

## Глава 13 ЖЕЛЕЗО

Fe

Ат. вес 55,847

### МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

**Экстракция хлорида железа.** Хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{HFeCl}_4$  можно экстрагировать простыми и сложными эфирами и кетонами. Опишем здесь экстракцию метилизобутилкетонем («гексоном») из 5,5-7 н. по содержанию  $\text{HCl}$  раствора. Гексон следует предпочесть эфирам, потому что коэффициент распределения железа (III) при экстракции гексоном значительно больше, чем при экстракции эфирами, и меньше зависит от концентрации кислоты. Кроме того, эфиры легче воспламеняются.

*Мешающие ионы.* Экстрагируются, хотя бы частично: сурьма (III), сурьма (V), мышьяк (III), мышьяк (V), галлий, германий, золото (III), индий, молибден, селен (IV), теллур (IV), таллий (III), олово (IV) и ванадий (V).

Не экстрагируются: алюминий, кобальт, церий (III), церий (IV), кадмий, медь, никель, хром (III), висмут, бериллий, уран (VI), цирконий, редкоземельные, щелочноземельные и щелочные элементы.

*Реактивы.* Соляная кислота, 6 н.

*Метилизобутилкетон* (гексон).

*Ход разделения.* В делительную воронку помещают 25 мл анализируемого раствора, 6 н. по содержанию соляной кислоты, прибавляют равный объем метилизобутилкетона и взбалтывают 5-10 сек. Дают слоям разделиться и отделяют слой органического растворителя. Прибавляют к нему 25 мл 6 н. соляной кислоты, взбалтывают 5 сек, по расслоению отделяют водный слой и отбрасывают его. К гексоновому слою прибавляют 25 мл воды, взбалтывают 30 сек и дают слоям разделиться. Железо переходит в водный слой, где его можно определить.

Если экстрагируют большие количества железа, проводят две последовательные экстракции.

**Литература.** *Определение железа в металлических алюминии, магнии, меди, цинке, никеле и в сплавах:* H. Specker, W. Do 11, Z. anal.Chem., **152**, 178 (1956). *Отделение от никеля:* K. Riedel, Z. anal. Chem., **159**, 110(1957).

*Применение различных экстрагентов.* E. Bankmann, H. Specker, Z.anal. Chem., **162**, 18 (1958); A. Claassen, L. Bastings, Z.anal. Chem., **160**, 403 (1958).

**Метод разделения купферроном, осаждением купферроната железа или экстракцией его.**

**Литература.** *Экстракция.* R. Pauais, Compt. rend., 206, 783 (1938); R.E.Peterson, Anal. Chem., 1850 (1952).

**Метод разделения 8-оксихинолином, осаждением оксихинолята железа или экстракцией его.**

**Литература.** K. Motojima, H. Hashitani, Japan Analyst, 7, 33 (1958).

**Экстракция роданида железа (III)**— см. «Колориметрические методы» (стр. 773).

**Экстракция перхлората о-фенантролин-железа (II).** Экстрагируют нитробензолом, отделяя так железо от ванадия, хрома, марганца, никеля, цинка и т. д.

**Литература.** D. W. Margerum, C. V. Banks, Anal. Chem., 26, 200 (1954).

## ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ

**Титрование железа (II) окислителем.** Определение состоит из двух операций: 1) восстановление трехвалентного железа до двухвалентного и удаление избытка восстановителя; 2) титрование двухвалентного железа титрованным раствором окислителя.

**Восстановление железа (III).** Железо (III) может быть восстановлено многими веществами, например:

*Восстановление сернистым газом.* Анализируемый раствор, содержащий в 500 мл менее 0,5 г железа, нейтрализуют до слабокислой реакции настолько, насколько это возможно без выпадения осадка. Затем прибавляют сернистую кислоту или свежеприготовленный бисульфит. Пропускают ток углекислого газа в течение 20—30 мин для полного удаления SO<sub>2</sub>.

*Восстановление хлоридом олова (II).* Хлорид олова (II) не восстанавливает титана и урана (VI). Медь (II) восстанавливается им до меди (I), ванадий (V) восстанавливается с образованием ванадия (IV), хром (VI) дает при восстановлении хром (III). Избыток хлорида олова (II) удаляют окислением его, как описано на стр. 766.

*Восстановление металлическим цинком.* Из кислый анализируемый раствор вводят цинковую спираль или гранулированный цинк. После полного восстановления железа (III) (проба с роданидом) фильтруют и промывают остаток цинка.

*Восстановление в редукторе Джонса.* Амальгамированный цинк (и амальгамированный кадмий, которым иногда заполняют редуктор) восстанавливает большое число других ионов. При этом по-

лучаются: молибден (III), уран (III) и уран (IV), ванадий (II), хром (II), медь, мышьяк, олово и сурьма в виде металлов. Частично восстанавливаются вольфрам и ниобий. Метод рекомендуется при проведении серийных анализов.

**Ход восстановления.** Анализируемый раствор должен содержать свободную соляную или серную кислоту в концентрации от 0,5 до 5 н. В 100—150 мл раствора должно быть менее 250 мг железа. Редуктор сначала промывают 150—200 мл 0,5 н. серной кислоты, вливая ее порциями по 30 мл, затем пропускают анализируемый раствор соли железа (III) со скоростью 75 мл в минуту (регулируя отсасывание). Уровень жидкости в редукторе должен быть постоянно выше слоя цинка, чтобы пузырьки воздуха не были захвачены раствором. Затем промывают колонку три раза 0,5 н. серной кислотой порциями по 25 мл и три раза такими же порциями воды. Убеждаются с помощью роданида, что реакция восстановления железа (III) прошла полностью и немедленно титруют раствором окислителя.

**Мешающие ионы.** Нитрат-ионы надо удалить предварительно, выпаривая раствор до появления белых паров серной кислоты. Должны отсутствовать соединения, восстанавливаемые цинковой амальгамой до образования соответствующих элементов -соединения мышьяка, сурьмы, меди, олова и т. п. Хром (III) и титан восстанавливаются соответственно до хрома (II) и титана (II), но их можно вновь окислить до первоначального состояния, пропуская через раствор воздух в течение 10 мин в присутствии сульфата меди, действующего как катализатор [0,0003 г меди в 300 мл].

**Литература.** F.S. Grimaldi, R.E. Stevens, M.K. Carron, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 387 (1943).

**Микроопределение.** I.H. Flaschka, Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 35, 36 (1950).

**Восстановление металлическим никелем.** Можно применять порошок никеля. Медь при восстановлении выделяется в виде металла, титан и ванадий (IV) восстанавливаются частично.

**Восстановление в серебряном редукторе.** Этот способ приводит к селективному восстановлению железа (III). Получающееся железо (II) можно титровать в присутствии титана и ванадия (IV).

**Литература.** G.H. Walden, L.P. Hammett, S.N. Edmonds J. Am. Chem. Soc., 56, 350 (1934).

**Микроредуктор:** A.F. Colson, Analyst, 70, 255 (1945) C.C. Miller, R.A. Chalmers, Analyst, 77, 2 (1952).

**Восстановление порошком алюминия:** E.R. Riegel, R.D. Schwartz Anal. Chem., 24, 1803 (1952).

**Восстановление солями хрома (II).** Железо (III) можно восстановить раствором соли хрома (II), прибавляемым в избытке, а затем этот избыток окислить током воздуха»

**Реактив.** В капельницу помещают приблизительно 0,5 М раствор хлорида хрома (III) в 1 н. соляной кислоте, прибавляют 15 мл жидкой цинковой амальгамы и перед употреблением взбалтывают до получения синего хлорида хрома (II).

**Ход восстановления.** К анализируемому раствору прибавляют из капельницы по каплям раствор соли хрома (II). Полноту восстановления железа (II) можно проверить с помощью раствора роданида. После восстановления пропускают в течение нескольких минут ток воздуха.

**Титрование железа (II).** 1 мл точно 0,1 н. раствора окислителя соответствует 5,58 мг железа.

**Титрование раствором бихромата.** Этот метод имеет много преимуществ: титрованный раствор бихромата сохраняется неограниченно долгое время; хлорид-ионы не мешают титрованию; переход окраски индикатора очень отчетлив. Железо (III) предварительно восстанавливают хлоридом олова (II), прибавляемым в избытке, а избыток восстановителя окисляют хлоридом ртути (II).

К раствору прибавляют фосфорную кислоту для того, чтобы связать в комплекс ионы железа (III), образующиеся в ходе титрования. Это преследует две цели: а) исчезновение желтой окраски ионов железа (III), что облегчает наблюдение конечной точки титрования; б) снижение окислительного потенциала системы  $Fe^m/Fe^n$ , что способствует окислению железа (II).

**Реактивы.** *Хлорид олова (//), раствор.* Растворяют 150 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  в 1000 мл 6 н. соляной кислоты.

*Хлорид ртути (//), 5%-ный раствор.*

*Фосфорная кислота, концентрированная (85%-ная).*

*Серная кислота, 6 н.*

*Индикатор дифениламинсульфонат, 0,2%-ный раствор.*

*Бихромат калия, 0,1 н. титрованный раствор.*

**Ход определения.** В стакан помещают 10 мл анализируемого раствора и прибавляют 10 мл 6 н. соляной кислоты. Нагревают почти до кипения и прибавляют по каплям раствор хлорида олова (II) до исчезновения желтой окраски хлороферратного (III) комплекса. Приливают 1 каплю этого раствора в избытке, но не больше. Охлаждают стакан с раствором в струе водопроводной воды, приливают сразу 10 мл раствора хлорида ртути (II) и дают постоять 2—3 мин. Образуется муть белого хлорида ртути (I) и, если восстановление проведено правильно, появляющееся помутнение должно быть очень слабым. Приливают 200 мл воды, 10 мл 6 н. серной кислоты, 5 мл концентрированной фосфорной кислоты, 6—8 капель раствора индикатора и титруют раствором бихромата при перемешивании жидкости. Появляется зеленое окрашивание хрома (III). К концу титрование замедляют и заканчивают его при появлении фиолетовой окраски. Избыток бихромата может разрушить эту окраску.

Если титрование проводили 0,01 н. или 0,001 н. раствором бихромата, надо найти поправку на индикатор, для чего в тех же условиях титруют раствор, содержащий известное количество соли железа (III).

Этим способом можно определить 0,5 мг железа в 10—50 мл раствора при добавлении 1—2 капель индикатора и титровании 0,001 н. раствором бихромата с точностью  $\pm 1\%$ .

*Мешающие ионы.* При восстановлении железа (III) раствором хлорида олова (II) титан не восстанавливается. Ванадий (V), хром (VI) и уран (VI) восстанавливаются соответственно до ванадия (IV), хрома (III) и урана (IV). Первые два не титруются бихроматом, а уран (IV) титруется до урана (VI). Сурьма (III) и мышьяк (III) мешают определению.

Могут помешать и большие количества меди (II); их можно связать в комплекс добавлением мочевины.

Фторид-ионы мешают определению, так как фтороферратные комплексы очень устойчивы, вследствие чего потенциал железа (III) сильно снижается и ионы железа (II) могут окислиться кислородом воздуха. Мешающее влияние фторид-ионов может быть устранено добавлением борной кислоты.

Литература. L.A. Sarver, I.M. Kollhoff, J. Am. Chem. Soc., 53, 2902 (1931); W. Petzold, A. Petzold, Z. anal. Chem., 161, 241 (1958).

*Потенциометрическое титрование.* Потенциометрически железо (II) можно титровать раствором бихромата, не удаляя избытка хлорида олова (II).

Литература. J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 35, 847 (1913) (титрование даже 0,0005 н. раствором); I. M. Kollhoff, Chem. Weekblad, 16, 450 (1919); M. Eppley, W. C. Vosburgh, J. Am. Chem. Soc., 44, 2148 (1922).

*Титрование раствором перманганата.* Это самый старый метод, имеющий ряд недостатков: растворы перманганата не всегда устойчивы; следует принимать особые меры предосторожности, чтобы избежать окисления хлорид-ионов перманганатом. Обычно перманганат окисляет хлорид-ионы очень медленно, но эта реакция индуцируется реакцией окисления перманганатом ионов железа (II). Добавлением ионов марганца (II) можно предупредить указанную реакцию сопряженного окисления, если концентрация хлорид-ионов не будет слишком большой.

При титровании перманганатом так же добавляют фосфорную кислоту, как и при титровании бихроматом.

*Мешающие ионы.* Те же, что и при титровании бихроматом. Кроме того, перманганат медленно окисляет ванадий (IV).

*Реактивы.* Соляная кислота, 6 н.

*Хлорид олова (II).* Растворяют 150 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 1000 мл 6 н. соляной кислоты *Хлорид ртути (II)*, 5%-ный раствор.

*Смесь Циммермана.* Растворяют в воде 70 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 125 мл концентрированной серной кислоты, 125 мл концентрированной фосфорной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

**Ход определения.** Поступают так же, как и при титровании бихроматом, вплоть до прибавления раствора хлорида ртути (II). Затем приливают 25 мл смеси Циммермана, 200 мл холодной воды и немедленно титруют раствором перманганата, прибавляя его по каплям, при перемешивании, до исчезающего розового окрашивания.

**Титрование раствором соли церия (IV).** Титрованные растворы солей церия (IV) сохраняются лучше, чем растворы перманганата, и при титровании ими хлорид-ионы не мешают.

**Реактивы.** Сульфат церия (IV), титрованный 0,1 н. раствор в 1 и. серной кислоте. *o*-Фенантролин-железо (II), 0,025 М раствор.

**Ход определения.** Определение можно проводить в солянокислых, сернокислых и хлорнокислых растворах. Железо (III) предварительно восстанавливают любым методом. Разбавляют раствор до 200 мл, прибавляют по 10—15 мл 9 н. серной кислоты и 1 каплю раствора индикатора на каждые 100 мл анализируемого раствора. Титруют раствором соли церия (IV) до перехода окраски от красной к бледно-голубой. Фосфорная кислота мешает определению, так как фосфат церия (IV) малорастворим.

**Литература.** G. H. Walden, L. P. Hammett, R. P. Chapman, J. Am. Chem. Soc, 55, 2649 (1933).

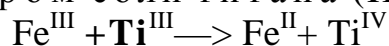
*Определение 270—500 мкг железа:* I. C. Wells, Anal. Chem., 23, 511 (1951)

**Потенциометрическое титрование**

**Литература.** N. H. Furman, J. Am. Chem. Soc, 50, 755 (1928); H. N. Willard, P. Young, J. Am. Chem. Soc, 50, 1334 (1928).

**Титрование железа (III) раствором восстановителя. Предварительное окисление железа (II).** Можно применять многие окислители, избыток которых удаляют кипячением раствора, например перекись водорода, бром и т. д. Азотная кислота также применима, обычно достаточно бывает добавления нескольких ее капель; вначале образуются ионы  $\text{Fe}(\text{NO})_2^+$ , окрашивающие раствор в черный цвет, затем они разрушаются. Кипятят 3—5 мин.

**Титрование раствором соли титана (III).** Реакция титрования:



Определение проводят в присутствии роданид-ионов, образующих с железом (III) комплексные ионы красного цвета. В конце титрования это красное окрашивание исчезает. Переход окраски не очень отчетлив, но метод быстрый и удобный для проведения

серийных анализов. Так можно титровать железо (III) в присутствии титана, но многие другие ионы также восстанавливаются: ионы ванадия (V), меди, сурьмы (III), платины (IV), вольфрама, нитрат-ионы и т. д.

Фторид-ионы мешают, но их можно связать в комплекс добавлением борной кислоты.

Реактивы. Соль титана (III), титрованный раствор. Роданид аммония или калия, 10%-ный раствор.

Прибор. Применяют бюретку, из которой можно приливать титрующий раствор без соприкосновения его с воздухом.

Ход определения. К 50 мл анализируемого раствора соли железа (III) приливают соляную или серную кислоту так, чтобы концентрация ее в растворе оказалась не меньше 1 н. Прибавляют 1 мл раствора роданида, всыпают немного бикарбоната, чтобы вытеснить воздух выделяющимся углекислым газом, и титруют раствором соли титана (III). Когда окраска роданида железа (III) станет бледной, титрующий раствор прибавляют очень медленно до обесцвечивания жидкости.

1 мл точно 0,1 н. раствора соли титана (III) соответствует 5,58 мг железа.

Литература. Потенциометрическое титрование: J. F. King, R. N. Washburne, J. Phys. Chem., 30, 1688, (1926)

Определение железа и хрома в сплавах: P. Dickens, G. Thanheiser, Arch. Eisenhutt., 6, 379 (1933)

Определение урана (VI) и железа (III): O. Tomicek, Rec. trav. Chim., 43, 803 (1924).

Титрование солью хрома (II). Анализ смеси хром (VI)-{ванадий (V)+железо (III)}: E. Zintl, P. Zaimis, Angew. Chem., 40, 1286 (1927).

Анализ смеси молибден + железо (III): H. Brintzinger, W. Schieferdecker, Z. anal. Chem., 78, 110 (1929).

Анализ смеси железо (III)-{олово (IV) + висмут} - H. Brintzinger F. Rodis, Z. anorg. Chem., 166, 53 (1927).

\* Анализ смеси железо (III)+молибден-урани (VI): В. С. Сырокомский, К. Н. Жукова, Зав. лаб., 11, 373 (1945).\*

Комплексометрическое титрование железа (III)  
Титрование раствором ЭДТА. Принцип метода. Когда титрованный раствор ЭДТА прибавляют к анализируемому раствору, имеющему требуемое значение pH, железо (III) связывается в комплекс. Конец реакции обнаруживается с помощью реактива на ионы  $Fe^{3+}$ , в данном случае - салициловой кислоты. Метод пригоден для определения малых количеств железа, конкурируя в этом отношении с колориметрическими методами.

Мешающие ионы. Мешают все ионы, которые, подобно ионам  $Fe^{3+}$ , связываются ЭДТА при pH 2-3. Медь, марганец, цинк и магний не мешают определению. Мешает большое количество фосфорной кислоты<sup>1</sup>.

Реактивы. ЭДТА (двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), раствор 4 г реактива в 1 л.

*Индикатор.* Салициловая кислота, 1%-ный спиртовой раствор или сульфосалициловая кислота, 1%-ный водный раствор.

*Ацетат натрия*, 20%-ный раствор.

*Уксусная кислота.*

*Персульфат натрия.*

*Соли железа (III)*, стандартный раствор, содержащий около 1 мг соли железа (III) в 1 л.

**Ход определения.** Для определения отбирают 30 мл раствора соли железа (III), содержащего около 0,01 г железа. Добавлением ацетата натрия и уксусной кислоты устанавливают рН раствора в границах 2-3, прибавляют 5 капель раствора индикатора и несколько кристаллов персульфата. Титруют раствором ЭДТА до перехода окраски от пурпурной к желтоватой.

Титр раствора ЭДТА устанавливают таким же образом по стандартному раствору соли железа (III).

Литература. К. L. Cheng, R. H. Вгау, T. Kurtz, Anal. Chem., 25, 347 (1953); \*А.

АБашкирцева, Е. М. Якимец, Зав. лаб., 25, 540 (1959).\*

<sup>1</sup> L. T. Butt, N. Strafford, Anal. Chim. Acta, 12, 124 (1955)

*Определение железа в присутствии алюминия:* P. Wehber, Z. anal. Chem., 158,321(1957).

## ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ

**Взвешивание в виде окиси железа  $Fe_2O_3$ .** Осаждают гидроокись железа (III) аммиаком в присутствии солей аммония, нагревая раствор для флокуляции выделившегося осадка. Осадок отфильтровывают, промывают раствором соли аммония, чтобы избежать пептизации, и прокаливают его при температуре не ниже 900° С [только при этой температуре окись железа (III) перестает быть гигроскопичной] и не выше 1200° С, так как при более высокой температуре начинается превращение окиси железа (III) в  $Fe_3O_4$ .

Окись железа (III) легко восстанавливается. Если прокаливание проводить на газовой горелке в платиновом тигле, то может произойти восстановление окиси железа. Прокаливать надо в открытой печи или в кварцевом тигле, наклоненном так, чтобы входящий в него воздух мог вновь окислить продукт восстановления.

**Мешающие ионы.** Мешают все ионы, образующие с железом (III) соединения, менее растворимые, чем гидроокись железа (III): фосфат-, ванадат-, арсенат- и силикат-ионы, а также ионы, связывающие железо (III) в растворимые комплексы: оксалат- и фторид-ионы, сахара и т. п. Гидроокиси многих других металлов выделяются в осадок вместе с гидроокисью железа (III). Многие ионы адсорбируются осадком: сульфат-ионы, ионы кобальта и т. п. Двукратное осаждение уменьшает эту адсорбцию.

**Ход определения.** Анализируемый раствор разбавляют до 100 мл, покрывают часовым стеклом и быстро доводят до кипения. Если при этом выделится осадок (вследствие гидролиза),



прибавляют соляную кислоту до его растворения. Затем сосуд с раствором снимают с огня и прибавляют б. н. раствор аммиака до слабого его избытка, обнаруживаемого по запаху. Фильтруют через неплотный фильтр, сначала декантируя раствор, потом перенося осадок на фильтр, и промывают осадок горячим 1%-ным раствором хлорида аммония. Фильтр с осадком сжигают и прокаливают осадок до постоянной массы. Фактор пересчета:

$$\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,699$$

**Примечание.** Полученная окись железа может выглядеть различно: она может быть красно-коричневой, но может быть и похожей на графит.

Если прокаленный осадок содержит кремнекислоту, то последнюю можно удалить обработкой плавиковой кислотой и прокаливанием, не боясь потерять при этом железо.

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для колориметрического определения железа было предложено много реактивов. Опишем здесь два важнейших метода. В отдельных случаях анализа более селективными могут оказаться другие реактивы, указанные в списке литературы, на стр. 776.

Роданидный метод прост и он дает возможность определять следы железа, но точность его мала (если не принимаются специальные меры для повышения точности). Метод этот не специфичен.

Метод с о-фенантролином специфичен и им можно определять очень малые следы железа. Получаемая окраска устойчива.

\* Метод определения железа с сульфосалициловой кислотой во многих отношениях превосходит роданидный метод и потому он дальше (стр. 775) будет также описан подробно. \*

**Роданидный метод.** Ионы железа (III) в кислой среде образуют красные роданидные комплексы.

Это один из наиболее часто применяемых методов, хотя он имеет много недостатков. Действительно, роданоферратные комплексы мало устойчивы, получаемые окраски зависят от концентрации этих комплексов ионной силы раствора и присутствия многих посторонних ионов, слабо связывающих железо (III) в комплексы, например хлорид- и сульфат-ионов. Зависят окраски и от величины рН раствора.

Интенсивность получаемой окраски можно повысить, уменьшая диэлектрическую проницаемость среды: добавляя ацетон или диоксан.

Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  постепенно восстанавливаются роданид-ионами, быстрее на свету и особенно, когда колориметрическую кювету освещают сильным пучком света. Этого можно избежать, прибавляя окислитель (персульфат, перекись водорода).

Можно стабилизировать комплекс в отношении света добавлением смеси метилэтилкетона и ацетона

Роданид железа  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  можно экстрагировать эфирами и спиртами; он также имеет красный цвет.

*Точность и чувствительность.* Молярный коэффициент светопоглощения  $\epsilon \approx 7000$  при  $\lambda = 480$  мкм и  $\epsilon \approx 15000$  в присутствии ацетона. Результаты воспроизводимы только при работе в точно одинаковых условиях.

Большое значение имеет соблюдение одинаковой температуры.

*Мешающие ионы.* Некоторые ионы мешают. Следующие вещества, присутствуя в концентрации, в 250 раз превышающей концентрацию ионов железа, могут привести лишь к ошибке, которая не будет больше 2%: ацетат-, арсенат-, бромид-, цитрат-, хлорид-, нитрат-, сульфат- и тартрат-ионы, синильная, муравьиная, фосфорная и кремневая кислоты, ионы алюминия.

Пиро- и метафосфаты должны присутствовать в концентрациях, не превышающих 5 мг/л, фториды — в концентрациях ниже 30 мг/л (400 мг/л в присутствии ацетона), оксалаты в присутствии ацетона-в концентрациях ниже 30 мг/л.

Не мешают в присутствии ацетона: бор в концентрациях ниже 150 мг/л, мышьяк (III) -ниже 500 мг/л, олово (IV) -ниже 50 мг/л, ртуть (II) -ниже 50 мг/л, ванадий (V) -в количестве, меньшем 25 мг.

Медь (II), кобальт, висмут, титан, рутений, осмий и молибден (VI) образуют с роданид-ионами окрашенные комплексы, вольфрам (VI) осаждается в виде вольфрамовой кислоты, медь (I) и серебро осаждаются в виде роданидов. Ртуть (II) связывает роданид-ионы в комплекс.

Кислотность раствора должна быть постоянной. Роданид обычно вводят в концентрации, равной 0,3 М. Если надо провести определение с ошибкой, не превышающей 1%, то указанная концентрация роданида должна соблюдаться с отклонениями в пределах  $\pm 1\%$ .

*Реактивы.* Роданид калия, 15%-ный раствор. Когда определяют очень малые количества железа, надо проверить реактив на чистоту. Для этого к небольшому его объему прибавляют равный объем ацетона. Если появится розовое окрашивание, прибавляют немного соли алюминия и осаждают аммиаком алюминий, который захватывает с собой и примесь железа (III), бывшую в реактиве. Осадок отфильтровывают и отбрасывают; раствор нейтрализуют.

*Соляная или азотная кислота.* Проверяют реактив на чистоту. Если для анализа взяли азотную кислоту, пропускают через нее некоторое время воздух, чтобы удалить окислы азота.

*Ход определения.* К 20 мл анализируемого раствора, содержащего 50—300 мкг железа (III), прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и 12 мл раствора роданида. Разбавляют водой до 50 мл и определяют оптическую плотность раствора при  $\lambda = 480$  мкм.

Литература. Число опубликованных работ очень велико; приводим лишь некоторые из них. J.T.Woods, M.G.Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 551 (1941); C. A. Peters, C I. French, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 604 (1941); H. Cox, Analyst, 69, 235 (1944).

P.Baily, Anal. Chem., 29, 1534 (1957).

*Определение железа в титане:* J. M. Thompson, Anal. Chem., 25, 1231 (1953).

**Экстракция роданида железа (III).** *Экстракция бутилфосфатом.* Так отделяют железо от алюминия, никеля, сурьмы (III) и олова (IV).

**Литература.** M.Aven, H. Freiser, Anal. Chim. Acta, 6, 412 (1952); L. Me nick, H.Freiser, H.F.Beeghly, Anal. Chem 25, 856 (1953); L. M. Melnick, Dissert. Abstr., 14, 760 (1954).

*Экстракция смесью эфира и тетрагидрофурана.*

**Литература.** H. Specker, H. Hartkamp, Z.anal. Chem., 140, 353 (1953).  
*Определение в сталях:* H. Specker, M.Kuchtner, H.Hartkamp, Z. anal. Chem., 142, 166 (1954).

*Экстракция роданида железа и трибутиламмония амилацетатом.* Метод очень чувствителен; молярный коэффициент светопоглощения  $\epsilon \sim 20\,000$  при  $\lambda = 480$  мкм. Образующееся соединение очень устойчиво.

**Литература.** M. Ziegler, O.Glemser, N. Pet r i, Z. anal. Chem., 154, 81 (1957).

**Определение с 1,10-фенантролином (о-фенантролином).** Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  образуют с 1,10-фенантролином красные комплексные ионы, в которых на один ион  $\text{Fe}^{2+}$  приходится три молекулы 1,10-фенантролина.

Получаемая окраска устойчива в течение более шести месяцев. Интенсивность ее не зависит от величины рН в границах от 2 до 9. Комплекс очень устойчив: окраска мало зависит от величины избытка реактива и от присутствия многих анионов. Однако, если хотят этим способом получить очень точные результаты, надо учитывать влияние некоторых факторов, которые могут оказаться причиной небольших ошибок, это порядок прибавления реактивов, время, температура, рН раствора, мешающие ионы (см. ниже).

*Чувствительность метода.* Молярный коэффициент светопоглощения  $\epsilon = 10\,600$  при  $\lambda = 490$  мкм и  $\epsilon = 11\,000$  при  $\lambda = 505$  мкм.

Железо (III) надо предварительно восстановить до железа (II). Для этого применяют солянокислый гидроксилламин или гидрохинон.

*Мешающие ионы.* Мешают многие ионы, образуя или осадки, или окрашенные соединения. Однако при проведении не исключительно точных колориметрических определений (т. е. допуская ошибки порядка  $\pm 1$ — $2\%$ ) их влиянием можно пренебречь, если

концентрации их не превышают определенные величины, или проводя определение при соответствующих значениях рН.

Если определение железа проводят с точностью  $\pm 2\%$ , то можно допустить: 50 мг/л кадмия, 10 мг/л цинка и 1 мг/л ртути (II), следует только вводить избыток реактива для растворения осадков, которые вначале появляются в присутствии этих трех элементов.

Допустимы следующие максимальные концентрации различных элементов: ртути (I) 10 мг/л (при рН от 3 до 9), бериллия 500 мг/л (при рН 3,0—5,5), молибдена 5 мг/л (при рН 5,5), вольфрама 5 мг/л, меди 10 мг/л (при рН 2,5—4,0), никеля 2 мг/л, кобальта 10 мг/л (при рН 3-5), олова (II) 20 мг/л (при рН 2-3), олова (IV) 50 мг/л (при рН 2,5), сурьмы (III) 30 мг/л, хрома (III) 20 мг/л. Оксалат- и тартрат-ионы допустимы в концентрации 500 мг/л (при рН больше 6 или меньше 3), пирофосфат-ионы - 50 мг/л (при рН больше 6), цианид-ионы - 10 мг/л, фосфат-ионы - 20 мг/л (при рН 2—9), фторид-ионы 500 мг/л (при рН больше 4). Висмут мешает определению, но в его присутствии определение можно проводить при добавлении ЭДТА.

В осадок могут выпасть гидроокиси и фосфаты многих других элементов, но часто этого можно избежать, добавляя цитрат.

Перхлорат-ионы осаждают образующееся комплексное соединение.

Следующие элементы и ионы не мешают, по крайней мере в концентрациях ниже 500 мг/л: ацетат-, хлорид-, хлорат-, бромид-, иодид-, нитрат-, сульфат-, сульфит-, роданид- и цитрат-ионы, мышьяк (V), мышьяк (III), алюминий, свинец, марганец, щелочноземельные и щелочные элементы.

**Реактивы.** *Гидроксиламин солянокислый*, 10%-ный раствор.

*Ацетат натрия*, 25%-ный (2 M) раствор.

*1, 10-Фенантролин солянокислый*, 0,5%-ный раствор.

**Ход определения.** Анализируемый слабокислый раствор помещают в мерную колбу емкостью 25 мл. Пользуясь другой аликвотной порцией пробы, определяют, сколько надо прибавить раствора ацетата, чтобы привести рН к 3,5 (по бромфеноловому синему), и требуемое количество ацетата прибавляют в мерную колбу. Приливают 1 мл раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления железа (III) и 1 мл раствора 1,10-фенантролина. Дают постоять 1 ч, разбавляют водой до метки и определяют оптическую плотность раствора при 480-20 ммк.

**Примечание.** Этим же способом можно определять содержание железа (II) в присутствии железа (III), но тогда опускают восстановление железа (III) гидроксиламином.

**Литература.** *Спектрофотометрическое исследование реакции*- W B. Fortune, M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 60 (1938); S. L. Vandemer,

P. J. Schaible, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 317 (1944); E. Asmus, Z. anal. Chem., **128**, 81 (1941); D. W. Margerum, C. V. Banks, Anal. Chem., 26, 200 (1954).

*Определение больших количеств железа с точностью 0,1%:* J.P.Mehlig, H.R.Hulet, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 859 (1942).

*Определение в биологических материалах:* F. C. Hummel, H. H. Willard, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 13 (1938); D.L.Drabkin, J. Biol. Chem., **140**, 387 (1941); H. Cowling, E. J. Benne, J. Assoc. Official Agr. Chem., 25, 555 (1942).

*Определение железа в силикатах:* H. R. Shell, Anal. Chem., 22, 326 (1950).

*Определение в стеклах:* A. Gottlieb, Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, 35, 320 (1950).

*Определение в пищевых продуктах:* C. Hoffman, T. R. Schweitzer, G. Dalby, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 454 (1940).

*Определение в присутствии висмута:* D. G. Holmes, Analyst, 82, 528(1957).

*Определение в тантале:* J. Hastings, T. A. McClarity, E. J. Brodegrick, Anal. Chem., 26, 379 (1954).

**\*Определение с сульфосалициловой кислотой.** Молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon \approx 6000$  при  $\lambda=430$  мкм.

Сульфосалициловая (5-моносальцициловая) кислота образует в аммиачном растворе желтое соединение как с ионами железа (III), так и с ионами железа (II). Это одно из значительных преимуществ данного метода: при определении общего содержания железа не требуется ни предварительного окисления, ни предварительного восстановления; в то же время (см. ниже) имеется возможность отдельного определения обеих форм железа.

Интенсивность получаемой окраски практически не зависит от количества прибавленного аммиака. В кислых растворах тот же реактив образует красное соединение только с железом (III). Интенсивность окраски зависит от концентрации кислоты, необходимо добавление буферного раствора. При различном значении рН сдвигается и максимум светопоглощения (при рН 1,5 максимум находится у  $\lambda=500$  мкм, при рН 5,0 - у  $\lambda=460$  мкм).

Фосфор не мешает, даже если его содержание превышает содержание железа более чем в 100 раз. Не мешает и умеренный избыток солей аммония. Мешающее влияние кальция и магния устраняется добавлением ортофосфата. Сильные окислители должны отсутствовать. Медь, кобальт и никель мешают цветом своих ионов, но ионы меди можно связать в бесцветный комплекс добавлением небольшого количества цианида.

Как в кислой, так и в щелочной среде можно определять от 0,25 до 8,0 мг/л железа.

Чаще всего определяют общее содержание железа в щелочной среде. В этих условиях мешающее влияние марганца может быть преодолено добавлением солянокислого гидроксиламина. При большом содержании марганца отделяют от него железо окисью цинка. Большие количества алюминия и магния образуют комплексы с реактивом. В этих случаях рекомендуется добавление солей

аммония и увеличение количества реактива; кроме того, в стандарт вводят соответствующее количество этих мешающих солей.

**Реактивы.** *Сульфосалициловая кислота*, 10%-ный раствор, или *сульфо-салицилат натрия*, насыщенный раствор. *Аммиак*, разбавленный (2 : 3) раствор. *Соляная кислота*, разбавленная (3:2).

Ход определения общего содержания железа. Анализируемый раствор должен содержать в 10 мл от 1 до 10 мкг железа. Более концентрированные растворы предварительно разбавляют в мерной колбе так, чтобы отобранная аликвотная часть в 10 мл содержала железо в указанных пределах. Раствор должен быть нейтральным или слабокислым. Прибавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты или сульфосалицилата, 5 мл раствора аммиака, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 420\text{—}430$  мкм.

**Определение железа (III).** Анализируемый раствор, содержащий в 10 мл от 1 до 10 мкг железа (III), сначала нейтрализуют по конго красному (необходимое количество кислоты или щелочи находят титрованием по этому индикатору другой порции пробы), прибавляют 0,1 мл разбавленной соляной кислоты, 5 мл раствора реактива и через 10 мин измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 500\text{—}520$  мкм.

Результаты определения находят по калибровочным кривым, которые строят в тех же условиях, пользуясь стандартным раствором соли железа (III) и применяя те же светофильтры.

По разности между общим содержанием железа и содержанием железа (III) находят содержание железа (II).

**Литература.** С. Н. Розанов, Г. А. Маркова, Е. А. Федотова, Зав. лаб., 4, 639 (1935); В. М. Пешкова, А. Д. Егоров, Зав. лаб., 4, 885 (1935) • Е. Е. Зусер, Зав. лаб., 8, 1182 (1939); Е. И. Никитина, Зав. лаб., 9, 629 (1940); В. И. Кузнецов, Зав. лаб., 12, 278 (1946); Е. И. Фогельсон, Н. В. Калмыкова, Зав. лаб., 12, 973 (1946); А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951, стр. 283—290. L.C.E. Knipphorst, Chem. Weekblad, 42, 341, 328 (1946), цит. по F. Snell, C. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, N. Y., 1949.\*

### РАЗЛИЧНЫЕ ДРУГИЕ МЕТОДЫ

**Определение с 2,2'-дипиридилем.** Молярный коэффициент светопоглощения  $\epsilon \sim 8000$  при  $X = 522$  мкм. Свойства этого реактива и происходящие реакции подобны свойствам 1,10-фенантролина и реакциям с ним.

**Литература.** L. Gerber, R.I. Claassen, C. S. Boruff, Ind. Eng. Chem Anal. Ed., 14, 364 (1942); M. L. Moss, M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem, Anal Ed., 14, 862 (1942).

*Точная колориметрия:* J.P. Mehlig, M.J. Shepherd, Chemist Analyst, 36, 52 (1947).

*Определение в биологических материалах:* H. Borel, Biochein. Z, 314, 359 (1943); A. J. Woiod, Biochem. J., 41, 39 (1947).

*Определение в напитках:* P. P. Gray, I. M. Stone, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 415 (1938); H. L. Roberts, C. L. Beardsley, L. V. Taylor, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 365 (1940).

**Определение с ферроном (7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфокис-лотой).** Молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon \approx 4000$  при  $\lambda = 610$  мкм.

Литература. J. H. Yoe, R. T. Hall, J. Am. Chem. Soc., 59, 872 (1937); P. Haniset, Ind. Chim. Belg., 33, 51 (1950).

*Определение в винах:* J. Roubert, Chim. anal., 38, 134 (1956).

**Экстракция соединения железа (III) с ферроном и трибутил-аммонием.** Фосфаты определению железа этим методом не мешают.

Литература. M. Ziegler, O. Glemser, N. Petri, Mikrochim. Acta, 215 (1957).

### Точная колориметрия.

**Литература.** *Определение железа в среде хлорной кислоты при  $\lambda = 260$  мкм* R. Bastian, R. Weberling, F. Palilla, Anal. Chem., 28, 459 (1956); M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi, T. Kitagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 57 (1956).

*Определение о цирконии (в хлоридной среде):* L. Silverman, K. Trego, Anal. Chim. Acta, 19, 299 (1958).

*Определение в сульфатной среде.* Молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon \approx 2000$  при  $\lambda = 320$  мкм. R. Bastian, R. Weberling, F. Palilla, Anal. Chem. 25, 284 (1953).

*Сравнительный обзор методов определения железа:* J. T. Woods, M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 551 (1941).

## ОСОБЫЕ СЛУЧАИ АНАЛИЗА

**Анализ смеси: Fe + FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Обработкой раствором соли меди окисляют металлическое железо до ионов Fe<sup>2+</sup>. Остаток, состоящий из окиси железа (II), окиси железа (III) и металлической меди, обрабатывают раствором соли железа (III). Медь переходит в раствор, остаются FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Их растворяют в соляной кислоте при отсутствии доступа воздуха.

Литература. А. К. Лаврухина, ЖАХ, 3, 267 (1951); см. также Н. И. Стогний, А. Г. Кириленко, Зав. лаб., 12, 294 (1955).

*Окисление металлического железа роданидом серебра:* I. Aubry, F. Marion, Compt. rend., 235, 1509 (1952).

*Окисление железа сулемой.* Y. Murata, S. Kasaoka, Japan Analyst 5, 156 (1956).

**Определение железа (II) в горных породах:** обработка серной и плавиковой кислотами при отсутствии воздуха или сплавление с фтороборатом натрия в атмосфере углекислого газа

Литература. M. H. Neuy, Mineralog. Mag., 26, 116 (1941). *Обзор методов:* O. Robichet, Annales agronomiques. 257-324 (1957). *Чугуны, стали, железо, различные сплавы, железные руды* — стандартные методы анализа, см. стр. 1163.