 (1948).
1524. *Stehlik B.* Chem. zvesti, 17, 6 (1963).
1525. *Stephen W. J., Tawnshend A.* Analyt. Chim. Acta, 33, 257 (1965).
1526. *Stevančević D. B., Antonijević V. G.* Bull. Inst. Nucl. Sci., 12, 115 (1964).
1527. *Stráfelda F.* Coll. Czech. Chem. Commun., 27, 343 (1962).
1528. *Strain H. H., Binder J. F., Evans G. H., Frame H. D., Hines J. J.* Analyt. Chem., 33, 527 (1961).
1529. *Strasheim A., Butler L. R. P., Maskev E. C.* J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, N 12, Part 2, 796 (1962).
1530. *Strasheim A., Villiers D. B. de, Brink D. J.* S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 62, Part 2, 728 (1962).
1531. *Ströhl G.* Z. anal. Chem., 179, 259 (1961).
1532. *Struszyński M., Nowicka T., Marczenko Z.* Przem. Chem., 9, 574 (1953).
1533. *Sudó E.* Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A., 6, 137 (1954).
1534. *Sudzuki S.* Japan Analyst, 11, 231 (1962).
1535. *Sugihara Takeshi.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 81, 77 (1960).
1536. *Süpfle K., Werner R.* Mikrochemie, 36/37, 866 (1951).
1537. *Suryanarayana S. V., Bose A. K., Das Gupta H. N.* J. Indian. Chem. Soc., 35, 528 (1958).
1538. *Suryanarayana S. V., Gupta H. N.* Indian J. Appl. Chem., 23, 209 (1960).
1539. *Suzuki N.* Japan Analyst, 8, 349 (1959).
1540. *Suzuki N. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 80, 373, A29 (1959).
1541. *Suzuki N., Kudo N.* Analyt. Chim. Acta, 42, 456 (1965).
1542. *Suzuki S. J.* Chem. Soc. Japan, 73, 150 (1952).
1543. *Swift E. H., Arson F. C.* Talanta, 3, 296 (1960).
1544. *Sycz J.* Zesz. nauk. Politechn. ślaskiej, N 153, 93 (1966).
1545. *Symons M. C. R., Trevalion P. A.* J. Chem. Soc., 1962, 3503.
1546. *Szczepanowski W. J., Wazny H.* Chem. analit. (Polska), 7, 445 (1962).
1547. *Taimni I. K., Rakshpal R.* Chim. analit., 46, 188 (1964).
1548. *Taimni I. K., Salaria G. B.* S. Analyt. Chim. Acta, 12, 549 (1955).

1549. *Takei S.* Japan Analyst, 6, 630 (1957).
 1550. *Takei S.* Japan Analyst, 9, 288 (1960).
 1551. *Takei S.* Ibid., p. 294.
 1552. *Takei S.* Ibid., p. 402.
 1553. *Takeuchi Tsugio, Suzuki Masami, Yanagisawa Masaaki.* Analyt. Chim. Acta, 36, 258 (1966).
 1554. *Tamchyna J. V.* Mikrochemie, 9, 229 (1931); C. A., 25, 2935 (1931).
 1555. *Tamisier A.* Bull. Soc. chim. France, 53, 157 (1933).
 1556. *Tanaka M.* Bunseki Kagaku, 6, 409, 413 (1957); C. A., 52, 15323a (1958).
 1557. *Tanaka M.* Ibid., p. 482; C. A., 52, 15322h (1958).
 1558. *Tanaka M.* Ibid., p. 617; C. A., 52, 15322h (1958).
 1559. *Tananaeff N. A.* Z. anorg. allgem. Chem., 140, 320 (1924).
 1560. *Tananaeff N. A., Tananaeff Iw.* Z. anorg. allgem. Chem., 170, 120 (1928).
 1561. *Tandon K. N., Mehrotra R. C.* Analyt. Chim. Acta, 27, 15 (1962).
 1562. *Tandon K. N., Mehrotra R. C.* Ibid., p. 97.
 1563. *Tappmever W. P., Pickett E. E.* Analyt. Chem., 34, 1709 (1962).
 1564. *Tartar H. V., Garretson H. H.* J. Am. Chem. Soc., 63, 808 (1941).
 1565. *Tataadzic P. S., Šćepanović V. C.* Гласник Хем. друштва, Београд, 29, 95 (1964); РЖХим, 1966, 17Г128.
 1566. *Tellez-Plasencia E.* Sci. et inds. photogr., 30, 385 (1959).
 1567. *Terfoolen J. W. F., Buijze C., Kolmeschate G. J., van.* Chemist-Analyst, 52, 100 (1963).
 1568. *Tewari S. N.* Kolloid. Z., 135, 159 (1954); Z. anal. Chem., 141, 401 (1954).
 1569. *Thabet Samir K., Salibi Nuhad E.* Analyt. Chim. Acta, 49, 577 (1970).
 1570. *Thiele J.* Ann., 273, 133 (1893).
 1571. *Thilliez G.* Chim. analyst., 46, 3 (1964).
 1572. *Thunus L., Delarge J., Lapière C. L. J.* pharmac. Belg., 19, 256 (1964).
 1573. *Tölgyessy G., Schiller P.* Mag. kém. folyóirat, 63, 269 (1957).
 1574. *Tölgyessy J., Varga S.* Chem. zvesti, 17, 779 (1963).
 1575. *Tomcsányi László.* Mag. kém. folyóirat, 77, 94 (1971).
 1576. *Tomoo Miwa, Synchronro Oki, Atsushi Mizuike.* Japan Analyst, 17, 819 (1968).
 1577. *Törkö J.* Mag. kém. folyóirat, 21, 166 (1966).
 1578. *Tousset J., Condamin J., Picon M.* Rev. Groupem. avancem. méthodes spectrogr., 4, 202 (1968).
 1579. *Towns M. B., Greeley R. S., Lietzke M. H. J.* Phys. Chem., 64, 1861 (1960).
 1580. *Treadwell W. D., Hepenstrick H.* Helv. chim. acta, 32, 1872 (1949).
 1581. *Tremillon B.* Bull. Soc. chim. France, N 9, 1156, 1160 (1954); C. A., 49, 6019b (1955).
 1582. *Triche H., Rocques G.* Bull. Soc. chim. France, N 11—12, 1507 (1955).
 1583. *Trimble R. F., Jing-tse Y. L., Ashley K.* Naturwiss., 51, 37 (1964).
 1584. *Trivedi A. M., Soni K. P., Bhatt J.* Indian J. Chem., 4, 328 (1966).
 1585. *Trueblood K. N., Luca H. J. J.* Am. Chem. Soc., 74, 1338 (1952).
 1586. *Tsujit K. K.* Eisei Shikenjo Kenkyu Hokoku, N 81, 13 (1963); C. A., 63, 6309d (1965).
 1587. *Tytchuk P., Desaulniers J. A. H., Russell D. S., Berman S. S.* Appl. Spectroscopy, 21, 151 (1967).
 1588. *Üman G. A. J.* Am. Water Works Assoc., 55, 205 (1963).
 1589. *Underwood A. L., Burrill A. M., Rogers J. B.* Analyt. Chem., 24, 1597 (1952).
 1590. *Vallandas-Dubots S.* Bull. Soc. chim. France, N 6, 831 (1954).
 1591. *Vallandas-Dubois S.* Compt. rend., 237, 1408 (1958).
 1592. *Van Atta F. A. J.* Chem. Ed., 16, 164 (1939); C. A., 33, 4156 (1939).
 1593. *Vanderzee C. E., Smith W. E. J.* Am. Chem. Soc., 78, 721 (1956).
 1594. *Vanino L., Guyot O.* Arch. Pharm., 264, 98 (1926); C. A., 20, 1966 (1926).
 1595. *Vartav D. G., Shetiya R. S. J.* Inorg. Nucl. Chem., 29, 1261 (1967).
 1596. *Vasak V., Sedivec V.* Chem. listy, 46, 341 (1952).
 1597. *Vasudeva-Murthy A. R., Narayan V. A., Rao M. R. A.* Current Sci., 24, 158 (1955).

1598. *Velculescu A. J. Z. anal. Chem.*, **90**, 111 (1932).
1599. *Vicente-Pérez S., Lucena-Conde F., Martin del Molino J. Acta salmant Ser. cienc.*, N 29, 7 (1966).
1600. *Vielstich W., Gerischer H. Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **4**, 10 (1955).
1601. *Vijayavalli R., Vasudeva Rao P. V., Udupa H. V. K. Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.*, **17**, 359 (1969).
1602. *Vivarat-Perrin J., Mme, Bonnier E. Chim. analyt.*, **48**, 511 (1966).
1603. *Vodák Z., Leminger O. Chem. listy*, **50**, 2028 (1956).
1604. *Vortmann G., Hecht O. Z. anal. Chem.*, **67**, 276 (1925).
1605. *Vosburgh W. C., Cogswell S. A. J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2412 (1943).
1606. *Vosburgh W. C., McClure R. S. Ibid.*, p. 1060.
1607. *Vrbský Jaromik, Fogl Jaroslav. Chem. průmysl.*, **20**, 323 (1970).
1608. *Vrtilková V., Kalvoda R. Chem. zvesti*, **18**, 410 (1964).
1609. *Vydra F. Analyt. Chim. Acta*, **38**, 201 (1967).
1610. *Vydra F. Talanta*, **10**, 753 (1963).
1611. *Vydra F., Markova V. Chem. listy*, **57**, 958 (1963).
1612. *Waki H. Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1842 (1961).
1613. *Waksmundzki A., Przeszlakowski S. Chem. analit. (Polska)*, **11**, 159 (1966).
1614. *Walter A. C., Bray U. B., Johnston J. J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1235 (1927).
1615. *Warburton J. A. J. Appl. Meteorol.*, **2**, 569 (1963).
1616. *Warburton J. A., Yuong L. G. Antarct. J.U.S.*, **5**, 115 (1970).
1617. *Wasson John R. J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2201 (1966).
1618. *Weber G., Guillaume M. J. Radioanal. Chem.*, **5**, 245 (1970).
1619. *Weidmann G., Drabner J. Österr. Chem. Ztg.*, **60**, 138 (1959).
- 1619a. *Weiss H. V., Lai Ming-Gon. Analyt. Chim. Acta*, **28**, 242 (1963).
1620. *Weisz H., Klockow D. Z. anal. Chem.*, **232**, 321 (1967).
1621. *Weisz H., Kiss T., Klockow D. Z. anal. Chem.*, **247**, 248 (1969).
1622. *Wells R. A., Kember N. F., Buggs A. A. Brit. Pat.* 954435 (1964).
1623. *Wendlandt W. W., Haschke J. Nature (Engl.)*, **195**, 379 (1962).
1624. *Wenger P. E., Duckert R., Rusconi Y. Helv. chim. acta*, **26**, 1465 (1943); *C. A.*, **38**, 2284 (1944).
1625. *Wenger P. E., Kapetanidis J., Janstein W. Mikrochim. acta*, **1960**, 961.
- 1625a. *Wenger P. E., Monnier D., Jaccard F. Helv. chim. acta*, **33**, 1154 (1950).
1626. *West F. K., West Ph. W., Ramakrishna T. V. Environ. Sci. and Technol.*, **1**, 717 (1967).
1627. *West T. S., Williams X. K. Analyt. Chem.*, **40**, 335 (1968).
1628. *Weyers J. Chem. analit. (Polska)*, **5**, 979 (1960).
1629. *Weheeler G. L., Anderejack J., Wiersma J. H., Lott P. F. Analyt. Chim. Acta*, **46**, 239 (1969).
1630. *Whitby G. S. J. Soc. Chem. Ind.*, **28**, 749 (1909); *C. A.*, **4**, 1444 (1909).
1631. *Whitby G. S. Z. anorg. Chem.*, **67**, 62 (1910).
1632. *Whitby G. S. Ibid.*, p. 108.
1633. *White M. N., Lisk D. J. J. Assoc. offic. Anal. Chem.*, **53**, 1055 (1970).
1634. *Wiese G., Lang H. Z. anal. Chem.*, **255**, 261 (1971).
1635. *Wilson L. Analyt. Chim. Acta*, **30**, 377 (1964).
1636. *Wilson L. Analyt. Chim. Acta*, **40**, 503 (1968).
1637. *Wilson R., Huffman L., Brown H., Penington S. Mikrochim. acta*, **1900**, 1204.
1638. *Winstein S., Lucas H. J. J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 836 (1938).
1639. *Wish L., Foti S. C. Analyt. Chem.*, **36**, 1071 (1964).
1640. *Wódkiewicz L. Nukleonika*, **8**, 545 (1963).
1641. *Wojciechowska J. Ruda i metale niezel.*, **13**, 75 (1968).
1642. *Woldan A. Mikrochemie*, **34**, 192 (1949).
1643. *Woodruff J. F., Harris T., Jr., Canody L. J. Appl. Spectroscopy*, **10**, 162 (1956).
1644. *Wronski M. Chem. analit. (Polska)*, **5**, 289 (1960).
1645. *Wytttenbach A. Helv. chim. acta*, **49**, 2555 (1966).
1646. *Xavier J., Ráy P. J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 432 (1958).
1647. *Xavier J., Ráy P. Sci. and Culture*, **20**, 455 (1955).
1648. *Yadav A. A., Khopkar S. M. Mikrochim. acta*, **1971**, 464.

1649. *Yoc J. H., Overholser L. G.* Ing. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 148 (1942).
1650. *Yoshimura Y., Takashima Y., Murakami Y., Kusaba T.* Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1433 (1962).
1651. *Yuasa T.* Sumitomo Electr. Techn. Rev., N 5, 100 (1965).
1652. *Zacha Karen, Winefordner J. D.* Analyt. Chem., **38**, 1537 (1966).
1653. *Zacharov V. A., Dolezal J., Zyka J.* Coll. Czech. Chem. Commun., **29**, 2240 (1964).
1654. *Zagórski Z., Kempinski O.* Chem. analit. (Polska), **3**, 91 (1958).
1655. *Zagórski Z., Kempinski O.* Chem. analit. (Polska), **4**, 423 (1959).
1656. *Zaremba J.* Chem. analit. (Polska), **12**, 305 (1967).
1657. *Zelle A., Fijalkowski J.* Chem. analit. (Polska), **7**, 317 (1962).
1658. *Ziegler M.* Angew. Chem., **70**, 745 (1958).
1659. *Ziegler M.* Naturwiss., **45**, 622 (1958).
1660. *Ziegler M.* Naturwiss., **46**, 353 (1959).
1661. *Ziegler M., Gieseler M.* Z. anal. Chem., **180**, 415 (1961).
1662. *Ziegler M., Gieseler M.* Z. anal. Chem., **191**, 122 (1962).
1663. *Ziegler M., Sbrzesny H., Glemser O.* Z. anal. Chem., **167**, 96 (1959).
1664. *Ziegler M., Sbrzesny H., Glemser O.* Z. anal. Chem., **171**, 250 (1959).
1665. *Ziegler M., Sbrzesny H., Glemser O.* Z. anal. Chem., **173**, 411 (1960).
1666. *Ziegler M., Sbrzesny H.* Z. anal. Chem., **175**, 324 (1960).
1667. *Ziegler M., Tha Maong Mya.* Z. anal. Chem., **196**, 81 (1963).
1668. *Zzakó J., Petri E.* Rev. roumaine chim., **10**, 571 (1965).
1669. *Zürcher M.* Helv. chim. acta, **21**, 1272 (1938).
1670. *Zýka J., Dolezal J.* Mikrochem. J., **10**, 554 (1966).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбционные индикаторы 79—81
n-Аминоазобензол 74
 Анионит 58, 163
 Антралиловая кислота 56
 Арилдитиокарбаминаты 94
 Аскорбиновая кислота 82, 106
 Ацидокомплексы 160
- Бензидин 60
 Бензимидазол 73
 Бензоилацетон 157
N-Бензоил-*N*-фенилгидроксиламин 155
 Бенотриазол 72
 Бифалат калия 145
 Бриллиантовый зеленый 113, 178
 Бромпирогаллоловый красный 103, 105, 112, 161, 177
 Бутилродамин С 116, 117
 (*n*-Бутил)фосфинсульфид 162
- Висмутиол II 76
 Внутренний электролиз 69
- N,N'*-Гексабутилфосфотиотриамид 163
 Гексаметилендитиокарбаминовая кислота 260
 Гидразин 97
 Гидрохинон 54
 Гиппуровая кислота 84
- Диазоаминобензол 74
 Диаллилдитиокарбамидгидразин (дальзин) 75
 Дибензоилметан 157
 Ди-*n*-бутилдитиофосфорная кислота 155
 Ди-*n*-бутилтиофосфорная кислота 154
 Ди-*n*-бутилсфосфорная кислота 155
 β-Дикетоны 157
n-Диметиламинобензилденроданин 47, 86, 100, 146, 177
 Диметилдимеркаптопирон 95
 5,5-Диметил-2-тиогидантоин 105
- Динафтизон III
 Ди-*n*-октилсульфид 163
 Ди-*n*-октилсульфоксид 163
 2,2'-Дипиридил 104
bis-(1,3-Ди)-2"-пиридил-(1,2-диазо-2-пропенато)кобальтиперхлорат 106
 Дисперсные системы 106
 Дитизон 86, 107, 133, 145, 149, 173
 Дитио-β-изоиндиго 162
 Дитиооксамид 94
 Диффузионные токи 124
 Диэтилдитиокарбаминат меди 145
 Диэтилдитиокарбаминат натрия 93, 113, 114, 152, 175
 Диэтилдитиофосфорная кислота 74, 134, 155
 Додецилтриалкилметиламин 159
- Изопропенилацетилен 161
 β-Изопропилтрополон 157
 Индикаторный электрод 83
 Ионообменные методы отделения серебра 180
- Катионит 163
 Комплексон III 84, 162
 Константы
 равновесия с участием ионов
 бромата 28
 гидроксильных 15
 иодата 28
 нитритных 17
 хлоратных 28
 распределения
 (*n*-бутил)фосфинсульфида 162
 диоктилсульфоксида 163
 дизитона в органических растворителях 108
 устойчивости
 неорганических соединений
 аммиакаты 18
 бромиды 26, 27
 гексахлорородиатные 28
 метафосфатные 18
 пирофосфатные 18

- роданидные 22
- селеноцианатные 22
- с серусодержащими анионами 20
- фторидные 23, 26, 27
- хлоридные 26, 27
- цианатные 28
- цианиды 16
- органических соединений с аминами 39, 41, 43
- аминокислотами 32
- β -дикетонами 37
- карбоновыми кислотами 30, 31
- нитрозоафталами 34
- оксихинолином 157
- органическими лигандами, содержащими фосфор, мышьяк и азот 38
- тиокарбоновыми кислотами 33
- тиомочевой и ее производными 34
- экстракции
 - β -дикетонов 157
 - дитизонатов 35, 150
 - диэтилдитиокарбаминатов 153
 - оксихинолинов 156
 - цианидов 160
- Косвенные методы 114
- Коэффициент распределения триизооктиламина серебра 158
- Кристаллический фиолетовый 113, 179
- Кумалиновая кислота 105
- Купраль 178
- Купферон 155
- Маскирование катионов 151
- 2-Меркапто-5-анилино-1,3,4-тиодиазол 74
- 1-Меркаптоантрахинон 55
- Меркаптобензтиазол (каптакс) 74
- 4-Меркапторезорцин 148
- Метиламин 56
- Метиламинофенол (метол) 61
- Метиленхлорид 159
- Методы определения серебра
 - гравиметрические в форме малорастворимых неорганических соединений
 - иодата 66
 - с комплексными анионами 67
 - сульфида 66, 77
 - теллурида 66
 - хлорида 64
 - хромата 66
 - металла 68, 70
 - малорастворимых соединений с органическими реагентами
 - 72
 - бензимидазолом 73
 - бензтриазолом 72
 - другими реагентами 74
 - каталитические 117
 - гомогеннокаталитическое действие серебра 118
 - реакции замещения 118
 - реакции окисления неорганических соединений 122, 123
 - органических соединений 119, 121
 - хемиллюминесцентные 118
 - радиоактивационные 132, 195—198
 - косвенные радиометрические 133
 - радиохимические 134
 - экстракционно-радиометрические с
 - дитизоном 133
 - диэтилдитиофосфатом 134
 - спектральные 134
 - атомно-абсорбционные 136
 - эмиссионные 134
 - титриметрические 77
 - титрование
 - амперометрическое 86, 89—92
 - комплексометрическое 100
 - окислительно-восстановительное 82, 97
 - осадительное 93
 - потенциометрическое 88, 98, 199
 - с ионоселективными электродами 99
 - флуорометрические 116
 - атомно-флуоресцентное 117
 - по интенсивности флуоресценции 116
 - по тушению флуоресценции 177
 - фотометрические 100
 - в виде тройных комплексов 103
 - роданиновый 100
 - с другими реагентами 105
 - нефелометрический 106
 - турбидиметрический 107
 - экстракционно-фотометрические 107
 - дитизоновый 107
 - косвенные 114
 - тройные комплексы 112
 - другие методы 113
 - электрохимические 124
 - кулонометрические 127
 - полярографические 124, 128—131
- Методы отделения серебра 138
 - осаждение 138, 139
 - соосаждение 139
 - хроматография 139, 169
 - бумажная 166, 167, 168
 - ионообменная 163, 164

- окислительно-восстановительная 171
 тонкослойная 169
 экстрация 139, 149
 электролиз 139, 148
 электрохроматография 170
- 2,3-Нафтотриазол 117**
 Нильский голубой 115
2-Нитрозо-1-нафтол 157
 Нитрозофенилгидроксиламин 155
 Нитропруссид натрия 97
***α-н-Нонилпиридин-N-оксид* 163**
- Обнаружение серебра**
 восстановление до металлического состояния 46, 59
 каталитические реакции 47, 57
 люминесцентные реакции 61, 62
 микрокристаллоскопические реакции 47, 55, 56
 окрашенные осадки или комплексные соединения с неорганическими реагентами 62, 63
 органическими реагентами
 гуанидилтиомочевойной 51
 дитизоном 50
 дифенилтиокарбазоном 51
 роданивом и его производными 48, 49
 содержащими серу и азот 47, 52, 53
 содержащими фосфор, кислород и серу 54
 тиогликолевой кислотой 52
 тиомолочной кислотой 52
 фенилтиомочевойной 51
 хроматографические методы 57
8-Окси-2,4-диметилхинозалин 157
8-Оксихинолин 156
8-Оксихинолин-5-сульфокислота 117
Определение серебра в
 водах 174, 175, 198, 211
 бронзах 188
 гальванических ваннах 190, 210
 гальванических покрытиях 190
 геологических материалах 179, 195
 гидроокиси натрия 199
 горных породах 95
 графите ядерной чистоты 196
 кварце 213
 концентраатах
 медных 212
 платиновых 195
 свинцовых 203, 211
 люминофорах 200
 металлах 179
 алюминии 196, 205
 ванадии 206
 висмуте 186, 197, 207
 галлии 182, 196, 206
 германии 183, 206
 железе 208
 золоте 181, 204, 205, 213
 индии 206
 кадмии 182, 205
 меди 180, 195, 204
 мышьяке 185, 186
 ниобии 207
 олове 183, 196, 206
 осмии 208
 палладии 186, 197
 платине 209
 родии 197
 свинце 183, 196, 205, 206
 сурьме 185, 207
 таллии 183, 206
 тантале 207
 уране 186
 цинке 181, 195, 196, 205
 цирконии 183
 минералах 176, 212
 минеральных кислотах 199
 монетах 198
 монокристаллах сульфида кадмия 189
 неметаллах
 иоде 208
 кремнии 196
 селене 197, 208
 сере 197, 207
 теллуре 197, 208
 фосфоре 197, 207
 окисях
 бериллия 201
 лантана 201
 молибдена 201
 урана 198
 органических и биологических материалах 198
 полупроводниковых материалах 210
 полупродуктах и отходах производства 204
 почвах 173, 201, 211
 реактивах 192
 рудах 176, 202, 203, 211, 212
 свинцовых белилах 198
 свинцовом блеске 179
 силикатных породах 203
 смазочных маслах 214
 солях лития, рубидия, цезия 199
 сплавах с
 алюминием 188, 213
 золотом 188
 индием 210
 кадмием 189
 медью 187
 палладием 189, 213

платиной 187
пироксием 189
фармацевтических препаратах 192
фотографических материалах 193
Пиридин 104, 113
Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота
104
Пирогаллоловый красный 105
Пирогаллолсульфоталеин 54
Полевой метод
Пробирный метод
Произведение растворимости соединений серебра
арсенат 18
бромид 26
вольфрамат 23
гидроокись 15
гипонитрит 17
иодит 27
карбонат 16
метафосфат 18
молибдат 23
нитрит 16
ортофосфат 18
пирофосфат 18
роданид 22
селенат 23
селенит 23
селеноцианатные комплексы 22
с серусодержащими анионами 20
ферроцианид 28
фторид 26
хлорид 26
хромат 23
цианат 28
цианид 16
Растворимость дитизона в органических растворителях 108
Растворимость соединений серебра в воде
ацетат 30
бромат 25
бромид 24
иодат 25
иодид 24
нитрат 17
оксалат 30
роданид 19
селенат 21
сульфат 18
фторид 23
хлорат 25
хлорид 23
хромат 22
Рейнке соль 83, 98, 106
Родамин 6Ж 116
Родамин С 163
Роданин 47
Рубановодородная кислота 107

Салицилальдоксим 163
Салициловая кислота 160
Сахарин 160
Серебро
атомная масса 7
изотопы 7
радиоактивные 8
концентраты
свинцовые 10
цинковые 10
минералы 9
определение примесей 245
полиметаллические руды 9
месторождения 10
потенциалы электродные 124
ионизация 11
полуволны 127
стандартные окислительно-восстановительные в неводных растворах 12
применение 10
распространение в природе 7
самородное 7, 8
свойства
физические 11
химические 12
спектральные линии
аналитические 135
резонансные 134
чувствительность 135
сплавы 10
Серебра(I) соединения неорганические
азиды 17
аммиакаты 17
арсенат 18
бромат 25
бромид 24
вольфрамат 22
гексахлорородиат 28
гидроокись 14
гипонитрит 17
иодат 25
иодид 24
карбонат 15
метафосфат 18
молибдат 22
нитрат 17
нитрит 16
окись 14
ортофосфат 18
перхлорат 25
пирофосфат 18
роданид 19
селенат 21
селенит 21
селеноцианат 21
сульфат 18
сульфид 19
сульфит 18

- тиосульфат 19
феррицианид 28
ферроцианид 28
фторид 22
хлорат 25
хлорид 23
хромат 21
цианат 28
цианид 16
органические с
аминами 38
аминокислотами 31, 32
бис-(диметилтиокарбамид)ди-
сульфидом 44
гликоксальдитиосемикарбазоном
36
 β -дикетонами 37
димеркаптопирипроном 36
дитиозоном и его производными
35
карбовыми кислотами 30
8-меркаптохинолином 36
нитрознафталами 33
оксихинолином и его производ-
ными 34
органическими лигандами, со-
держащими фосфор и мышьяк
37
пиридинкарбовыми кислотами
31
тиокарбовыми кислотами 33
тиомочевинной и ее производными
34
тиосемикарбазидом и его произ-
водными 36
углеводородами 29
хиноксалин-2,3-дитиолом 36
хинолинкарбовыми кислота-
ми 47
хинолин-8-селенолом 36
Серебро(II) 12
комплексы с дипиридиллом 13
окись 13
стандартные потенциалы 14
фотометрические методы определе-
ния 104
фторид 12
Серебро(III) 13
окись 13
периодат 13
стандартные потенциалы 14
фторид 13
Силоксен 83
Синергетический эффект 157
Соосаждение 138
Стеариновая кислота 160
Степень экстракции β -дикетонатов
157
Сульфарсазен 103
Сульфтиазол 95
2-Теноилтрифторацетон 157
Терпиридин 104
2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин 176
Тетрагексиламмоний 160
Тетраметилгурамдисульфид меди
(тиурамат) 115
Тетраметил-*n*-фенилендиамин 61
Тетрацианолатинат натрия 62
Тетраэтилгурамдисульфид (куп-
раль) 178
1-(Тиазолилазо)-2-нафтол 163
Тианолид 146
Тиоацетамид 77, 93
Тиобензамид 93
2-Тиогидантон 105
Тиогликолевая кислота 94
Тиомочевина 77
2-Тиопирогаллол 55
o-Толидин 60, 106
Трехкомпонентные комплексы 103
Трехфазное титрование 86
Триазолы 95
Триадкилбензоиламмоний 158
Трибутиламмоний 158
Трибутилфосфат 157
N,N',N''-Тригексилфосфотриотри-
амид 163
Три-*n*-додециламин 158
Тризооктиламин 158
Тризооктилфосфат 158
n-Триоктиламин 160
Трифенилфосфин 157
1,10-Фенантролин 103, 112, 116, 161
Фениларсоновая кислота 147
Фенилендиамин 113
Фенилсемикарбазид 71
Фенилцинхониновая кислота 51
Фольгарда метод 78
Формазилкарбовая кислота 53
Функционально-аналитическая
группировка на серебро 46
Хромотроповая кислота 55
Электроды ионоселективные 99
Эозин 112, 116
Этилендистриокарбонат 77
Этиленхлорид 158

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редкоземлегии	3
Предисловие	5
Глава I	
Общие сведения о серебре	7
Положение в периодической системе элементов	7
Распространение серебра в природе	7
Применение серебра и его сплавов	10
Глава II	
Химико-аналитическая характеристика серебра и его соединений	11
Физические свойства	11
Химические свойства	12
Соединения серебра	14
Окись и гидроокись серебра	14
Простые и комплексные соединения серебра с неорганическими лигандами	15
Простые и комплексные соединения серебра с органическими лигандами	29
Глава III	
Качественное обнаружение серебра	46
Органические реагенты	47
Реагенты, содержащие азот и серу	47
Реагенты, содержащие азот	53
Реагенты, содержащие фосфор, кислород или серу	54
Микрористаллоскопические реакции	55
Хроматографические методы	57
Каталитическое действие серебра	57
Восстановление до металла	59
Люминесцентные реакции	61
Неорганические реагенты, образующие окрашенные осадки или комплексные соединения	62

Глава IV

Количественное определение серебра	64
Гравиметрические методы	64
Определение в виде малорастворимых неорганических соединений или в форме металла	64
Определение в форме малорастворимых соединений с органическими реагентами	72
Определение в виде сульфида серебра	76
Титриметрические методы	77
Методы титрования с применением индикаторов	78
Методы титрования с электрохимической регистрацией точки эквивалентности	86
Фотометрические методы	100
Роданиновый метод	100
Определение в виде тройных комплексов	103
Фотометрирование окрашенных комплексов двухвалентного серебра	104
Другие фотометрические методы	105
Экстракционно-фотометрические методы	107
Дитизоновый метод	107
Экстракция тройных комплексов	112
Другие методы	113
Косвенные методы	114
Флуориметрические методы	116
Каталитические методы	117
Электрохимические методы	124
Полярографические методы	124
Кулонометрический метод	127
Радиоактивационные методы	132
Спектральные методы	134
Эмиссионные методы	134
Атомно-абсорбционные методы	136

Глава V

Методы отделения серебра от сопутствующих элементов	138
Методы осаждения и соосаждения	139
Методы электролиза	148
Экстракционные методы	149
Хроматографические методы	163

Глава VI

Определение серебра в природных и промышленных объектах	172
Почвы и зола растений	173
Природные и сточные воды	174
Руды, минералы, горные породы и продукты металлургического производства	176
Чистые металлы и неметаллы	179
Сплавы	187

Гальванические ванны и электролиты	190
Реактивы, соли и другие материалы	192
Фармацевтические препараты	192
Фотографические материалы	193
Приложение I. Радиоактивационные методы	195
Приложение II. Спектральные методы	199
Приложение III. Атомно-абсорбционные и пламенно-фотометрические методы	211
Глава VII	
Методы определения примесей в серебре и его соединениях	215
Литература	217
Предметный указатель	256

Аналитическая химия серебра. Пятницкий И. В. Сухан, В. В. М., «Наука», 1975 г. стр. 264.

В монографии рассмотрены химические свойства серебра, методы идентификации, отделения и определения элемента (химические, физико-химические и физические). Большое внимание уделено определению серебра в различных природных и промышленных объектах, приведена обширная библиография по этому вопросу.

Монография предназначена для широкого круга химиков научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, для преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Таблица 43. Библ. 1670 назв.

Игорь Владимирович Пятницкий
Василий Васильевич Сухан

Аналитическая химия серебра

Серия: «Аналитическая химия элементов»

Утверждено к печати
ордена Ленина Институтом геохимии
и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Редактор *М. П. Вольнец*
Редактор издательства *Н. Г. Якина*
Художественный редактор *Н. Н. Власик*
Технические редакторы *О. М. Гуськова, В. Д. Прилепская*
Корректор *А. А. Смогилева*

Сдано в набор 17/XII 1974 г.
Подписано к печати 20/III-1975 г.
Формат 60X90^{1/16}. Бумага № 2
Усл. печ. л. 16,5. Уч.-изд. л. 19,1
Тираж 2750. Т-06411. Тип. зак. 1489
Цена 1 р. 39 к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10