

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ

Rb Cs

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

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

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

В. Е. Плющев, Б. Д. Степин

1547

546.35/36.



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. Тананаев, М. П. Волянец (ученый секретарь)

Редактор тома «Аналитическая химия рубидия и цезия»
академик *И. В. Тананаев*

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. 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 определять, 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 полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, 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 сопоставлению монографий привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

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

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

Применение соединений рубидия и цезия в различных областях науки и техники возрастает с каждым годом. Уже давно освоено использование рубидия и цезия в производстве фотоэлектрических и электронно-лучевых приборов, расширяется их применение в технике плазмы (магнитогидродинамические и термоэмиссионные генераторы, ионные ракетные двигатели и т. д.), стекольном и керамическом производствах, в волоконной оптике и в качестве катализаторов различных процессов органического и неорганического синтезов.

Повышенный интерес к рубидию и цезию способствовал расширению исследований в области аналитической химии этих элементов, взаимопроникновению ее методов и методов химической технологии и накоплению обширного фактического материала. Настало время для обобщений по аналитической химии рубидия и цезия и освещения ее основных вопросов.

В развитии аналитической химии рубидия и цезия уже с момента открытия этих элементов доминирующее положение заняли физические методы анализа, преимущественно спектральные. Химические методы анализа из-за близости химических и физико-химических свойств рубидия, цезия и калия оказались недостаточно специфичными, громоздкими и длительными.

За последние двадцать лет химические методы определения рубидия и цезия, применявшиеся и до этого редко, отошли на второй план и были почти полностью заменены (особенно при проведении массовых анализов) такими физическими методами, как фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия. Однако вскоре обнаружилось, что поведение рубидия и цезия в пламени зависит от их соотношения и присутствия других элементов, особенно калия. Поэтому получение достаточно надежных результатов потребовало применения либо более совершенной техники, либо предварительного разделения элементов. Так появились высокоразрешающие дифракционные монохроматоры, чувствительные фотоэлектрические регистрирующие системы, импульсные методы испарения концентрата в пламя с микрозонда и другие приборы и методы, которые позволили довести чувствительность определения рубидия и цезия в пробе до $1 \cdot 10^{-6}\%$. Одновременно происходило и аппаратурное упрощение некоторых физических методов.

Казалось бы, что с переходом к автоматическим системам управления технологическими процессами, к автоматизации аналитических методов контроля качества продукции роль химических методов определения рубидия и цезия еще более снизится. Однако этого не случилось. Точное и быстрое определение рубидия и цезия в различных по химическому составу смесях оказалось наиболее удобным производить при помощи комбинации классических методов с физическими. В этом плане особенно перспективным является использование ион-селективных электродов и метода изотопного разбавления. Кроме того, для определения малых отклонений от стехиометрии в сложных соединениях, содержащих рубидий и цезий, применяют только химические методы полного разложения пробы, селективного соосаждения рубидия или цезия и селективной экстракции.

Авторы считали целесообразным систематизировать достижения аналитической химии рубидия и цезия и по возможности детальнее рассмотреть ее наиболее надежные и заслуживающие внимания методы, используя и свой многолетний опыт. Однако они не ставили перед собой задач категорически отвергнуть все старое и рекомендовать то, что еще должно быть испытано временем, поэтому авторы стремились, несмотря на естественные трудности, представить материал шире, хотя ряду методов и реакций они не могли уделить достаточного внимания.

Такое понимание задачи завершенной работы подсказано надеждой стимулировать новые исследования и желанием создать какую-то отправную точку для них и для новых обобщений в будущем, так как в научной литературе пока, по-видимому, нет другой монографии по аналитической химии рубидия и цезия.

Главы I—III написаны В. Е. Плющевым, главы V—VII — Б. Д. Степиным, глава IV написана совместно.

Авторы считают своим приятным долгом выразить признательность академику АН УССР Н. С. Полуэктову, доктору химических наук И. В. Пятницкому и кандидату химических наук В. И. Лебедеву, взявшим на себя труд по рецензированию рукописи книги, доктору технических наук М. С. Чупахину — за полезные замечания, а доцентам С. Б. Степиной, Г. П. Кузнецовой, кандидатам химических наук Г. М. Серебренниковой, Г. Р. Аллахвердову и Е. С. Разгон — за содействие при ее подготовке.

Завершив работу над книгой, безвременно ушел из жизни Владимир Евгеньевич Плющев. Опыт многолетней работы с соединениями редких щелочных элементов, в том числе и исследований в области аналитической химии рубидия и цезия, нашел отражение в этом труде — последнем вкладе большого ученого в науку, которой он отдал всю свою жизнь.

Б. Д. Степин

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РУБИДИИ И ЦЕЗИИ

Рубидий и цезий — химические элементы главной подгруппы первой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный номер рубидия 37, цезия 55. Оба элемента были открыты Бунзеном и Кирхгоффом методом спектрального анализа в водах минеральных источников и смешанном алюмосиликате лития и калия — лепидолите: цезий в 1860 г., рубидий в 1861 г. Металлический рубидий впервые получил Бунзен (1863 г.) восстановлением гидротартрата рубидия углеродом; металлический цезий впервые выделил Сеттерберг (1882 г.) электролизом расплавленной смеси цианидов цезия и бария [206].

Атомный вес рубидия составляет 85,47. Природный рубидий представляет собой смесь стабильного изотопа ^{85}Rb (72,15%) и β^- -активного изотопа ^{87}Rb (27,85%) с периодом полураспада $T_{1/2} = 5 \cdot 10^{10}$ лет, присутствие которого в природном рубидии и определяет его радиоактивность. Реакция распада $^{87}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-} ^{87}\text{Sr}$ с образованием ^{87}Sr лежит в основе метода определения геологического возраста рубидийсодержащих горных пород. Синтезирован ряд короткоживущих изотопов рубидия с массовым числом от 79 до 93; изотопы с массовым числом менее 85 характеризуются позитронной активностью, а изотопы с массовым числом более 85 — β^- -активностью [265]. Из этих изотопов нашли применение ^{84}Rb и ^{86}Rb ($T_{1/2} = 33$ и 18,66 дня соответственно) [113].

Атомный вес цезия составляет 132,905. Цезий встречается в природе только в виде стабильного изотопа ^{133}Cs . Синтезированы радиоактивные изотопы цезия с массовыми числами от 123 до 142; изотопы с массовыми числами менее 133 излучают позитроны, а с массовыми числами выше 133 — β^- -радиоактивны [265]. Среди искусственно полученных изотопов цезия встречаются не только короткоживущие, но и изотопы, периоды полураспада которых измеряются многими днями и даже годами. Из них особенно широкое применение получил β^- - и γ -активный изотоп ^{137}Cs ($T_{1/2} = 33$ года). Важнейшими областями использования ^{137}Cs являются гамма-дефектоскопия [113, 195], автоматизация и контроль технологических процессов [113, 236], медицина [113, 693],

процессы радиационной химии [586], светотехника [113], космические и морские исследования (генераторы энергии), стерилизация пищевых продуктов и лекарств [113].

Рубидий и цезий во всех своих соединениях имеют степень окисления $1+$ и образуют положительно заряженные ионы Me^+ . В природе встречаются только в виде соединений и являются типично литофильными элементами.

Рубидий распространен в природе достаточно широко. Содержание его в земной коре составляет $3,1 \cdot 10^{-2}\%$ [42, 631], т. е. выше содержания Ag, Au, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi, W, Co и ряда других элементов. Однако высокая рассеянность рубидия в природе, сложность его концентрирования и извлечения из минерального сырья позволяют считать его, безусловно, редким металлом.

Цезий — элемент редкий и в геохимическом отношении; содержание его в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}\%$ [42, 631]. Эта величина сопоставима с содержанием в земной коре молибдена или тория и несколько выше чем содержание ртути. Однако цезий не образует крупных месторождений и труднее извлекается из исходного сырья по сравнению с этими элементами.

Рубидий и цезий присутствуют в качестве незначительных примесей в многочисленных горных породах и концентрируются преимущественно в кислых изверженных и осадочных породах [41, 43, 334]. В сотых и тысячных долях процента оба элемента найдены в базальтах, габбро, сиенитах, гранитах, диабазах, нефелинах, слюдах, полевых шпатах, известняках [41, 43, 185, 380], каменноугольных отложениях [589, 731] и почвах [43, 93, 801].

В процессах выветривания горных пород и минералов рубидий и цезий вымываются из них и попадают в минеральные источники [152, 182, 515, 801]; в незначительных количествах рубидий и цезий присутствуют в водах лиманов и озер, в подземных и морских водах, в ничтожных концентрациях — в речных водах [23, 32, 44, 111, 185, 731, 874].

Из вод минеральных источников и морской воды рубидий и цезий переходят в соляные рассолы и отложения и поэтому содержатся в борнокислых фумаролах, селитре, поташе и особенно в залежах калийных минералов — карналлита, сильвина и каинита [19, 185, 270]. Последние следует рассматривать как минералы-концентраторы рубидия [286]. При этом рубидий концентрируется в этих минералах в большей степени, чем цезий, что определяется меньшей геохимической связью цезия с калием ввиду довольно заметного различия в их ионных радиусах ($K - 1,33 \text{ \AA}$; $Cs - 1,65 \text{ \AA}$). В карналлите $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ рубидий и цезий являются изоморфными заместителями калия в кристаллической решетке минерала. Среднее содержание в нем рубидия составляет $0,015-0,040\%$ ¹ (в пересчете на $RbCl$), содержание цезия в несколько десятков раз меньше [194, 219]. В сильвине (природный KCl)

¹ Здесь и далее, где не указано особо, приведены массовые (весовые) проценты.

Содержание рубидия и цезия в горных и осадочных породах и минералах

Породы и минералы	Характеристика горных пород и состав минералов	Содержание, %		Литература
		Rb	Cs	
Граниты	Кислая ($>65\%$ SiO_2) магматическая горная порода	0,012—0,04	0,001—0,003	[43, 280, 567]
Диориты, сиениты, андезиты	Среднекислые ($55\text{--}65\%$ SiO_2) магматические горные породы	0,007—0,01	0,00045	[43, 280]
Базальты, габбро	Основные изверженные породы	0,0045	0,001—0,003	[43]
Пегматиты натролитиевого типа	Изверженные, преимущественно жильные породы с преобладанием минералов натрия и лития	0,1—0,3	0,01—0,05	[280, 281]
Сланцы	Горные породы различного состава и происхождения с ориентированным расположением слагающих их минералов	0,014—0,06	0,001	[281, 567]
Песчаники	Мелкообломочная осадочная горная порода	0,006	—	[567]
Монтмориллонит	$m \{ \text{Mg}_3 [\text{Si}_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 \} \cdot p \{ (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2 [\text{Si}_4 \text{O}_{10}] \cdot [\text{OH}]_2 \} \cdot n \text{H}_2\text{O}$	0,0025	—	[567]
Роговая обманка	$\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$	0,012—0,06	0,0005—0,012	[280]
Каолинит	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$	0,011—0,04	0,001	[43, 567]
Кордиерит	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Al}_3[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$	0,05	0,15—0,2	[280]
Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH}, \text{F}]_2$	0,06—0,4	0,001—0,005	[280, 281]
Мусковит	$\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH}]_3$	0,004—1,6	0,005—0,143	[280, 281, 380]
Флогопит	$\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$	0,002—0,46	0,2—1,46	[281, 380]
Микроклин	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	0,025—0,82	0,004—0,065	[280, 281]
Амазонит	$(\text{K}, \text{Rb}, \text{Na})_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]$	0,12—1,45	0,15—0,5	[281, 380]
Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	—	0,5—4,0	[280, 281]
Циннвальдит	$\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$	0,16—1,71	0,1—0,5	[380]
Лепидолит	$\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$	0,09—3,0	0,1—1,5	[280, 281, 380]
Поллуцит	$(\text{Cs}, \text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,1—0,72	29,80—36,77	[481]

и каините $\text{KMg}[\text{SO}_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ рубидия и цезия содержится еще меньше, чем в карналлите [113].

Рубидий является, как уже отмечалось, рассеянным элементом в столь высокой степени, что его собственные минералы неизвестны. Но в виде примеси он встречается преимущественно в минералах калия, что определяется тесной геохимической связью рубидия и калия, основанной на близости кристаллохимических характеристик их соединений. Цезий не проявляет столь четко выраженного изоморфизма с калием, как рубидий, хотя он содержится в богатых калием алюмосиликатах (табл. 1).

Число горных пород и минералов со значительным содержанием рубидия и цезия невелико. В процессе затвердевания магматического расплава происходило постепенное обогащение его рубидием и цезием, которые при кристаллизации остаточной магмы переходили преимущественно в гранитные пегматиты.

В гранитах главным минералом — носителем рубидия является калиевый полевой шпат (микроклин, амазонит), в котором находится около 80% рубидия от общего содержания его в породе; цезий на 60—70% концентрируется в биотите [281].

В пегматитах наиболее высокая концентрация рубидия и цезия отмечена в слюдах (лепидолит, мусковит, флогопит). При этом, если рубидий, замещая калий в слюдах, в лучшем случае образует «рубидиевый лепидолит» с содержанием 4—6% Rb_2O [113, 280], то цезий в силу своих индивидуальных геохимических свойств накапливается в бериллах (в «цезиевом берилле» — воробьевите содержится 4% и более Cs_2O [113]) и, наконец, образует собственный минерал — поллуцит. К цезиевым минералам относят также авогадрит $(\text{K}, \text{Cs})[\text{BF}_4]$; состав его не постоянен, содержание CsBF_4 может достигать 20%, обычно — 9,5%; минерал очень редкий [272].

Первоначально поллуцит был найден в весьма ограниченных количествах; его немногочисленные и маломощные месторождения были быстро выработаны, так что укоренилось мнение о редкости минерала. Однако в наше время поллуцит является промышленным минералом. Наиболее крупные месторождения его найдены в Канаде, Родезии и Намибии. Известны месторождения поллуцита в СССР, США, Мозамбике, Швеции, Бразилии, Китае и Австралии [19, 59, 113, 159, 185]. В табл. 2 приведена химическая характеристика поллуцита некоторых месторождений [59, 757].

Подробное освещение геохимии и минералогии рубидия и цезия можно найти в специальной литературе [113, 267, 268, 271, 272].

В технологии переработки поллуцита на соединения цезия используют концентраты этого минерала самой различной кондиции, содержащие 10—30% Cs_2O , часто 20—25%. Подобные концентраты получают из штуфного минерала, добываемого рудоотборкой, или в результате флотационного обогащения руды [206, 280, 473]. Другим источником для получения цезия является лепи-

Таблица 2

Химический состав поллуцита (в %) некоторых месторождений [59, 757]

Окисел	Месторождение			
	США (штат Мэн)	США (штат Ю. Дакота)	Швеция (Варутреск)	СССР
Cs ₂ O	36,10	23,46	30,77	25,61
Rb ₂ O	—	—	1,60	—
K ₂ O	0,48	1,06	0,51	1,00
Na ₂ O	1,68	3,58	1,87	3,10
Li ₂ O	0,05	0,12	0,25	0,42
MgO	—	0,38	—	—
CaO	0,22	1,04	—	0,57
Al ₂ O ₃	16,30	17,96	16,71	17,20
Fe ₂ O ₃	—	0,14	0,01	0,32
SiO ₂	43,51	47,88	46,28	48,03
P ₂ O ₅	—	—	0,25	—
H ₂ O	1,50	3,45	1,80	2,79

долит, концентраты которого перерабатывают на соединения лития [206].

Рубидий не имеет собственной рудной технологии и всегда извлекается попутно при переработке минерального сырья на другие ценные компоненты. В настоящее время соединения рубидия получают из ленидолита и карналлита (при переработке его на соединения калия и металлический магний); в принципе возможно извлекать рубидий из различных слюд, вторичного сырья (отходов обогатительных фабрик) и других минеральных источников [113, 206].

В монографиях нашли подробное освещение процессы извлечения рубидия и цезия из минерального сырья, методы их разделения с получением соединений различной степени чистоты и металлургия этих металлов [206], а также вопросы, относящиеся к применению рубидия и цезия и перспективам их использования в будущем [113].

Глава II

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РУБИДИЙ И ЦЕЗИЙ, ИХ СВОЙСТВА

Из всех щелочных элементов, которые имеют стабильные изотопы, для рубидия и цезия характерны наибольшие атомные радиусы и соответственно наименьшие первые потенциалы ионизации. Это определяет их ярко выраженный электроположительный характер, высокую химическую активность и малую устойчивость к внешним воздействиям. В своей подгруппе рубидий и цезий выделяются высокой поляризуемостью атомов и незначительной способностью оказывать поляризующее действие на другие атомы и ионы [57, 185, 273].

Компактные рубидий и цезий — металлы серебристо-белого цвета, мгновенно окисляющиеся на воздухе с воспламенением и образованием перекисей и надперекисей [206]. Они наиболее тяжелые, легкоплавкие, низкокипящие, а также наименее твердые щелочные металлы, что является следствием их агрегатного состояния: при обычной температуре рубидий имеет пастообразную консистенцию, цезий — полужидкий металл [57, 185, 206].

Твердые рубидий и цезий — одноатомные металлы и при сильном охлаждении кристаллизуются в кубической объемно-центрированной решетке [454]; при 5°K значение a соответственно равно 5,585 и 6,045 Å [57, 206, 401]. Некоторые физические константы рубидия и цезия приведены в табл. 3 [57, 206, 337, 633, 708].

Пары рубидия и цезия имеют зеленовато-синий цвет; данных о составе пара нет [206]. Детально изучены [667] оптические свойства атомов рубидия и цезия, спектры которых характеризуются наличием в ближней инфракрасной области очень ярких резонансных линий 7947,60 и 7800,23 Å (Rb) и 8943,50 и 8521,10 Å (Cs). [75, 238]. Интенсивность линий 7800,23 и 8521,10 Å (а также линии К 7664,91 Å) является наибольшей среди всех химических элементов; эти линии имеют важное значение для определения рубидия и цезия спектральным методом [25, 26, 206].

Легкая возбудимость атомов рубидия и цезия — следствие небольшой разницы в энергиях атомных орбиталей $4d$ и $5s$, $5d$ и

Некоторые физические константы рубидия и цезия *

Константа	Rb	Cs
Атомный номер	37	55
Атомный вес	85,47	132,905
Конфигурация внешних электронов	5s ¹	6s ¹
Атомный объем, см ³ /г-атом	55,9	65,95
Атомный радиус, Å	2,43	2,62
Первый потенциал ионизации, e	4,176	3,893
Поляризуемость атомов α, Å ³	44±5	52±6
Плотность при 20° С, г/см ³	1,532	1,90
Температура плавления, °С	39,0	28,5
Температура кипения, °С	705	688
Твердость по Моосу	0,3	0,2
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн/атом	0,73	29
Удельное электросопротивление при 21,8° С, ом·см	14,6·10 ⁻⁶	20,8·10 ⁻⁶

* Таблица составлена по данным работ [57, 206, 337, 633, 708].

6s — непосредственно проявляется не только в низких значениях потенциалов ионизации и хорошей электропроводности, но и в явлении фотоэлектрического эффекта. Электронная эмиссия у рубидия наблюдается под действием красных лучей видимого спектра, у цезия — даже под действием инфракрасных лучей [185].

С водой рубидий и цезий реагируют чрезвычайно бурно с образованием гидроокисей MeOH и выделением водорода. Эта реакция с заметной скоростью протекает даже при температуре ниже —100° С [185].

С галогенами рубидий и цезий взаимодействуют со взрывом, образуя соответствующие галогениды. Со взрывом вступают в соединение с S, CO₂ и CCl₄; при нагревании взаимодействуют с углеродом (графитом), красным фосфором и кремнием [206]. Выше 300° С разрушают стекло, восстанавливая кремний из SiO₂ и силикатов [185], и оказывают сильное корродирующее действие на многие металлы и материалы.

При нагревании расплавленных рубидия и цезия в атмосфере водорода образуются их гидриды MeH, окисляющиеся во влажном воздухе с воспламенением [206].

Рубидий и цезий весьма энергично реагируют со всеми кислотами, в том числе с органическими, вытесняя из них водород и образуя соли.

Высокая химическая активность обоих металлов определяет специальные условия их хранения — в ампулах из стекла пирекс

в атмосфере аргона или в стальных герметичных сосудах под слоем масла (вазелинового, парафинового), не содержащего следов воды и кислородных соединений [206].

ПРОСТЫЕ СОЛИ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Большинство простых солей рубидия и цезия характеризуется высокой растворимостью в воде, при этом, как правило, растворимость их увеличивается в ряду аналогичных соединений от калия к цезию; малорастворимыми являются лишь немногие простые соли: хлораты, перхлораты, периодаты, дихроматы, перманганаты и перренаты.

В табл. 4 приведены величины растворимости в воде важнейших соединений рубидия и цезия — производных неорганических кислот, а в табл. 5 — их некоторые константы. Характерным для простых солей этих кислот является то, что в подавляющем большинстве случаев они не образуют кристаллогидратов при обычной температуре. Некоторые малорастворимые соли используются для обнаружения рубидия и цезия или в методах их определения (см. гл. III и IV); с растворимыми соединениями химику-аналитику приходится иметь дело при разложении горных пород, руд, минералов, промышленных объектов (концентратов, полупродуктов, отходов), сплавов и технически важных неорганических материалов.

Сульфаты

Сульфаты состава Me_2SO_4 являются важнейшими среди многочисленных солей рубидия и цезия, образуемых кислородсодержащими кислотами серы. Это — бесцветные кристаллические вещества, изоморфные друг другу и K_2SO_4 , — одни из наиболее тугоплавких и термически устойчивых соединений рубидия и цезия; заметное улетучивание (без изменения состава) наблюдается выше 1400°C [275].

Растворимость Me_2SO_4 в воде — высокая, в органических растворителях практически отсутствует или мала; так, в метиловом, этиловом, н.пропиловом спиртах и этиленгликоле она составляет при 25°C (в г на 100 мл раствора): 0,0106, 0,00040, 0,00016 и 5,28 [48, 190].

Рубидий и цезий входят в состав двойных и типично комплексных соединений, образуемых сульфатами одно-, двух- и трехвалентных металлов. Среди этих соединений наиболее известны квасцы и шениты [206]. Квасцы и шениты традиционно рассматривают вместе с другими простыми солями рубидия и цезия, исходя из удобства и отсутствия прямых доказательств их координационного характера.

К квасцам относят соединения с общей формулой $\text{Me}^I\text{Me}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где Me^I — Rb, Cs (также K), Me^{III} —

Растворимость (в г безводного соединения на 100 г воды) в воде некоторых неорганических соединений рубидия и цезия

Соединение	Формула	Температура, °C								Литература
		0	20	25	40	50	60	80	100	
Сульфат рубидия	Rb_2SO_4	36,4	48,2	—	58,5	—	67,4	75,0	81,8	[206, 721]
Сульфат цезия	Cs_2SO_4	167,1	178,7	—	189,9	—	199,9	210,3	220,3	[206, 721]
Алюмооксид рубидия	$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,72	1,51	—	3,32	—	7,39	21,61	140,9 (107°)	[206, 721]
Алюмооксид цезия	$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,21	0,46	—	0,89	—	2,00	5,49	22,9	[206, 721]
Нитрат рубидия	RbNO_3	19,5	—	68,97	116,7	—	200	309	452	[206, 721]
Нитрат цезия	CsNO_3	9,33	—	28,84	47,2	—	83,8	134,0	197,0	[206, 721]
Дигидроортофосфат рубидия	RbH_2PO_4	43,3	—	78,9	103,7	123,8	137,2	162,9	—	[102, 206]
Дигидроортофосфат цезия	CsH_2PO_4	105,9	—	147,5	169,5	185,3	199,8	259	—	[103, 206]
Карбонат рубидия	Rb_2CO_3	234,7	—	249,3	296,5	301,1	—	—	—	[206, 534]
Карбонат цезия	Cs_2CO_3	273,0	308,3	331 (30°)	347	—	—	—	—	[206, 534]
Хлорат рубидия	RbClO_3	2,1	5,4 (19,8°)	8,0 (30°)	—	16,0	—	34,1 (76°)	62,8 (99°)	[109, 437, 444, 721]
Хлорат цезия	CsClO_3	2,5	6,2	9,5 (30°)	—	19,4	—	45,0	79,0	[109, 437, 444, 721]
Перхлорат рубидия	RbClO_4	0,50	0,99	—	2,39	3,55	4,85	9,20	—	[206, 789]

Таблица 4 (окончание)

Соединение	Формула	Температура, °C								Литература
		0	20	25	40	50	60	80	100	
Перхлорат цезия	CsClO_4	0,80	1,60	—	4,0	5,40	7,30	14,40	—	[206, 789]
Периодат рубидия	RbJO_4	—	0,65 (13°)	—	—	—	—	—	—	[399]
Периодат цезия	CsJO_4	—	2,15 (15°)	—	—	—	—	—	—	[399]
Монохромат рубидия	Rb_2CrO_4	62,1	—	76,4	—	87,6	—	—	—	[348, 719]
Монохромат цезия	Cs_2CrO_4	33,6	71,3 (13°)	88,7 (30°)	98,6	103,9	116,2	122,5 (75°)	—	[350, 719]
Дихромат рубидия (моноклинной сингонии)	$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	5,74 (18°)	7,45 (30°)	15,2	23,4	39,1 (65°)	—	—	[206, 347, 719]
Дихромат рубидия (триклинной сингонии)	$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	5,20 (18°)	7,01 (24°)	14,8	23,1	37,5 (65°)	54,1 (75°)	—	[206, 347, 719]
Дихромат цезия	$\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,09	—	3,6	8,03	—	22,6	—	—	[206, 347, 349]
Перманганат рубидия	RbMnO_4	0,46 * (2°)	1,06 * (19°)	—	2,31	3,25	4,68 *	—	—	[339, 464, 668]
Перманганат цезия	CsMnO_4	0,093	0,23 (19°)	—	0,54	0,84	1,31	—	—	[339, 464, 668]
Перренат рубидия	RbReO_4	0,398	1,05 (19°)	1,57 (30°)	—	3,52 (50,3°)	—	—	—	[662, 737]
Перренат цезия	CsReO_4	0,329	0,78 (19°)	1,098 (30°)	—	2,45 (50,3°)	—	—	—	[662, 737]

* В г на 100 мл раствора.

Таблица 5

Плотности и температуры плавления некоторых неорганических соединений рубидия и цезия

Соединение	$d_{20^\circ \text{C}}^{\circ} \text{ г/см}^3$	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Литература
Rb_2SO_4	3,615	1074	[196, 203, 277]
Cs_2SO_4	4,246	1019	[196, 203, 277]
$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	—	109 *	[206, 340, 534, 640]
$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	—	122 *	[206, 340, 534, 640]
RbNO_3	3,412	313	[201, 206, 534]
CsNO_3	3,643	414	[201, 206, 534]
RbH_2PO_4	2,858(25 $^\circ$)	Разлагается	[79]
CsH_2PO_4	3,268	»	[206]
Rb_2CO_3	—	873 (в атмос- фере CO_2)	[687, 688]
Cs_2CO_3	—	792 (в атмос- фере CO_2)	[687, 688]
RbClO_3	3,17(16 $^\circ$)	—	[430]
CsClO_3	3,58(16 $^\circ$)	—	[534]
RbClO_4	3,014(16 $^\circ$)	606	[399, 541]
CsClO_4	3,317(16 $^\circ$)	575	[399, 541]
RbJO_4	3,918 (15—16 $^\circ$)	Разлагается	[206, 399]
CsJO_4	4,259 (15—16 $^\circ$)	»	[206, 399]
Rb_2CrO_4	—	994	[206, 247]
Cs_2CrO_4	—	982	[206, 247]
$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (моноклинной сингонии)	3,02	—	[594]
$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (триклинной сингонии)	3,125	390	[594]
$\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	3,72	387	[11, 248]
RbMnO_4	3,225 (10,3 $^\circ$)	Разлагается >240—295	[399, 464]
CsMnO_4	3,597 (10,3 $^\circ$)	» >260—320	[399, 464]
RbReO_4	4,73	598	[737]
CsReO_4	4,76	616	[737]

* Температура плавления в кристаллизационной воде.

Al, Ga, In, Tl, Ti, V, Mn, Fe, Co. Алюмоквасцы рубидия и цезия среди других квасцов этих элементов наименее растворимы [273] и кристаллизуются в виде больших блестящих и прозрачных изотропных октаэдрических кристаллов. После плавления в своей кристаллизационной воде они обезвоживаются при 225—230 $^\circ$ и

235° С соответственно; разложение безводных соединений с выделением SO_3 происходит при 710 и 780° С [340, 534].

Алюмоквасцы рубидия и цезия являются аналогами квасцов калия, однако растворимость их значительно меньше. Они представляют большой интерес для технологических процессов концентрирования, первичного разделения этих элементов и отделения их от калия [185, 194, 206, 219, 220, 339].

Шенитами, получившими свое название от минерала шенита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, называют соединения с общей формулой $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где Me^{I} —Rb, Cs (также K), Me^{II} —Cu, Mg, Cd, Mn, Co, Ni. По растворимости рубидиевые и цезиевые шениты занимают, в общем, промежуточное положение между квасцами и средними сульфатами этих элементов [206, 354, 355, 412, 413, 751]. Характерным для Cu-, Co- и Ni-шенитов является меньшая растворимость соединений рубидия по сравнению с соединениями калия и цезия. Поэтому шениты рассматривались как возможные промежуточные соединения для получения чистых солей рубидия методом фракционированной перекристаллизации [287, 751].

Рубидий и цезий образуют наряду со средними сульфатами кислые соли — гидросульфаты состава MeHSO_4 , а также многочисленные соединения с другими кислородсодержащими кислотами серы. Среди этих соединений дисульфаты (пиросульфаты) $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7$, сульфиты Me_2SO_3 (и гидросульфиты MeHSO_3), пероксосульфаты (персульфаты) $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_8$, тиосульфаты $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и полиотионаты — соединения типа $\text{Me}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x = 3, 4, 5 \dots n$) [206].

Нитраты

Нитраты состава MeNO_3 образуют бесцветные гигроскопичные длинные игольчатые или призматические кристаллы со слабым двупреломлением, которые при медленном упаривании водных растворов могут достигать в длину нескольких сантиметров [206]. Нитраты термически неустойчивы. Разложение их с образованием нитритов состава MeNO_2 и выделением кислорода начинается при 430° С (RbNO_3) и 490° С (CsNO_3) и быстро прогрессирует [487, 534].

Нитраты рубидия и цезия имеют высокую растворимость в воде, резко возрастающую с повышением температуры, и склонны к образованию пересыщенных водных растворов и твердых растворов с KNO_3 , NH_4NO_3 и TiNO_3 [206]. Исключительно большая растворимость у RbNO_3 . Растворимость MeNO_3 в органических растворителях незначительна; лишь в этиленгликоле (в 100 г) при 25° С растворяется 3,84 г CsNO_3 [190].

Особенностью нитратов рубидия и цезия является их способность легко растворяться в концентрированной HNO_3 с образованием низкоплавких кислых солей типа $\text{MeNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ (гидронитраты) и $\text{MeNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ (дигидронитраты) [369, 630, 674, 675, 782].

Дигидроортофосфаты

Рубидий и цезий образуют большое число соединений — производных фосфорных кислот (фосфаты); среди них получены цепные, кольцевые и разветвленные полимеры на основе тетраэдров $[\text{PO}_4]$. Наиболее изучены соли орто- и метафосфорной кислот, а наибольший технический интерес представляют кислые соли ортофосфорной кислоты — дигидроортофосфаты состава MeH_2PO_4 , обладающие сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами [206].

Кристаллы MeH_2PO_4 выделяются из водных растворов в виде четырехгранных призм (RbH_2PO_4) и ромбических пластинок (CsH_2PO_4) со стекляннным блеском. При нагревании MeH_2PO_4 теряют часть конституционной воды, превращаясь в метафосфаты $(\text{MePO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ и дигидропирофосфаты $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; последние далее переходят в пирофосфаты [206, 664].

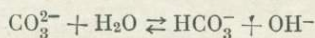
Соединения MeH_2PO_4 обладают высокой растворимостью в воде, растворы их имеют кислую реакцию (рН 4—5) [102].

Карбонаты

В зависимости от условий осаждения карбонаты состава Me_2CO_3 могут выделяться или в виде белых непрозрачных мелких кристаллов (из этанола при быстром охлаждении), или в виде длинных плоских игольчатых кристаллов [206]. Они образуют ряд кристаллогидратов [68, 440, 441, 508, 687], точный состав которых до сих пор не установлен.

Карбонаты рубидия и цезия плавятся без заметного разложения только в атмосфере CO_2 ; при нагревании выше температуры плавления, особенно в вакууме, они диссоциируют [188, 206, 687, 688].

Карбонаты рубидия и цезия характеризуются весьма высокой гигроскопичностью и растворимостью в воде. Водные растворы их имеют щелочную реакцию [508, 534] вследствие гидролиза, максимальная степень которого (15%) достигается в 0,009—0,07 N растворах солей [547]. Константа гидролиза с учетом реакции



оказалась равной $2,23 \cdot 10^{-6}$ (Rb_2CO_3) и $3,5 \cdot 10^{-6}$ (Cs_2CO_3) [547].

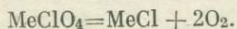
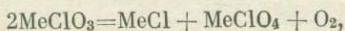
Карбонат цезия в отличие от Rb_2CO_3 (и K_2CO_3) растворяется в этаноле (20,1 г на 100 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), из которого можно производить перекристаллизацию Cs_2CO_3 для удаления многих примесей [610].

При пропускании CO_2 в 13—20%-ные растворы Me_2CO_3 выделяются гидрокарбонаты MeHCO_3 [508, 534], устойчивые до 170—180° С (выше разлагаются с выделением CO_2); растворимость их в воде при 20° С (в г на 100 г воды) следующая: 116,1 (RbHCO_3) и 245,6 (CsHCO_3) [206, 534].

Кислородсодержащие соединения рубидия и цезия с фтором неизвестны, а с другими галогенами получены соли типа MeFO_n ($n = 1, 2, 3$ или 4). С увеличением n (при данном галогене) увеличивается устойчивость солей и уменьшается их растворимость в воде. В ряду солей типа MeFO_3 при переходе от хлоратов к иодатам увеличивается термическая устойчивость солей и уменьшается их растворимость. При этом RbFO_3 имеют более низкое значение растворимости, чем CsFO_3 и KFO_3 (нарушение обычного хода изменения растворимости однотипных простых средних солей калия, рубидия и цезия). Подобное явление наблюдается и в случае перхлоратов.

Хлораты. Хлораты MeClO_3 кристаллизуются в виде бесцветных и блестящих мелких кристаллов ромбической формы или призматических кристаллов ромбической сингонии, изоморфных KBrO_3 [539]. При совместной кристаллизации RbClO_3 и CsClO_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов, но они не изоморфны KClO_3 [109].

В твердом состоянии RbClO_3 и CsClO_3 при обычной температуре устойчивы, но при нагревании они разлагаются:



Быстрое нагревание хлоратов выше температуры их разложения приводит к взрыву [206].

Хлораты рубидия и цезия обладают высоким температурным коэффициентом растворимости, что в сочетании с минимальной растворимостью RbClO_3 используется для получения чистых препаратов рубидия [149, 206, 444].

Перхлораты. Перхлораты MeClO_4 выделяются из водных растворов в виде блестящих мелких кристаллов ромбической формы; при медленном охлаждении насыщенных растворов образуются толстые пластинчатые кристаллы. Они изоморфны с перхлоратами и перманганатами аммония, калия, таллия (I) и BaSO_4 [206]. Перхлораты рубидия и цезия устойчивы на воздухе и могут быть нагреты до плавления без заметного разложения, затем быстро разлагаются. Имеются данные о том, что разложение RbClO_4 начинается при 408°C , а при 473°C сопровождается взрывом и заканчивается при 530°C ; полное разложение CsClO_4 наблюдается около 677°C [206].

В ряду перхлоратов тяжелых щелочных металлов RbClO_4 имеет минимальную растворимость в воде [789]. Растворимость MeClO_4 в органических растворителях сильно зависит от содержания в последних воды и составляет при 25°C для безводных метанола, этанола, пропанола, ацетона и этилацетата в среднем $0,01-0,15$ г соли на 100 г растворителя [789].

Низкая растворимость перхлоратов рубидия и цезия в воде используется для качественного обнаружения рубидия и цезия и их гравиметрического и титриметрического определения (гл. III и IV).

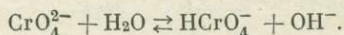
Периодаты. Периодаты состава MeJO_4 — бесцветные кристаллические вещества, имеющие различную структуру (явление крайне редкое среди простых солей рубидия и цезия). Кристаллы RbJO_4 изоморфны KJO_4 , кристаллы CsJO_4 изоморфны CsReO_4 [206, 409]. Они термически неустойчивы и разлагаются при нагревании, часто со взрывом [206].

Соединения MeJO_4 имеют незначительную растворимость в воде; сведения о ней ограничены. Минимальная растворимость ($5,58 \cdot 10^{-2}$ г на 100 мл) отмечена у CsJO_4 в 20%-ном этаноле при 0°C и рН 3,5 [739].

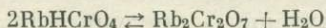
Хроматы

Рубидиевые и цезиевые производные хромовых кислот известны в виде простых солей и изополисоединений (полихроматов), к которым относятся $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Me}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Me}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ [719], т. е. соли типа $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{CrO}_3$. Важнейшими в этом ряду являются монохроматы и дихроматы рубидия и цезия.

Монохроматы Me_2CrO_4 кристаллизуются в виде желтых ромбических кристаллов, изоморфных K_2CrO_4 , K_2SO_4 и K_2SeO_4 [735], и характеризуются достаточной термической устойчивостью и большой растворимостью в воде, мало изменяющейся с температурой. Растворение Me_2CrO_4 в воде приводит к получению растворов с щелочной реакцией:



Тем не менее кислые хроматы рубидия и цезия не существуют, так как в условиях их возможного образования всегда получаются дихроматы вследствие сдвига вправо равновесия



при уменьшении разведения [206].

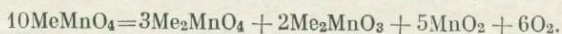
Дихроматы. $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — кристаллические вещества оранжево-красного цвета. Особенностью $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является его диморфизм при обычных температурах, т. е. в условиях, при которых он может быть выделен из растворов. Оранжевые кристаллы моноклинной сингонии выделяются ниже 35°C , красные кристаллы триклинной сингонии — выше 70 — 75°C . Температура перехода равна 63°C ; при ней растворимость в воде обеих модификаций оказывается одинаковой. Так как скорость превращения одной формы $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в другую незначительна, они могут длительно сосуществовать в растворе при комнатной температуре [594, 749, 797]. Переход полиморфных форм $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ определяется не только температурой, но и значением рН растворов: из кислых рас-

творов кристаллизуется преимущественно триклинная форма, из слабощелочных — моноклинная. Надежные данные о существовании двух модификаций $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при обычных условиях отсутствуют.

Соединения $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ мало растворимы в воде, однако обладают большим температурным коэффициентом растворимости, что позволяет легко очищать их от многих примесей, в том числе от натрия, перекристаллизацией [347].

Перманганаты

Перманганаты состава MeMnO_4 — кристаллические вещества черно-зеленого цвета с фиолетовым блеском, изоморфные K_2SO_4 [399, 464]. Термически нестойки; выше $240\text{--}295^\circ\text{C}$ (RbMnO_4) или $260\text{--}320^\circ\text{C}$ (CsMnO_4) наблюдается выделение кислорода и образование смеси манганатов и манганитов [464]:



Перманганаты рубидия и цезия мало растворимы в воде, температурный коэффициент растворимости незначительный. При 1°C насыщенный раствор CsMnO_4 имеет лишь слабо-фиолетовую окраску и его произведение растворимости $\text{PP} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ [435].

Перренаты

Перренаты MeReO_4 кристаллизуются в виде бесцветных анизотропных кристаллов тетрагональной (RbReO_4) или ромбической (CsReO_4) сингонии [69]; RbReO_4 изоморфен KReO_4 . Растворимость RbReO_4 выше растворимости CsReO_4 и KReO_4 .

Галогениды

Галогениды рубидия и цезия $\text{Me}\Gamma$ ($\Gamma = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), особенно хлориды, изучены наиболее детально. Они имеют высокие температуры плавления и кипения, причем первые уменьшаются от фторидов к иодидам. В этом же направлении уменьшается их термическая устойчивость. В целом летучесть $\text{Me}\Gamma$ невелика, и по термическим свойствам они близки к соответствующим соединениям калия [206].

Для $\text{Me}\Gamma$ характерна высокая растворимость в воде, причем среди солей $\text{Rb}\Gamma$ (как и $\text{K}\Gamma$) наименьшей растворимостью в воде обладает RbCl , среди солей $\text{Cs}\Gamma$ растворимость увеличивается от CsI к CsF . При кристаллизации из водных растворов только RbF и CsF выделяются в виде различных кристаллогидратов, плавящихся при температурах, близких к обычным; остальные галогениды кристаллизуются безводными [206]. Данные о растворимости $\text{Me}\Gamma$ представлены в табл. 6, некоторые другие свойства — в табл. 7 и 8.

Т а б л и ц а 6

Растворимость (в г безводного соединения на 100 г воды) в воде галогенидов рубидия и цезия

Соединение	Температура, °C						Литература
	0	25	40	50	60	75	
RbF	—	289,8	—	—	—	—	[206, 307]
CsF	—	530	—	573	—	608	[206, 306]
RbCl	76,46	94,41	103,5	—	115,6	—	[534, 640]
CsCl	162,29 (0,7°)	191,87	207,7	—	229,4	—	[534, 640]
RbBr	89,6	114,1	132,0	—	155,0	—	[206, 721]
CsBr *	45,00	55,20	60,81	62,34	66,10	68,78 (80°)	[244]
RbJ	124,8	163	183,4 (36,5°)	—	219 (59°,4)	—	[534, 640, 721]
CsJ *	27,60	46,40	55,09	58,30	62,03	64,95 (70°)	[246]

* Растворимость приведена в процентах.

Т а б л и ц а 7

Некоторые свойства галогенидов рубидия и цезия

Соединение	$d_{25^\circ \text{C}}$, г/см ³	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Литература
RbF	2,88(20°)	790	1408	[245, 490, 640]
CsF	3,59(20°)	694	1251	[245, 490, 640]
RbCl	2,798	719	1381	[490, 585, 763, 799]
CsCl	3,983	645	1302	[490, 585, 763, 799]
RbBr	3,35	690	1352	[245, 477, 799]
CsBr	4,43	636	1300	[245, 477, 799]
RbJ	3,550	655	1304	[245, 398, 490, 585, 799]
CsJ	4,509	634	1280	[245, 398, 490, 585, 799]

Фториды. Из водных растворов MeF выделяются в виде бесцветных кристаллогидратов различного состава, полное обезвоживание которых происходит при 200—300° C [456]. Безводные MeF изоморфны и в термическом отношении достаточно устойчивы, выше 800—900 °C они заметно возгоняются и в парообразном состоянии их молекулы частично димеризуются [715].

Фториды рубидия и цезия весьма гигроскопичны, растворимость в воде очень высокая, но данные о ней ограничены.

Таблица 8

Растворимость (*S*) галогенидов рубидия и цезия
в ацетоне при 18° С [185]

Соединение	<i>S</i> , %	Соединение	<i>S</i> , %
RbF	$0,36 \cdot 10^{-2}$	CsF	0,0077
RbCl	$0,21 \cdot 10^{-4}$	CsCl	0,0040
RbBr	$0,505 \cdot 10^{-3}$	CsBr	0,0503
RbJ	0,648	CsJ	1,59

Известны гидрофториды рубидия и цезия [774, 791]—бесцветные кристаллические вещества с невысокими температурами плавления, среди которых наиболее изучены и термически довольно устойчивы (отщепление HF при 500—600°С) малогигроскопичные и легко растворимые в воде $\text{MeF} \cdot \text{HF}$ или MeHF_2 [433, 603].

Хлориды. Хлориды состава MeCl — бесцветные негигроскопичные соединения, образующие кристаллы ромбической формы или в виде ромбических додекаэдров. Термически устойчивы, плавятся без разложения с незначительным испарением. Давление пара в интервале 903—906° С составляет для RbCl 0,0248 и для CsCl 0,0803 мм рт. ст. [763]. Однако давление пара RbCl достигает 130 мм рт. ст. при 1162° С и далее резко возрастает с повышением температуры; для CsCl это наблюдается с 1150° С ($p_{1150} = 223$ мм рт. ст.).

Хлориды рубидия и цезия имеют высокую растворимость в воде, ее значительное увеличение с температурой благоприятствует отделению рубидия и особенно цезия от натрия. Исследование системы $\text{NaCl} - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$ показало [218], что одно уже упаривание растворов CsCl и NaCl позволяет выделить большую часть NaCl в донную фазу за счет высаливающего действия CsCl и тем существенно обогатить раствор цезием.

Активность RbCl и CsCl в отличие от активности хлоридов других щелочных элементов не увеличивается с увеличением концентрации соли в водном растворе. В интервале концентраций 3,0—6,0 М коэффициенты активности MeCl при 25° С не изменяются и остаются равными 0,54—0,55 (RbCl) и 0,47—0,48 (CsCl) [534, 640]. В этом, видимо, сказывается склонность катионов Rb^+ и Cs^+ , менее гидратированных, чем ионы калия, к образованию в концентрированных водных растворах сложных ассоциатов, по свойствам близких к недиссоциированным молекулам.

Хлориды рубидия и цезия значительно растворяются в HCl без образования новых фаз. Изменение их растворимости в зависимости от температуры и концентрации HCl показано в табл. 9. Так как NaCl и KCl имеют незначительную растворимость в HCl,

Таблица 9

Растворимость (*S*) хлоридов рубидия и цезия в соляной кислоте [200]

0° C				25° C			
C_{HCl} , %	S_{RbCl} , %	C_{HCl} , %	S_{CsCl} , %	C_{HCl} , %	S_{RbCl} , %	C_{HCl} , %	S_{CsCl} , %
23,33	10,73	24,55	34,93	21,17	16,67	22,02	42,40
16,66	15,40	23,63	35,94	14,18	23,29	20,20	43,07
11,40	21,78	22,77	36,43	8,83	30,80	15,44	45,51
8,21	27,01	22,35	36,94	8,27	32,18	14,51	46,40
6,19	31,03	15,62	40,23	8,25	32,37	11,30	49,00
4,54	34,67	12,90	41,68	6,24	36,00	11,03	49,11
3,07	37,41	9,74	44,85	4,78	39,06	6,92	53,57
2,92	37,80	7,35	48,22	3,96	40,26	4,15	57,88
0,00	43,48	5,65	51,04	0,00	48,50	3,21	59,68
		4,55	52,78			0,00	65,77
		3,05	55,97				
		0,00	61,74				

резко понижающуюся с повышением ее концентрации, то легко осуществить первичное отделение $RbCl$ и $CsCl$ или каждого из них как от $NaCl$, так и от KCl .

Хлориды рубидия и цезия имеют высокую растворимость в муравьиной кислоте, небольшую в метаноле и незначительную в ацетонитриле (табл. 10).

Растворимость $MeCl$ в спиртах мала (табл. 11). При этом тенденция ее изменения такова, что в алифатических спиртах она

Таблица 10

Растворимость (в г безводного соединения на 100 г растворителя) галогенидов рубидия и цезия в метаноле, ацетонитриле и муравьиной кислоте [669]

Соединение	18° C			25° C		
	CH_3OH	CH_3N	$HCOOH$	CH_3OH	CH_3N	$HCOOH$
$RbCl$	1,3	$3,4 \cdot 10^{-3}$	60,2	1,34	$3,6 \cdot 10^{-3}$	56,9
$RbBr$	2,58	$6,1 \cdot 10^{-2}$	49,8	2,52	$4,7 \cdot 10^{-2}$	50,6
RbJ	10,1	1,84	46,1	10,1	1,68	47,4
$CsCl$	3,39	$8,3 \cdot 10^{-3}$	107,7	3,01	$8,4 \cdot 10^{-3}$	130,5
$CsBr$	2,17	0,1	69,6	2,25	0,14	71,7
CsJ	3,05	0,76	28,1	3,79	0,99	29,5

Растворимость (*S*) хлоридов рубидия и цезия в некоторых спиртах

Температура, °C	Растворитель	<i>S</i> , г/100 г растворителя	Литература	Температура, °C	Растворитель	<i>S</i> , г/100 г растворителя	Литература
Хлорид рубидия				Хлорид цезия			
0	Метанол	0,850%	[221]	0	Метанол	2,312%	[221]
15	»	1,192%	[221]	15	»	2,851%	[221]
18	»	1,3	[669]	18	»	3,39	[669]
25	»	1,282%	[221]	25	»	3,06%	[221]
25	»	1,34	[669]	25	»	3,01	[669]
25	»	1,41	[765]	20	Этанол	0,049%	[637]
20	Этанол	0,028%	[637]	35	2-Метоксиэтанол	3,83	[764]
25	»	0,078	[765]	40	То же	3,75	[764]
25	Пропанол	0,015	[765]	45	»	3,70	[764]
25	Изопентанол	0,0025	[765]				
35	2-Метоксиэтанол	1,39	[764]				
40	То же	1,35	[764]				
45	»	1,30	[764]				

уменьшается с увеличением их молекулярного веса. В то же время растворимость MeCl в нормальных спиртах ниже растворимости в соответствующих изоспиртах, так как первые — менее полярные соединения [221].

Хлориды рубидия и цезия образуют двойные и многочисленные типично комплексные соединения с хлоридами многих элементов, которые применяются для разделения калия, рубидия и цезия, обнаружения и определения двух последних элементов; эти соединения рассмотрены ниже.

Бромиды. Бромиды состава MeBr — бесцветные вещества, кристаллизующиеся в виде негигроскопичных блестящих кубиков или ромбических додекаэдров. В термическом отношении MeBr достаточно устойчивы, но при нагревании выше температур плавления они заметно испаряются и частично разлагаются с выделением брома. Давление пара (мм рт. ст.): 94,9 при 1100° C (RbBr) и 141,5 при 1103° C (CsBr) [640, 715].

Растворимость MeBr в воде высокая и повышается с температурой; значительна растворимость MeBr в HBr [45], уменьшающаяся с увеличением концентрации HBr (табл. 12).

Бромиды рубидия и цезия имеют высокую растворимость в муравьиной кислоте, мало растворяются в метаноле и незначительно — в ацетонитриле (см. табл. 10).

**Растворимость (*S*) бромидов [45] и иодидов [83] рубидия и цезия
в соответствующих кислотах при 25° С**

$C_{HBr}, \%$	$S_{RbBr}, \%$	$C_{HBr}, \%$	$S_{CsBr}, \%$	$C_{HI}, \%$	$S_{RbI}, \%$	$C_{HI}, \%$	$S_{CsI}, \%$
0	53,30	0	55,25	0	62,82	0	46,12
3,41	47,20	7,23	45,09	8,43	49,40	7,66	37,10
8,89	39,64	10,10	40,51	14,79	40,72	12,13	31,96
13,55	31,96	15,52	33,50	19,68	33,15	21,59	23,68
21,77	22,72	17,75	30,02	35,99	15,95	28,36	16,83
42,45	6,80	32,59	17,53	45,94	9,07	40,70	9,08
						45,87	6,78

Иодиды. Иодиды состава MeI — бесцветные негигроскопичные вещества, выделяющиеся из водных растворов в виде кубических кристаллов. Среди галогенидов щелочных металлов они обладают при высоких температурах наибольшим давлением пара [715], но возгонка их на воздухе приводит к частичной диссоциации с выделением элементарного иода.

Растворимость MeI в воде высокая и повышается с температурой. На свету водные растворы MeI постепенно желтеют вследствие выделения свободного иода. Под действием окислителей иод выделяется даже из разбавленных растворов MeI .

Значительна растворимость MeI в HJ [83]; характер ее изменения с концентрацией HJ виден из табл. 12. Иодиды рубидия и цезия имеют значительную растворимость в муравьиной кислоте, этаноле, гидразине [721, 759], умеренно растворимы в метаноле и мало — в ацетонитриле (см. табл. 10).

РУБИДИЙ И ЦЕЗИЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Рубидий и цезий обладают крайне незначительной собственной комплексообразующей способностью, но входят во многие комплексные соединения в качестве внешнесферных катионов [63, 64]. При этом влияние их на процесс комплексообразования иногда очень велико, что определяется большей, чем у других щелочных металлов, поляризуемостью и меньшей способностью к гидратации [63, 64, 376]. В твердом состоянии, расплавах, концентрированных водных и неводных растворах прочность большинства комплексных соединений, содержащих щелочные элементы, увеличивается в ряду от лития к цезию [206].

Ниже кратко рассмотрены некоторые комплексные соединения, имеющие большое значение в аналитической химии рубидия и цезия.

Галогениды различных элементов образуют с галогенидами щелочных металлов огромное количество комплексных галогенометаллатных соединений, относящихся к классу ацидосоединений, которые содержат в комплексных анионах в качестве лигандов кислотные остатки исходных солей. Ацидогалогенидные соединения рубидия и цезия, как правило, являются самыми устойчивыми и образуются в более широких интервалах концентраций исходных компонентов. Природа химической связи в ацидокомплексных соединениях рубидия и цезия еще не совсем ясна, однако их образование, вероятно, обусловлено в большинстве случаев ковалентными связями между центральным атомом и лигандами [206, 361].

Наиболее распространенными типами галогенометаллатных соединений являются $\text{Me}[\text{Me}'\Gamma_3]$, $\text{Me}[\text{Me}'\Gamma_4]$, $\text{Me}[\text{Me}'\Gamma_6]$, $\text{Me}_2[\text{Me}'\Gamma_4]$, $\text{Me}_2[\text{Me}'\Gamma_5]$, $\text{Me}_2[\text{Me}'\Gamma_6]$, $\text{Me}_3[\text{Me}'\Gamma_9]$, где $\text{Me} = \text{Rb}^+$, Cs^+ (также K^+), Me' — элементы различных групп периодической системы, Γ — галогены. В этих типах соединений на одну, две или три молекулы $\text{Me}\Gamma$ приходится одна молекула соединения комплексобразующего элемента.

Гексахлороплатинаты. Гексахлороплатинаты состава $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ выделяются из растворов в виде октаэдрических кристаллов золотисто-желтого цвета кубической сингонии, устойчивых на воздухе. Медленное разложение $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ заметно при нагревании выше $409\text{--}420^\circ\text{C}$, при $670\text{--}750^\circ\text{C}$ разложение ускоряется, но не заканчивается даже при 1000°C ; остаток после разложения состоит из платины и MeCl [206, 534].

Многократная фракционированная кристаллизация $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$, имеющих незначительную растворимость (табл. 13) в воде, убывающую в ряду от калия и цезия (как правило, в этом направлении изменяется растворимость и других ацидокомплексных соединений, содержащих K^+ , Rb^+ и Cs^+ ; термическая устойчивость соединений в этом ряду обычно увеличивается), позволила Кирхгоффу и Бунзену [592] в свое время впервые выделить соединения рубидия и цезия в чистом состоянии и описать их свойства.

Гексахлороостаннаты. Гексахлороостаннаты $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ — белые мелкокристаллические вещества кубической сингонии, выделяющиеся из солянокислых растворов в виде изотропных порошков. В соляной кислоте $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$, в отличие от $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$, практически не растворяется; в 10 N HCl при 20°C его $\text{PR} = 3,6 \cdot 10^{-8}$ [426]. В связи с этим возможно с помощью SnCl_4 осаждать почти чистый $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ из солянокислых растворов щелочных элементов [474].

При нагревании на воздухе $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ частично окисляются, а при $407\text{--}650^\circ\text{C}$ разлагаются с выделением хлора и SnCl_4 . Остаток от разложения состоит из MeCl и SnO_2 , соотношение которых не является постоянным [487].

Растворимость $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ значительно выше, чем $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$,

Растворимость (в г безводного соединения на 100 г воды) в воде комплексных соединений рубидия и цезия

Соединение	Формула	Температура, °C						Литература
		0	20	25	40	60	80	
Гексахлороплатинат рубидия	$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$	0,18	—	0,14	0,17	0,25	0,42	[721]
Гексахлороплатинат цезия	$\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$	0,024	—	0,095	0,14	0,21	0,29	[721]
Гексанитрокобальтат рубидия	$\text{Rb}_x\text{Na}_{3-x}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	$5,05 \cdot 10^{-3}$ (17°)	—	—	—	—	[128, 129]
Гексанитрокобальтат цезия	$\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	$4,97 \cdot 10^{-3}$ (17°)	—	—	—	—	[128, 129]
Кремнемолибдат рубидия	$\text{Rb}_3\text{H}[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,27	—	0,48	0,63	—	—	[175, 582]
Кремнемолибдат цезия	$\text{Cs}_3\text{H}[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	—	0,123	—	—	—	[175, 582]
Кремневольфрамат рубидия	$\text{Rb}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	0,65	—	—	—	5,1 (100°)	[175, 199]
Кремневольфрамат цезия	$\text{Cs}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	0,005	—	—	—	—	[175, 199]
Фосфомолибдат рубидия	$\text{Rb}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,021 *2	—	—	—	[177, 424]
Фосфомолибдат цезия	$\text{Cs}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,013 *2	—	—	—	[177, 424]
Фосфоровольфрамат рубидия	$\text{Rb}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	0,0075 *1	—	—	—	—	[657]
Диодиодаат рубидия	$\text{Rb}[\text{J}(\text{J})_2]$	—	—	77,5 *2	84,1 *2	—	—	[206, 294]

*1 Растворимость дана в г на 100 мл раствора.

*2 Растворимость дана в процентах.

и составляет при 20° С в г на 100 мл раствора [474]: $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ — 10,0; $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ — 4,4, $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ — 64,0 (данные приближенные). Однако в смеси спирта с HCl растворимость обоих соединений резко уменьшается и становится ничтожной [185].

Следует заметить, что в последние годы внимание исследователей вновь привлекли галогенохалькогенаты щелочных элементов, в частности, гексагалогенохалькогенаты — соединения типа $\text{Me}_2[\text{XG}_6]$, в которых в отличие от галогенометалланных соединений комплексообразователем является неметалл [5, 197, 259, 260, 262—264, 283, 292, 331]. Это — соединения, у которых Me — Cs , Rb (также K), X — Se , Te и Г — Cl , Br , J . Некоторые из них уже нашли применение в аналитической химии [259, 260, 651].

Нитрометалланные соединения

Данная группа соединений, в большинстве своем малорастворимых, очень многочисленна. Это объясняется тем, что в нитритных комплексных соединениях химическая связь центрального атома (Cu , Bi , Fe , Co , Ni) с лигандами — NO_2 осуществляется через атом азота. Это усиливает ковалентность связи и ее прочность.

Наиболее изученными являются гексанитрометалланные соединения рубидия и цезия [502, 503], но из их большого числа лишь немногие могут иметь практическое значение для аналитической химии и технологии. К ним относятся простые и смешанные гексанитрокобальтаты и гексанитровисмутаты типа $\text{Me}_3[\text{A}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{Me}_2\text{Me}'[\text{A}(\text{NO}_2)_6]$, где Me — Cs , Rb ; Me' — Li , Na , Ag и A — Co , Bi .

Гексанитрокобальтаты. Соединения выделяются из растворов Me_2SO_4 или MeCl в виде мелкокристаллических желтых осадков при действии водного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Соединение рубидия имеет переменный состав — $\text{Rb}_x\text{Na}_{3-x}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (x зависит от концентрации соли рубидия в исходном растворе и значения pH осаждения и колеблется в пределах от 1,92 до 2,94 [129]); соединение цезия имеет постоянный состав $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [129]. Имеются данные о существовании $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$; недавно получен $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при использовании в качестве осадителя $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (см. гл. III). При нагревании осадок соли рубидия теряет воду и выделяет NO_2 ; остаток от разложения, устойчивый до 550° С, состоит из смеси RbNO_3 , NaNO_3 и окиси кобальта. Соединение цезия теряет воду при 110° С, а выше распадается с выделением NO_2 и образованием CsNO_3 и окиси кобальта [487].

Растворимость гексанитрокобальтатов в воде весьма низкая (см. табл. 13); произведение растворимости соединения цезия при 20° С равно $3,5 \cdot 10^{-16}$ [128].

Гексанитровисмутаты. Эти соединения по химическим свойствам напоминают гексанитрокобальтаты и могут быть разделены на простые и смешанные. Первые — $\text{Rb}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ — кристаллические вещества оранжево-желтого цвета в виде гексагональных пластинок, менее устойчивые и

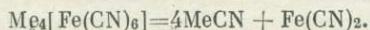
более растворимые в воде, чем соответствующие смешанные соли [397]. На воздухе соединения постепенно белеют; при этом выделяются окислы азота. По сравнению с $K_3[Bi(NO_2)_6] \cdot 2H_2O$ соединения рубидия и цезия менее растворимы в воде.

Из смешанных гексанитровисмутатов рубидия и цезия известны $Me_2Li[Bi(NO_2)_6]$, $Me_2Na[Bi(NO_2)_6]$ и $Me_2Ag[Bi(NO_2)_6]$. Соединения первого типа — желтые устойчивые на воздухе, но легко гидролизующиеся в воде октаэдрические кристаллы; соединения второго типа — мелкокристаллические вещества желтого цвета, разлагающиеся водой и разбавленными кислотами [396, 397]. Соединения типа $Me_2Li[Bi(NO_2)_6]$ образуют также ионы K^+ , NH_4^+ и Tl^+ ; соединения $Me_2Na[Bi(NO_2)_6]$ не имеют калиевого аналога. Гексанитровисмутаты типа $Me_2Ag[Bi(NO_2)_6]$ — оранжево-желтые мелкокристаллические вещества, малорастворимые и слабогидролизующиеся в воде, легко разлагающиеся минеральными кислотами. Соединение $Cs_2Ag[Bi(NO_2)_6]$ — наименее растворимое и наиболее трудно получаемое в чистом состоянии. В связи с отсутствием калиевого аналога было предложено [576, 579] использовать осаждение $Me_2Ag[Bi(NO_2)_6]$ для определения рубидия и цезия в присутствии калия.

Цианометаллатные соединения

К этому обширному классу соединений относятся соли гексаниковых кислот, среди которых наиболее обстоятельно изучена железистосинеродистая кислота $H_4[Fe(CN)_6]$, образующая соли (гексацианоферраты или ферроцианиды) почти со всеми элементами, обладающими металлическими свойствами. Среди этих солей наиболее известны соли нормального состава и смешанные соли.

Гексацианоферраты. Состав этих соединений отвечает формуле $Me_4[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$. Число молекул гидратной воды зависит от метода обезвоживания и колеблется от 2 до 6 (соединение рубидия) и от 1 до 6 (соединение цезия). Выделяются они из своих растворов при добавлении ацетона в виде желтых октаэдров или квадратных табличек [256]. При нагревании $Me_4[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ сначала удаляется гидратная вода (100—200° С), затем гексацианоферрат разлагается по реакции



Разложение соединения рубидия начинается около 635° С, соединения цезия — около 590° [256]. При более высоких температурах продукты распада $Fe(CN)_2$ катализируют разложение $MeCN$, которое на воздухе заканчивается образованием Me_2CO_3 [206].

Гексацианоферраты рубидия и цезия имеют высокую растворимость в воде; растворимость безводного $Rb_4[Fe(CN)_6]$ в воде при 25° С составляет 172 г/л (0,31 моль/л) [317].

Смешанные гексацианоферраты. Синтез в водных растворах большого числа смешанных гексацианоферратов рубидия и цезия

Таблица 14

Растворимость (S) в воде смешанных гексацианоферратов некоторых двух- и трехвалентных металлов при 25° С

Соединение	S , М	Лите- ратура	Соединение	S , М	Лите- ратура
$\text{Rb}_{12}\text{Mg}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$8 \cdot 10^{-5}$	[314]	$\text{RbBa}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$8 \cdot 10^{-3}$	[317]
$\text{Cs}_{12}\text{Mg}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{-5}$	[604]	$\text{CsBa}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$4 \cdot 10^{-3}$	[317]
$\text{Cs}_4\text{Mg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-4}$	[604]	$\text{RbY}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-4}$	[317]
$\text{Cs}_2\text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$3 \cdot 10^{-5}$	[604]	$\text{CsY}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-5}$	[317]
$\text{Rb}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$1 \cdot 10^{-4}$	[315]	$\text{RbCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$7 \cdot 10^{-5}$	[310]
$\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$7 \cdot 10^{-5}$	[315]	$\text{CsCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-4}$	[310]
$\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	[131]	$\text{RbNd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$6 \cdot 10^{-5}$	[313]
$\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	[95]	$\text{RbSm}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{-5}$	[318]
$\text{Rb}_2\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{-2}$	[317]	$\text{RbGd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	[60]
$\text{Cs}_2\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-3}$	[317]	$\text{CsGd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	[60]

с другими металлами осуществлен Тананаевым и сотр. [308, 309, 311, 312, 314—317]. Двухвалентные металлы образуют с $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексные соединения типа $\text{Me}_2\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Me}_6\text{Zn}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$, $\text{Me}_2\text{Me}_3^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Me}_4\text{Me}_4^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Me}_{12}\text{Me}_3^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7$ (этот тип соединений обнаружен только в системе $\text{MeCl} - \text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{H}_2\text{O}$ [314]; трехвалентные металлы образуют соединения типа $\text{MeMe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [317].

Смешанные гексацианоферраты получаются в результате взаимодействия растворимого ферроцианида металла (II) с солями рубидия или цезия (например MeCl) или при взаимодействии растворимой соли трехвалентного металла с $\text{Rb}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{Cs}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В большинстве случаев выпадают гидратированные осадки, которые часто могут быть получены и с определенным содержанием воды [317].

Растворимость смешанных гексацианоферратов рубидия и цезия незначительна, иногда ничтожна (табл. 14). Весьма низкая растворимость характерна для смешанных гексацианоферратов рубидия и цезия с магнием и кальцием, что используется в аналитической практике (гл. II).

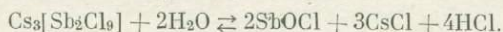
К наименее растворимым гексацианоферратам рубидия и цезия и весьма удобным для выделения малых количеств этих элементов относятся смешанные соединения никеля (II), которые, так же как и смешанные гексацианоферраты щелочноземельных металлов, могут оказаться пригодными для выделения цезия, в том числе и радиоактивного, из морской воды [96, 206, 317, 352].

Химия ферроцианидов металлов — методы их получения, свойства, строение и области использования рассмотрены в монографии Тананаева и сотр. [317].

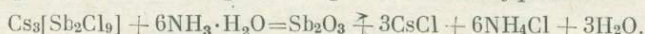
Эти соединения относятся к классу ацидокомплексных, среди которых для аналитической химии важнейшее значение приобрели соединения типа $\text{Me}_n[\text{A}_m\Gamma_{n+3m}]$, где Me — Rb, Cs (также K), A — Sb (III), Bi(III) и Γ — галоген. В изучении данного типа соединений наибольшее внимание было уделено комплексным галогенидам сурьмы, а среди них — соединению $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ ввиду его незначительной растворимости.

Соединения типа $\text{Me}_n[\text{A}_m\Gamma_{n+3m}]$ до самого последнего времени рассматривали в литературе как двойные соли, в частности, и для соединения $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ принималась формула $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$. Однако теперь имеется вполне достаточно оснований [189, 338, 482], чтобы рассматривать это и подобные соединения как типично координационные. Из комплексных галогенидов висмута более других изучено соединение $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$.

Эннеахлородистибнат цезия. Состав соединения отвечает формуле $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$. Выделяется оно в виде бледно-желтых прозрачных призматических или иглообразных кристаллов ромбической сингонии. Плотность при 25°C равна $3,454 \text{ г/см}^3$, температура плавления 540°C [86]. На воздухе соединение устойчиво, при нагревании в вакууме до 450°C разлагается с выделением SbCl_3 [757]. В воде сильно гидролизуется:



В растворе аммиака гидролиз протекает по уравнению



Растворимость $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ в соляной кислоте мала и незначительно изменяется в зависимости от ее концентрации; минимальное значение растворимости — $1,083 \text{ г}$ на 100 г растворителя при 25°C — отвечает $9,96 \text{ M}$ HCl [410]. В присутствии AlCl_3 ($1,91 \text{ моль/л}$) растворимость $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ при 25°C снижается до $0,87 \text{ г}$ на 100 г $3,53 \text{ M}$ HCl [411]; более значительное снижение растворимости соединения достигается применением большого избытка SbCl_3 [757].

Вследствие малой растворимости $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ в кислотах его осаждение солянокислым раствором SbCl_3 (или твердой SbCl_3) производится после подкисления растворов солей цезия соляной кислотой.

Еще в 1891 г. Уэллсом [778] был предложен метод выделения цезия в виде $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_6]$ из солянокислых растворов, полученных при разложении поллуцита и других цезийсодержащих минералов. Этот метод сохранил значение и до наших дней, и SbCl_3 успешно применяется для осаждения цезия из различных растворов для отделения от ряда элементов и в некоторой степени от рубидия [197]. Позднее [758] для аналогичных целей было предложено осаждение комплексного бромида $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Br}_9]$.

Химия комплексных хлоридов [39, 82, 86, 88, 106, 210, 211, 213, 296, 302, 338] и других галогенидов сурьмы (III) с щелочными элементами [84, 85, 87, 89, 90, 107, 168, 189, 209, 212, 301] за последнее десятилетие получила большое развитие.

Эпнеанододивисмутат цезия. Состав соединения отвечает формуле $Cs_3[Bi_2J_9]$. Оно выделяется из растворов в виде негигроскопичных ярко-красных пластинчатых кристаллов гексагональной сингонии [198, 423, 641]. Выше $230^\circ C$ $Cs_3[Bi_2J_9]$ разлагается с выделением иода; остаток, вероятно, представляет смесь иодата цезия и окиси висмута [206].

В кипящей воде и нагретой разбавленной азотной кислотой $Cs_3[Bi_2J_9]$ разлагается с выделением иода, а в концентрированной HNO_3 переходит в иодаты цезия и висмута. В $0,5 M$ HJ гидролиз $Cs_3[Bi_2J_9]$ уже не наблюдается [206]. Растворимость $Cs_3[Bi_2J_9]$ при $25^\circ C$ (в г на 100 г растворителя): 0,17 в $0,1096 N$ HJ , 0,099 в $0,472 N$ HJ и 0,0007 в абсолютном этаноле [206].

Соединение $Cs_3[Bi_2J_9]$ имеет большое значение в аналитической химии цезия (гл. III и IV).

В литературе появился ряд работ по химии комплексных иодидов висмута(III) со щелочными металлами [212, 242, 243] и других галогеновисмутатов тяжелых щелочных металлов [46, 47, 207, 208, 297—300, 366, 367].

Гетерополисоединения

Гетерополисоединения (ГПС) — комплексные соли многоосновных кислот с анионами сложного строения.

Имеется несколько точек зрения на строение ГПС [63, 175]. Более ранние представления Миолати [647] и Розенгейма и Траубе [698] были основаны на координационной теории, но подкреплены только данными химического анализа. Предполагалось, что центральный атом в этих соединениях имеет координационное число 6, а металл, входящий во вторую координационную сферу, образует группы R_2O_7 или RO_4 . Поэтому ГПС приписывалась общая формула $Me_n[X(R_2O_7)_6] \cdot mH_2O$, где Me — Rb, Cs (также K), X — B, Si, Ge, P, As и другие, R — V, Mo, W [63, 132, 175]. Возможность систематизации большого количества ГПС весьма сложного эмпирического состава на основе представлений Миолати — Розенгейма определила их весьма широкое распространение. Однако состав и строение многих ГПС еще не выяснены, но известно, что на них сильно влияют условия осаждения; иногда выделяются одновременно ГПС с различной степенью замещения водорода в соответствующих гетерополикислотах [63, 175].

Более современными являются представления, основанные на данных рентгеноструктурного анализа. Кеггин [587] считает, что результирующая конфигурация комплексного иона ГПС отвечает центральному атому, окруженному четырьмя группами R_3O_{10} .

Это доказано изучением фосфоровольфрамовой и кремнемолибденовой кислот, которые построены в соответствии с формулами $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ и $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ или соответственно $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ и $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$, откуда ясно основность этих кислот (по Кеггину [587], основность гетерополикислот не должна превышать основности кислоты, отвечающей центральному атому).

Рассматривая наиболее изученные и имеющие значение для аналитической химии рубидия и цезия ГПС, мы придерживаемся при изображении их формул новых кристаллохимических представлений независимо от предшествующей интерпретации, тем более, что это, естественно, не может отразиться на фактическом материале.

Для ГПС рубидия и цезия известны их калиевые и аммониевые аналоги, однако растворимость соединений рубидия и цезия наименьшая и абсолютные значения ее малы [185]. Характерна для рассматриваемых ГПС их малая растворимость в разбавленных минеральных кислотах, повышенная чувствительность к растворам щелочей, соды и аммиака и способность образовывать в системах минеральная кислота — эфир тяжелые маслянистые жидкости — эфиры, извлекающиеся в органическую фазу [175, 206].

Кремнемолибдаты. Состав этих соединений отвечает формуле $Me_3H[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$. Это — мелкокристаллические вещества зеленовато-желтого цвета, растворимость которых в воде незначительна (см. табл. 13) и мало зависит от температуры; выше $40^\circ C$ водные растворы солей разлагаются с образованием суспензии H_2MoO_4 [176]. В растворах HCl растворимость $Me_3H[Si \cdot (Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ уменьшается и в $3 N$ HCl равна $4,3 \cdot 10^{-2}$ и $3,2 \cdot 10^{-3}$ г на 100 мл растворителя (в пересчете на $RbCl$ и $CsCl$ соответственно) [175]. Подробно изучена растворимость $Me_3H[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ в растворах H_2SO_4 (1,5—40%-ных) при $25^\circ C$, но полученные данные являются ориентировочными, так как, по мнению самих авторов [186], полученный в процессе синтеза продукт представлял собой смесь трех- и четырехзамещенных солей.

Кремневольфраматы. Первые попытки получения этих соединений относятся к 70-м годам прошлого столетия [537]. Тогда и позднее [518] взаимодействием растворов $RbCl$ и $CsCl$ с кремневольфрамовой кислотой были получены ГПС, которым приписывался состав $4Me_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$, что соответствовало трактовке гетерополикислоты как восьмиосновной. Вырубов [798] взаимодействием этой кислоты с растворами Rb_2CO_3 и $RbNO_3$ получил трехзамещенную соль, а из нее действием HNO_3 — двухзамещенную. В дальнейшем, поскольку кремневольфрамовая кислота была предложена [663] для определения цезия в смеси с калием и рубидием, к изучению кремневольфрамов не неоднократно возвращались и получали их в виде плохо образованных кристаллов белого цвета, незначительно растворимых в воде (см. табл. 13), нераство-

римых в спирте и разбавленной HCl [175]. Недавно выполненное исследование систем MeCl — кремневольфрамовая кислота — вода методами остаточных концентраций и потенциометрического титрования показало, что существуют только средние кремневольфраматы рубидия и цезия состава $\text{Me}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, производные четырехосновной кислоты [199].

Фосфоромолибдаты. Состав этих соединений отвечает формуле $\text{Me}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $3\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Они выделяются в виде мелких желтых кристаллов при взаимодействии $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ с разбавленными растворами RbCl или CsCl [175].

Растворимость $\text{Me}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в воде ничтожно мала (см. табл. 13). В 0,1 N HNO_3 растворимость соединений рубидия и цезия при 20° C соответственно равна $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $9,4 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г растворителя [424]. Данные [495] о получении фосфоромолибдатов рубидия и цезия иного состава не были подтверждены.

Фосфоровольфраматы. Общая формула соединений — $\text{Me}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $3\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Соединения выделяются из водных растворов в виде белых мелкокристаллических труднофильтрующихся осадков; твердая фаза содержит обычно примесь двухзамещенной соли [657]. Растворимость $\text{Me}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в воде мала (см. табл. 13).

Анионгалогенааты

К анионгалогенаатам (АГ) относят комплексные соединения типа $\text{Me}[\Gamma'_n \Gamma''_m \Gamma'''_k]$, где Me — катион щелочного металла, а Γ' , Γ'' , Γ''' — различные галогены, составляющие комплексный однозарядный анион. Как правило, $n + m + k = 3, 5, 7$ или 9; анионы, включающие четыре различных галогена, неизвестны [294].

Характерная особенность АГ — наличие в них галогенов в качестве как центральных атомов, так и лигандов, причем центральным атомом чаще всего бывает ион иода или брома. Комплексный анион, содержащий один атом иода в качестве комплексообразователя, отличается особой устойчивостью, возрастающей с увеличением симметричности анионов [294, 335].

Химическое поведение АГ во многом определяется зависимостью связей в комплексном анионе от размера катиона: стабильность АГ того или иного типа повышается с увеличением радиуса внешнесферного катиона. Поэтому наибольшее число типов АГ известно для цезия и рубидия, а соединение одного типа — с анионом $[\text{J}(\text{JBr})]^-$ известно только для цезия.

Методы получения АГ, их свойства, строение рассмотрены в специальном обзоре [294] и монографиях [206, 335].

Особые химические и физические свойства АГ позволили использовать их для очистки солей рубидия и цезия вскоре же после открытия этих комплексных соединений [389, 777]. В настоящее время АГ стали широко применяться в лабораторной и техноло-

гической практике для глубокой очистки солей рубидия и цезия [206].

Оригинальные исследования по разделению рубидия и цезия, отделению их от калия и получению особо чистых солей рубидия и цезия через АГ представлены большим числом работ, выполненных преимущественно отечественными исследователями [7, 138, 148, 165, 166, 180, 205, 213—217, 249, 252, 254, 255, 285, 287, 288, 290, 293, 295, 303—305, 329, 330, 578, 802].

В аналитической химии нашли применение диодиодааты (трииодиды), различие в устойчивости которых Яматера [802] использовал для разработки метода определения цезия и рубидия в присутствии калия (гл. IV). Эти соединения выделяются из водных растворов в виде красновато-коричневых ромбических ($\text{Rb}[\text{J}(\text{J})_2]$) или синевато-черных ромбических или игольчатых ($\text{Cs}[\text{J}(\text{J})_2]$) кристаллов, устойчивых на воздухе при комнатной температуре [294]. Плавятся $\text{Rb}[\text{J}(\text{J})_2]$ и $\text{Cs}[\text{J}(\text{J})_2]$ инконгруэнтно при 194 и 214° С соответственно; давление диссоциации составляет 172,4 и 126 мм рт. ст. [294]. Диодиодаат рубидия конгруэнтно растворим в воде только в интервале 7,8—132° С (см. табл. 13), $\text{Cs}[\text{J}(\text{J})_2]$ при 25° С растворяется инконгруэнтно [206].

Соединения $\text{Me}[\text{J}(\text{J})_2]$ получают взаимодействием нагретых растворов MeJ с иодом и последующей кристаллизацией при охлаждении [214, 303, 304, 334, 335].

Ионы рубидия и цезия относятся в качественном анализе к 1-й группе, в которую входят также Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Mg^{2+} , причем в одну подгруппу входят ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ , в другую — Li^+ , Na^+ и Mg^{2+} [133, 178]. Аналитические свойства ионов рубидия и цезия особенно близки свойствам ионов калия, аммония, а также одновалентного таллия [121, 123].

Известно, что в ходе систематического анализа катионов ввиду отсутствия группового реактива щелочные металлы определяют после отделения катионов всех других аналитических групп. Рубидий и цезий (вместе с калием) можно отделить от остальных щелочных элементов осаждением в виде перхлоратов, гексацианкобальтатов и некоторых других соединений [121, 226]. Литий можно осадить в виде малорастворимых карбоната и особенно фосфата или использовать значительную растворимость некоторых его соединений в ряде органических растворителей [206, 226, 534, 721]. Наибольшую сложность представляет разделение цезия, рубидия и калия, так как важнейшие соединения этих элементов изоморфны, что определяет совместное осаждение этих элементов подавляющим большинством реактивов. Имеется всего несколько неорганических реактивов, которые дают с цезием, рубидием и калием однотипные соединения, настолько различающиеся по своей растворимости, что становится возможным избирательно осажда́ть один из ионов [58, 121, 226, 551—553, 579]. Разделение цезия, рубидия и калия остается одной из трудных задач аналитической химии.

Ионы рубидия и цезия бесцветны и не являются хромофорами. Поэтому цветные реакции, применяемые для обнаружения рубидия и цезия, надо рассматривать как реакции на анионы образующихся в этих реакциях соединений. Окрашенные малорастворимые соли рубидия и цезия также обязаны своей окраской хромоформным элементам, входящим в состав их анионов. Ионы рубидия и цезия не принимают участия в окислительно-восстановительных реакциях и, как уже было указано, не являются комплексообразователями.

В связи с рассмотренной общей аналитической характеристикой рубидия и цезия следует заметить, что химические свойства катионов щелочных элементов в их соединениях определяются главным образом электростатическими взаимодействиями, поэтому в ряду Li—Cs по мере увеличения размера иона наблюдаются характерные изменения некоторых свойств соединений. К ним относят, например, величины отношений радиусов и энергии кристаллических решеток, так что крупные катионы образуют более устойчивые соли с крупными же анионами. При этом чем крупнее катион, тем больше он образует нерастворимых солей [187]. Все это объясняет многообразие реакций осаждения рубидия и цезия органическими соединениями, в частности, соединениями ароматического ряда с их большими молекулами. Связи в соединениях, содержащих катионы тяжелых щелочных металлов, обычно имеют ионный характер. Это наблюдается и у небольшого числа их хелатных комплексов, образуемых с кислородсодержащими лигандами. Однако константы устойчивости этих комплексов почти всегда очень малы, и в аналитических целях их использовать не удастся.

Органические реагенты, несмотря на некоторые их преимущества перед неорганическими, в аналитической химии рубидия и цезия используются пока мало и практически не позволяют селективно определять рубидий или цезий, если они присутствуют вместе с калием.

Глава III

КАЧЕСТВЕННОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Рубидий и особенно цезий образуют ряд малорастворимых комплексных соединений, пригодных для обнаружения их в чистом растворе, и если бы задача идентификации решалась в этих условиях, она была совсем нетрудной. Но соединения рубидия и цезия часто находятся в анализируемых объектах совместно и, что хуже, в присутствии избытка солей калия. Это обстоятельство делает задачу качественного обнаружения рубидия и цезия очень сложной, и иногда решение ее носит неопределенный характер.

Только для совместного обнаружения калия, рубидия и цезия имеется большой выбор реагентов; круг их резко сужается, если надо определять рубидий и цезий на фоне солей калия. Но и в этом случае перед анализом чаще всего приходится отделять рубидий и цезий от многих элементов, основной массы калия, и кипячением со щелочью разрушать соли аммония. Для качественного обнаружения цезия при одновременном присутствии рубидия и калия имеется всего лишь несколько избирательных реакций, так как различие в растворимости однотипных соединений оказывается обычно недостаточным для решения подобной задачи. Совсем нет приемлемых реакций для обнаружения на фоне солей калия и цезия малых количеств рубидия, что понятно из промежуточного положения его среди этих элементов. Не случайно поэтому, что рубидий и цезий были открыты тогда, когда исследователи получили новый метод анализа — спектральный, и уместно вспомнить, что он оказался первым методом их качественного обнаружения. Но не случайно и то, что появившиеся вскоре химические методы обнаружения быстро развивались и затем приобрели большое практическое значение. Их доступность и простота играли в этом процессе главную роль.

Анализ накопившегося обширного литературного материала показывает, что при учете и сопоставлении свойств многих комплексных соединений калия, рубидия и цезия, несмотря на аналогичность их состава, можно все же выбрать (исходя из различия структуры, цветовой гаммы осадков и ряда других факторов) как методы предварительного разделения этих элементов, так и методы обнаружения рубидия и цезия.

Реакции образования галогенометаллатных соединений

Платинохлористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ — реагент, с применения которого начиналась аналитическая химия рублидия и цезия. При добавлении 5—10%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ к растворам их солей образуются желтые осадки $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ [185, 452, 784]. Реагент позволяет обнаружить 0,08 мг Rb или Cs в 5 мл раствора [529]. Такие же осадки дают ионы K^+ , NH_4^+ и Ti^+ , но $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ является более растворимым, поэтому его насыщенный раствор можно использовать для обнаружения Rb^+ и Cs^+ в присутствии K^+ [544]. Ввиду дороговизны соединений платины реакцию обычно проводят как микрокристаллоскопическую. В основе реакции лежит различие в растворимости и в величине кристаллов гексахлороплатинатов. В присутствии Ti^+ сначала выпадает осадок из очень мелких октаэдрических кристаллов (1—2,5 мкм), затем образуются той же формы кристаллы $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ (2—6 мкм) и, наконец, кристаллы $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ (8—20 мкм). Однако этот прием все же не позволяет определить, оба элемента или один из них присутствует в растворе [544].

Разновидностью реакции образования $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ является осаждение цезия в виде сложного иодида с кадмием и платиной [700]. К капле пробы добавляют по одной капле 1%-ного раствора CdI_2 и 0,5%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; раствор приобретает красную окраску и выпадает темно-красный осадок из микроскопических шестигранных кристаллов. Авторы [700] утверждают, что, кроме цезия, ни один щелочной элемент в реакцию не вступает.

Ниже рассмотрены методы обнаружения рублидия и цезия, основанные на реакциях образования комплексных соединений, в которых комплексообразователями являются почти исключительно тяжелые металлы — Sn, Sb, Bi. Некоторые их характеристики приведены в табл. 15.

Хлорид олова(IV), добавленный в виде раствора в HCl, из не слишком разбавленных растворов солей цезия выделяет бесцветные четко образованные кристаллы (30—40 мкм) $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$, которые значительно менее растворимы в HCl, чем $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ [747, 748], хотя высказывалось мнение, что $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ в HCl также очень мало растворим [31, 460, 535—537].

Для микрохимического обнаружения целесообразно после выпаривания пробы растворить остаток в HCl, после чего добавить SnCl_4 . Для обнаружения рублидия цезий должен быть удален [407, 408, 526]. При осаждении $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ добавлением 50%-ного раствора SnCl_4 в концентрированной HCl в присутствии калия следует иметь в виду возможность осаждения последнего в виде KCl [656, 657]. Соли аммония мешают проведению реакции [723, 748].

Бромид олова(IV), добавленный в виде раствора в концентрированной HBr, осаждает из растворов солей рублидия и цезия соединения состава $\text{Me}_2[\text{SnBr}_6]$; реакция на цезий значительно чув-

Реакции образования галогенометаллатных соединений, используемые при обнаружении рубидия и цезия

Соединение	Характер осадка	Чувствительность реакции	Литература
Rb ₂ [SnCl ₆]	Белый осадок	2,8 мг/мл	[656, 657]
Cs ₂ [SnCl ₆]	Бесцветные октаэдрические кристаллы	0,0016 мг 0,36 мг/мл	[747, 748] [656, 657]
Rb ₂ [SnBr ₆]	Желтовато-белые кристаллы	70 мг/мл	[656, 657]
Cs ₂ [SnBr ₆]	То же	0,22 мг/мл	[656, 657]
Rb ₂ [SnJ ₆]	Черные кристаллы	—	[392]
Cs ₂ [SnJ ₆]	Черные кристаллы в виде кубиков	—	[392]
Rb ₃ [Sb ₂ Cl ₉]	Белый кристаллический осадок	154 мг/мл	[656, 657]
Cs ₃ [Sb ₂ Cl ₉]	То же	2 мг/мл	[656, 657]
Rb ₃ [Sb ₂ J ₉]	Ярко-красные гексагональные кристаллы	1,5 мкг (1 : 2000)	[185, 699]
Cs ₃ [Sb ₂ J ₉]	То же	0,03 мкг (1 : 100 000)	[185, 699]
Cs ₃ [Bi ₂ J ₉]	Ярко-красные кристаллы в виде гексагональных пластинок	0,6 мкг (1 : 50 000)	[130, 185]
Cs[Ag ₂ J ₃]	Желтые тонкие игольчатые кристаллы	(1 : 1 000 000)	[185, 544]

ствительней, чем на рубидий. Рекомендуется применять раствор 20 г SnBr₄ в 100 мл HBr (пл. 1,38 г/см³); с этим реагентом насыщенный раствор KCl не дает положительной реакции [656, 657].

Иодид олова(IV), добавленный в виде раствора в HJ, образует с солями рубидия и цезия характерные осадки Me₂[SnJ₆] [392].

Ионы Na⁺, K⁺ и NH₄⁺ не реагируют с раствором SnJ₄ в HJ. Проверка реакции [529] не выявила каких-либо ее преимуществ по сравнению с реакциями образования Me₂[SnCl₆] и Me₂[SnBr₆].

Для обнаружения цезия рекомендуется применять раствор SnCl₄, содержащий избыток KJ [392, 878]. Реакция приводит к образованию черного осадка Cs[SnJ₅], нерастворимого в насыщенном растворе KJ и этаноле (водой соединение разлагается).

По Тананаеву [878], на фильтровальную бумагу наносят по капле растворов KJ, SnCl₄ и пробы; после этого в центр пятна добавляют немного раствора KJ — в присутствии цезия пятно чернеет. Рубидий, по-видимому, не мешает, но если в пробе есть таллий, его лучше удалить в виде иодида [878].

Хлорид сурьмы(III), добавленный в виде раствора в концентрированной HCl, осаждает из не слишком разбавленных растворов

солей цезия осадок [535—537], умеренно растворимый в разбавленной HCl [689], но не растворимый в ледяной уксусной кислоте [750]. Состав осадка отвечает формуле $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ [689] или $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$. Рубидий и калий обычно не дают осадка [535—537, 689], но из концентрированных растворов рубидий осаждаются, хотя растворимость его соединения значительно больше, чем $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$. Рекомендуется применять 20%-ный раствор SbCl_3 в концентрированной HCl [656, 657]. Соосаждение рубидия можно исключить прибавлением FeCl_3 , NaJ или NaCl [658, 750].

К применению в качестве осадителя BiCl_3 [535—537] вместо SbCl_3 следует отнестись отрицательно, так как концентрация H^+ -ионов, необходимая для предотвращения гидролиза BiCl_3 , способствует значительному повышению растворимости соединения $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$ [656, 657].

Иодид сурьмы(III), добавленный в виде раствора в HJ, образует с солями рубидия и цезия комплексные иодиды $\text{Me}_3[\text{Sb}_2\text{J}_9]$, внешне напоминающие кристаллы $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$; чувствительность реакции выше, чем в случае образования $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ [130, 185].

Тетраиодовисмутат калия KBiJ_4 с растворами солей цезия образует осадок комплексной соли, для которой предлагались различные формулы: $\text{Cs}[\text{BiJ}_4]$, $\text{Cs}_2[\text{BiJ}_5]$ [878] и $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ [781, 879]. Правильной является последняя формула [498, 552], впервые указанная Уэллсом и Футом [781].

Реакция с $\text{K}[\text{BiJ}_4]$ одна из наиболее избирательных на цезий [130, 185, 378, 529] и может выполняться в различных вариантах. Если каплю раствора $\text{K}[\text{BiJ}_4]$ добавить к капле анализируемого раствора, выпаренной на предметном стекле, сразу образуются ярко-красные с оранжевым оттенком кристаллы $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ [781, 873а, 879]; они не растворяются в концентрированной CH_3COOH , мало растворяются в этаноле и эфире и разлагаются водой, особенно при нагревании [185, 879]. При добавлении капли реактива к капле анализируемого раствора на фильтровальной бумаге появляется оранжево-красное пятно [185].

Ионы Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ и NH_4^+ в аналогичных условиях не дают положительной реакции. В присутствии 400-кратного количества калия, других щелочных металлов и магния чувствительность реакции понижается, но цезий все еще можно обнаружить. Таллий(I) мешает; он образует коричневый осадок $\text{Tl}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$, а потому предварительно должен быть удален [130].

Реакцию с $\text{K}[\text{BiJ}_4]$ предложено [171] использовать для обнаружения малых количеств цезия, предварительно адсорбированных несколькими зернами катионита из нескольких капель анализируемого раствора. Катионит вносят затем в каплю раствора $\text{K}[\text{BiJ}_4]$, в присутствии цезия он окрашивается в красный цвет. Все процедуры проводятся на часовом стекле. Открываемый минимум 1,2 мг Cs (предельное разбавление 1 : 50 000). Большие количества натрия и калия повышают открываемый минимум до 100 мг.

Для приготовления реактива к насыщенному раствору 5 г KJ добавляют 1 г Bi_2O_3 и нагревают до кипения; затем постепенно добавляют 25 мл ледяной уксусной кислоты. Осадок растворяется с образованием светло-оранжевого раствора $\text{K}[\text{BiJ}_4]$. Вместо раствора KJ можно применять HJ [185, 878, 879]. Возможно иное приготовление осадителя [529].

Нитрат серебра и иодид натрия образуют с солями цезия соединения $\text{Cs}[\text{Ag}_2\text{J}_3]$. Для проведения реакции небольшое количество испытуемого раствора смешивают с каплей реактива, содержащего 5 г AgNO_3 и 20 г NaJ в 20 мл воды, и добавляют несколько капель 96%-ного этанола [544]. Реакция очень чувствительна (предельное разбавление 1 : 1 000 000); сведения о мешающих элементах противоречивы. Указывают [391], что реактив является специфичным на цезий и им можно открыть 1% Cs в твердом RbCl; ни один из других щелочных элементов не вступает в реакцию. Но отмечается также [185], что в присутствии натрия и калия чувствительность реакции уменьшается, а рубидий мешает обнаружению цезия.

Ацетат свинца и иодид калия выделяют из растворов солей цезия желто-зеленые кристаллы $\text{Cs}[\text{PbJ}_3]$. Реакция аналогична предыдущей. Реактив готовят растворением $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в избытке KJ [185].

Рубидий и цезий обладают интересной способностью входить в состав сложных комплексных соединений — тройных галогенидов, образуемых благородными металлами. Начало их применения в аналитической химии положено работами Уэллса [780], Эмиха [494] и Байера [406]. Ниже кратко рассмотрены методы, использующие реакции образования этих соединений (см. также табл. 16).

Хлориды золота(III) и серебра, добавленные в виде раствора в концентрированной HCl, образуют с ионами Rb^+ и Cs^+ характерные осадки соединений $\text{Rb}_6\text{Ag}_2\text{Au}_3\text{Cl}_{17}$ и $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$, которые могут служить для микрокристаллоскопического обнаружения рубидия и цезия [406, 494].

Кристаллы $\text{Rb}_6\text{Ag}_2\text{Au}_3\text{Cl}_{17}$ устойчивы на воздухе и по отношению к CH_3COOH , но разлагаются водой с выделением хлопьевидного осадка AgCl. Обнаружить рубидий и цезий в их смеси нетрудно, исходя из цвета и характера кристаллов. Капельной реакцией можно обнаружить цезий при соотношении $\text{Cs} : \text{Rb} = 1 : 100$ и рубидий — при $\text{Rb} : \text{Cs} = 1 : 10$. По другим данным [529], оба элемента обнаруживаются до соотношения в смеси 1 : 10; описаны подробности проведения реакции и приготовление реактива. Натрий и калий не мешают (0,1 мг Cs можно идентифицировать в присутствии 100-кратного количества натрия и 50-кратного количества калия), но ион аммония необходимо предварительно удалить. Снижают чувствительность реакции ртуть и висмут [406].

В работе [771] отмечается, что однократным осаждением из раствора смеси RbCl и CsCl с помощью AuCl_3 и AlCl можно полу-

**Реакции образования тройных галогенидов благородных металлов,
используемые при обнаружении рубидия и цезия**

Соединение	Характер осадка	Чувствительность реакции, мкг	Литература
$Rb_6Ag_2Au_3Cl_{17}$	Кроваво-красные кристаллы в виде табличек и призм	0,1 0,1 мкг/мл	[405] [406]
$Cs_2AgAuCl_6$	Непрозрачные черные кристаллы в виде шестиконечных звезд и кубов	0,1 0,1 мкг/мл	[405] [406]
$CsZnAuCl_6$	Кроваво-красные призматические кристаллы	0,1	[627]
$3RbJ \cdot 2AgJ \cdot 3AuJ \cdot AuJ_3$, $4RbJ \cdot AgJ \cdot 3AuJ \cdot AuJ_3$	Черные шестигранные кристаллы	0,01	[33]
$3CsJ \cdot 2AgJ \cdot 3AuJ \cdot AuJ_3$, $4CsJ \cdot AgJ \cdot 3AuJ \cdot AuJ_3$	Агрегаты черных кристаллов в форме звезд	<0,01	[33]
$Rb_2AuPdCl_7$	Черные кристаллы в виде восьмигранников	0,15	[130]
$Cs_2AuPdCl_7$	Коричнево-черные мелкие кристаллы	0,03	[130, 319]
$Cs_2Au_2PtBr_{12}$	Черный осадок	0,25	[29]

чить соединение цезия, спектрально чистое по рубидию, однако это воспринимается только как преувеличение.

Реактивом для выполнения реакции может служить раствор, 0,5%-ный по Au^{3+} и 0,1%-ный по Ag^+ [405].

Понятно, что реакцию можно применить и для обнаружения золота и серебра. Чувствительность микрохимического обнаружения Rb, Cs, Ag и Au одинакова и составляет 0,1 мкг [405].

Хлориды золота(III) и цинка [627] образуют только с цезием нерастворимое соединение с четко обозначенной структурой кристаллов и вероятным составом $CsZnAuCl_6$ [627]. Осадок образуется при действии на каплю пробы насыщенного раствора $ZnCl_2$ и 10%-ного раствора $AuCl_3$.

Если $ZnCl_2$ заменить солью меди, то образуется осадок изоморфного соединения светло-коричневого цвета [627].

Бромиды золота(III) и серебра, добавленные в виде раствора в HBr , образуют с ионами Rb^+ и Cs^+ соединения $Rb_6Ag_2Au_3Br_{17}$ и $Cs_2AgAuBr_6$, кристаллы которых по форме аналогичны соответствующим тройным хлоридам [752], но цвет их темнее [529]. Соединения мало изменяются под действием H_2SO_4 и CH_3COOH и рекомендуются [185, 752] для микрокристаллоскопического обнаружения Rb^+ и Cs^+ ; чувствительность реакции для чистого рас-

творя соли рубидия 0,05 мкг; цезий может быть обнаружен при соотношении с рубидием, равном 1 : 100.

В качестве раствора реактива используют раствор, содержащий 4,5% AuBr_3 и 0,8% AgBr в 40%-ной HBr .

Тройные бромиды изучены мало; особого преимущества перед тройными хлоридами не имеют. Бурксер [27] сообщил о получении тройных бромидов с общей формулой $\text{Rb}_2\text{Me}^{\text{II}}\text{Br}_4 \cdot \text{RbAuBr}_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Hg}$) и более богатых рубидием соединений типа $\text{Rb}_3\text{Me}^{\text{III}}\text{Br}_6 \cdot 2\text{RbAuBr}_4$ ($\text{Me}^{\text{III}} - \text{Sb}$ или Bi).

Иодиды золота и серебра, добавленные в виде раствора в HJ , образуют с солями рубидия (цезия) соединения состава $4\text{MeJ} \cdot \text{AgJ} \cdot 3\text{AuJ} \cdot \text{AuJ}_3$, когда определяемые элементы в избытке, и состава $3\text{MeJ} \cdot 2\text{AgJ} \cdot 3\text{AuJ} \cdot \text{AuJ}_3$, когда применяется избыток реактива. В работах [27, 33] установлено, что с увеличением числа атомов рубидия или цезия в соединениях уменьшается число атомов серебра, содержание Au^{3+} и J^- остается неизменным. Соединения разлагаются водой, спиртами и эфиром.

Для проведения микрохимической реакции к раствору соли рубидия (цезия) в концентрированной HJ добавляют равные объемы 14%-ного раствора AgJ и 4,5%-ного раствора Au в HJ . Золотую стружку растворяют в концентрированной HJ , содержащей иод и немного эфира, для чего реагирующие массы выдерживают в соприкосновении в течение недели; иодид серебра осаждают и растворяют в HJ непосредственно перед употреблением [33, 784]. Реакция позволяет обнаружить Rb^+ и Cs^+ в присутствии ионов K^+ и NH_4^+ . При содержании $\text{Rb} > 0,5$ мкг 100-кратное количество калия не мешает, при содержании $< 0,03$ мкг Rb допустимо соотношение $\text{Rb} : \text{K} = 1 : 30$.

Авторы [33] указывали, что реакция образования тройных иодидов более чувствительна, чем реакция образования тройных хлоридов или бромидов, однако надо иметь в виду, что мелкие кристаллы соединений трудно обнаруживаются из-за выделения сопутствующих солей калия [529].

Мы не склонны разделять мнение [185, 771] о том, что комплексные галогениды серебра и золота могут быть использованы для количественного определения Rb^+ и Cs^+ , но можно пожалеть, что исследования этих интересных соединений, по-видимому, прекратились.

Хлориды золота(III) и палладия(II), добавленные в виде 1%-ного эквимольного, а в случае очень малых количеств рубидия и цезия — 10%-ного раствора, образуют соединения $\text{Me}_2\text{AuPdCl}_7$, легко растворимые в KOH в противоположность $\text{Ti}_2\text{AuPdCl}_7$. Они несколько растворимы в горячей воде; более растворимы соли аммония (коричневого цвета) и особенно калия (желтого цвета). Описав реакцию образования $\text{Me}_2\text{AuPdCl}_7$, Тананаев [878] предложил ее для обнаружения Rb^+ и Cs^+ капельным методом, считая, что рубидий можно открыть в присутствии большого избытка калия, если примесь цезия невелика. Он же

[321] использовал реакцию в микрокристаллоскопическом анализе для обнаружения рубидия, что наиболее целесообразно. Позднее [130] было показано, что для этой цели необходимо удалить Cs^+ и Ti^+ в виде комплексных иодидов с висмутом, после чего рубидий образует черное нерастворимое соединение, легко выявляемое под микроскопом (следует применять 10%-ный раствор реактива). Другие щелочные металлы не вступают в реакцию, хотя имеется указание, что калий влияет более сильно, чем в случае образования тройных галогенидов золота и серебра; соли аммония мешают [529].

Приготовление реактива описано в работах [185, 529].

Бромиды золота(III) и платины(IV) в виде раствора в HBr являются чувствительным реактивом для обнаружения цезия в присутствии других щелочных металлов. К капле испытуемого раствора на фильтровальной бумаге добавляют каплю реактива, содержащего 8,6% AuBr_3 и 3,6% PtBr_4 ; почернение пятна указывает на присутствие цезия, образующего соединение $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{PtBr}_{12}$ [29]. Ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ не мешают, Rb^+ дает при высокой концентрации аналогичную реакцию, хотя можно обнаружить цезий в 1%-ном растворе смеси RbCl и CsCl , если содержание его в смеси составляет 3% и более.

Реакция успешно применялась для контроля в производстве солей рубидия и цезия и в количественной капельной колориметрии [27, 30].

Реакции образования нитрометаллатных соединений

Среди нитрометаллатных соединений щелочных металлов в аналитической химии наиболее известны гексанитрокобальтаты и гексанитровисмутаты. Значительный интерес для микрокристаллоскопического обнаружения рубидия и цезия могут представить также соединения, в которых комплексообразователем является редкоземельный элемент. Некоторые характеристики реакций образования нитрометаллатных соединений, используемых для обнаружения рубидия и цезия, приведены в табл. 17.

Гексанитрокобальтат натрия в виде концентрированного раствора осаждает из растворов солей рубидия и цезия малорастворимые осадки гексанитрокобальтатов. Мешают обнаружению ионы K^+ , NH_4^+ , Ti^+ , окислители, щелочи и иодиды [121, 629].

Тот же реагент в присутствии AgNO_3 осаждает из нейтрального раствора солей рубидия или цезия желтый кристаллический осадок $\text{Me}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ [621]. Осаждение происходит при добавлении 0,5 мл 25%-ного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и 0,1 мл 5%-ного раствора AgNO_3 к 5 мл пробы; чувствительность реакции в объеме 5 мл составляет 5 мкг $\text{Rb}(\text{Cs})$ [529]. Мешают соли калия и аммония. Должны отсутствовать анионы, осаждаемые AgNO_3 [22, 124, 327, 621]. Для обнаружения Rb^+ и Cs^+ могут быть использованы реакции образования малорастворимых гексанитрокобальтатов, содержащих

**Реакции образования нитрометаллатных соединений, используемые
при обнаружении рубидия и цезия**

Соединение	Характер осадка	Чувствительность реакции	Литература
$\text{Rb}_x\text{Na}_{3-x}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Желтые мелкие кристаллы	34 мкг/мл	[656, 657]
$\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	То же	40 мкг/мл	[656, 657]
$\text{Rb}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Оранжево-желтые кристаллы	2 мкг/мл	[696]
$\text{Cs}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$	То же	0,2 мкг/мл	[696]
$\text{Cs}_3[\text{Pr}(\text{NO}_2)_6]$	Бледно-зеленые октаэдрические кристаллы	0,04 мкг	[710]
$\text{Cs}_2\text{Ag}[\text{Ce}(\text{NO}_2)_6]$	Желтые кристаллы	~0,02 мкг (1 : 50 000)	[690]

во внешней сфере наряду с рубидием (цезием) также Na^+ [466], Sr^{2+} , Ba^{2+} или Pb^{2+} [629]. Но эти реакции не получили применения [629, 784].

Относительно приготовления раствора реагента имеется много рекомендаций [614, 622, 684]; рецептура рассмотрена Коренманом [121]. Обязательным для проведения микрокристаллоскопических или капельных реакций является применение свежего реактива (2—3-дневной давности), так как он малоустойчив [121].

Гексанитровисмутат натрия образует с солями рубидия и цезия соединения $\text{Rb}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$, малорастворимые в воде, устойчивые к разбавленным кислотам и нагреванию до 100°C [396]. Свежеприготовленный раствор реактива (4 мл) прибавляют к пробе (1 мл) 1—2%-ного раствора MeNO_3 или Me_2SO_4 . Ионы K^+ , NH_4^+ , Tl^+ не мешают, мешают соли тяжелых металлов; ионы Cl^- вызывают осаждение BiOCl [396]. Указывается, что 1 мг Rb может быть открыт наряду с 500 мг K [178].

Для приготовления раствора реактива 50 г NaNO_3 растворяют в 100 мл воды, постепенно добавляют концентрированный раствор 20 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, образовавшийся раствор оранжевого цвета отфильтровывают от осадка. Реактив можно хранить в герметичной склянке; для предотвращения гидролиза к раствору добавляют небольшое количество HNO_3 [185].

Вместо $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ в качестве осадителя можно применять $\text{Na}_2\text{Ag}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$, образующий с солями рубидия и цезия незначительно растворимые соединения $\text{Me}_2\text{Ag}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ — желтые кристаллы в виде прямоугольных пластинок [694]. Данный реагент позволяет обнаружить $2 \cdot 10^{-3}\%$ Rb, в почти насыщенном растворе соли калия [579].

Нитрат празеодима и нитрит натрия образуют с солями цезия соединения $\text{Cs}_3[\text{Pr}(\text{NO}_2)_6]$ при прибавлении к капле пробы капли реактива, содержащего 3% $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и 10% NaNO_2 . Вместо $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ можно применять соли других редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Sm, Eu) [710]. Рубидий не мешает обнаружению цезия [710]. Проверка реакции показала [529], что при высокой концентрации рубидия он также образует комплексное соединение, однако высокая чувствительность обнаружения цезия сохраняет интерес к этой реакции.

Нитраты церия и серебра и нитрит натрия предложены [690] в качестве реактива для проведения микрокристаллоскопической реакции обнаружения цезия. При прибавлении к капле пробы раствора реактива, содержащего 3 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 г NaNO_2 и 0,3 г AgNO_3 в 100 мл воды, образуется осадок смешанного гексанитроцерата цезия и серебра $\text{Cs}_2\text{Ag}[\text{Ce}(\text{NO}_2)_6]$. Соли калия и аммония не мешают.

Реакции образования различных смешанных нитрометаллатных соединений, в которых комплексообразователями являются Cu, Ni или Fe(II), например $\text{Rb}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ [418], в большинстве своем не имеют видимых преимуществ и не получили применения. Из них можно только отметить микрокристаллоскопическую реакцию обнаружения Rb^+ и Cs^+ в виде гексанитрокупратов $\text{Me}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, кристаллизующихся в виде острогранных черно-коричневых кубиков. Реактив — водный раствор NaNO_2 и ацетатов меди и свинца. Открываемый минимум — 0,01 мг Rb или Cs в 5 мл раствора [529]. Мешают ионы K^+ , NH_4^+ и Ti^+ .

Реакции образования смешанных цианометаллатных соединений

Реакции образования смешанных гексацианоферратов, по-видимому, являются одними из наиболее чувствительных для обнаружения Rb^+ и Cs^+ (табл. 18). На исключительно низкую растворимость этих соединений в воде впервые указал Мурман [660].

Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в растворах солей рубидия и цезия при добавлении MgCl_2 или CaCl_2 образует малорастворимые белые осадки соединений $\text{Rb}_{12}\text{Mg}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [314], $\text{Cs}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [604] и соответственно $\text{Me}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [315]. Предельная концентрация для обнаружения цезия в виде $\text{Cs}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равна 1 : 50 000 (в присутствии этанола — 1 : 100 000), а для реакции осаждения $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — 1 : 250 000 [185, 660]. Осадки смешанных соединений образуют также ионы K^+ , NH_4^+ , Ti^+ [480, 690, 792].

Менее чувствительны реакции образования смешанных гексацианоферратов рубидия и цезия со стронцием и барием [185].

Гексацианоферрат(II) магния $\text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в виде водно-

Реакции образования цианометаллатных соединений, используемых при обнаружении рубидия и цезия

Соединение	Характер осадка	Чувствительность реакции	Литература
$\text{Cs}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый осадок	1 : 50 000	[185, 660]
$\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	То же	1 : 250 000	[185, 660]
$\text{Rb}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	»	0,01 мг/мл 0,85 мг (1 : 1000)	[317] [116]
$\text{Cs}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	»	0,01 мг (1 : 100 000)	[116]
$\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Оранжево-красный осадок	0,6 мкг (1 : 5000)	[130, 185]

спиртового (1 : 1) раствора является, вероятно, самым чувствительным реагентом среди других, образующих смешанные соединения типа $\text{Me}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он полностью осаждает на холоду цезий, таллий(I) и значительную часть рубидия [523].

Гексацианоферрат(II) кальция $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ открывает возможность для разделения ионов щелочных металлов, таллия(I) и аммония, так как наименее растворимые $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ti}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ осаждаются непосредственно из водного раствора, а аналогичные соли рубидия, калия и аммония — из спиртовой среды; соединения лития и натрия не осаждаются [479, 480, 523]. Чувствительность реакции равна 0,01 мг Cs/мл [317]. Замена $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на $\text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ приводит к дальнейшему разделению пар элементов [524].

Спиртовой раствор осадителя получают растворением 7 г $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 3 г CaCl_2 в 95 мл воды и последующим добавлением 80 мл этанола [480, 521].

Гексацианоферрат(II) кадмия $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, добавленный в виде 0,3%-ного раствора в 5%-ной HCl , образует с солями рубидия и цезия белый осадок $\text{Me}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Обнаружению цезия не мешают 40-кратные количества рубидия и 100-кратные — калия. Мешают соли тяжелых металлов и аммония [116].

Лучшим реагентом, как показал Козлов [114], является 10%-ный раствор NaJ , насыщенный $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, растворимость последнего повышается за счет комплексообразования ионов кадмия и иода (растворимость $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в воде при 25° С равна $3 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-6}$ моль/л [317]). Для выполнения реакции к 3—5 каплям реактива прибавляют каплю исследуемого раствора; выпадает белый шелковистый кристаллический осадок $\text{Me}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Чувствительность реакции для Rb^+ и Cs^+ составляет 0,05 и 0,02 мг соответственно в объеме 5 мл раствора [317]. С ионами K^+ и NH_4^+

реакция положительная, но чувствительность ее меньше. Описано приготовление осадителя [114].

Гексацианоферрат(II) лития $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в разбавленном спиртовом растворе предложен [478] в качестве реактива на группу щелочных металлов. Однако его можно сделать специфическим для любого металла этой группы, если тщательно контролировать концентрацию спирта в осаждающем растворе. Под микроскопом соединения различных щелочных металлов при благоприятных условиях могут различаться по кристаллической структуре [784].

Растворимость гексацианоферратов в водно-спиртовых смесях по мере увеличения содержания в них спирта уменьшается в ряду [317]: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+(\text{NH}_4^+) > \text{Cs}^+(\text{Tl}^+)$. Это означает, что любой гексацианоферрат может применяться как осадитель для нижестоящего элемента ряда, что имеет не меньшее практическое значение, чем изменение концентрации спирта [784]. По-видимому, представляется возможность заметно обогащать осаждаемые фракции каким-либо одним элементом [317].

В литературе описаны методы обнаружения рубидия и цезия, основанные на реакциях цветового контраста; в них также используются смешанные гексацианоферраты переходных металлов [520, 523]. Однако они мало пригодны для анализа смесей катионов [317] не только потому, что эти реакции дают также ионы K^+ , NH_4^+ и Tl^+ , но и в силу нивелировки цветовых оттенков, делающей идентификацию рубидия и цезия невозможной.

Недостатки, свойственные малорастворимым гексацианоферратам (плохая фильтруемость, склонность к образованию коллоидных растворов, частичное разложение в процессе обезвоживания при $180\text{--}200^\circ\text{C}$), препятствуют их применению для гравиметрического определения элементов [317]. Применительно к гравиметрическому определению рубидия и цезия осаждение гексацианоферратов не описано.

Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии ацетата свинца образует с цезием соединение состава $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для проведения реакции каплю пробы выпаривают досуха и остаток обрабатывают раствором, содержащим $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Rb^+ (последний до 10-кратного количества) не мешают; препятствуют проведению реакции ионы Cl^- и SO_4^{2-} в виде больших количеств солей перечисленных катионов [130, 185].

Реакции образования гетерополисоединений

В практике качественного анализа реакции образования гетерополисоединений (ГПС) для обнаружения Rb^+ и Cs^+ занимают заметное место. Мозер и Ритчел [657], обследовавшие большое число известных в то время и ныне применяемых реакций, отмечали, что, хотя и не существует вполне специфичного реагента

на рубидий и цезий, все же наиболее надежна для их идентификации в присутствии калия кремнемолибденовая кислота. Они же считали, что наиболее чувствительной является реакция с фосфоровольфрамовой кислотой, а затем уже с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Другие исследователи [570, 709] к числу наиболее чувствительных реагентов относили не только фосфоровольфрамовую, но и фосформолибденовую кислоту и утверждали, что они превосходят $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Действительно, фосформолибдаты рубидия и цезия среди всех других неорганических соединений, использующихся для обнаружения этих элементов, являются наименее растворимыми. Однако при этом надо иметь в виду, что существует большое число сходно реагирующих элементов. В табл. 19 приведены основные характеристики реакций образования гетерополисоединений, используемых для обнаружения рубидия и цезия.

Кремнемолибденовая кислота и ее соли являются испытанными реагентами для обнаружения Rb^+ и Cs^+ в присутствии калия.

Кремнемолибдат натрия образует кристаллические осадки гетерополисоединений рубидия и цезия, нерастворимые в холодной HNO_3 . Соли аммония мешают [390, 666]. Раствор осадителя готовят на основе реакции между Na_2SiO_3 и H_2MoO_4 [390, 666].

Насыщенный раствор кремнемолибдата аммония образует осадки соединений состава $2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; соединения рубидия образуют более крупные додекаэдрические кристаллы [407, 408]. Это хорошая микрохимическая реакция.

Таблица 19

Реакции образования гетерополисоединений, используемых при обнаружении рубидия и цезия

Соединение	Характер осадка	Чувствительность реакции	Литература
$\text{Rb}_3\text{H}[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Желтые кристаллы	0,7 мкг 5 мг/мл	[407, 408] [656, 657]
$\text{Cs}_3\text{H}[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	То же	0,25 мкг 0,16 мг/мл	[407, 408] [656, 657]
$\text{Rb}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Белый мелкокристаллический осадок	—	[518, 663]
$\text{Cs}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	То же	—	[518, 663]
$\text{Rb}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Желтый кристаллический осадок	1 : 100 000	[570, 666]
$\text{Cs}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	То же	1 : 50 000	[570, 666]
$\text{Rb}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Белый мелкокристаллический осадок	3,4 мкг/мл	[522, 656, 657]
$\text{Cs}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	То же	5 мкг/мл	[522, 656, 657]

Для приготовления реактива к насыщенному раствору $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в разбавленной HNO_3 добавляют равный объем раствора Na_2SiO_3 в той же кислоте и нагревают до кипения. Выделившиеся кристаллы кремнемолибдата аммония перекристаллизовывают из горячей воды [185].

Реакция обнаружения рубидия и цезия кремнемолибденовой кислотой разработана для применения в полевых условиях и рекомендована для открытия цезия в лепидолитах [173].

Кремневольфрамвая кислота в водном растворе солей рубидия и цезия образует осадки малорастворимых соединений состава $\text{Me}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [518, 535—537]. Несмотря на то, что реакция с $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ была предметом многих исследований [178, 518, 529, 535—537, 663], нет четких данных о ее чувствительности. Из 5 мл раствора (6N HCl) добавлением 0,2 мл 5—6%-ного водного раствора $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ удается по помутнению обнаружить 1 мг Cs, в то время как 5 мг Rb и 100 мг K не дают положительной реакции. В 5 мл разбавленного раствора HCl при добавлении 2 мл раствора реактива и охлаждении льдом по помутнению можно еще обнаружить 0,5 мг Cs, в то время как 8 мг Rb уже не определяются [529]. Калий, натрий и литий в больших концентрациях не дают положительной реакции [178].

Фосфоромолибденовая кислота с ионами Rb^+ и Cs^+ быстро образует характерные осадки малорастворимых $\text{Me}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Осадки образуются также с ионами K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Ti^+ , Pb^{2+} [570, 666].

Вместо $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, так называемой «12-фосфоромолибденовой» кислоты, предложена [663] для обнаружения Rb^+ и Cs^+ в реакциях осаждения лютеофосфоромолибденовая («9-фосфоромолибденовая») кислота, как будто не дающая осадка с солями калия. Однако позднее было показано [529], что калий также осаждается при высокой концентрации его или реагента; в лучшем случае удается открыть 0,2 мг Cs или Rb в присутствии 20—25 мг K в 5 мл раствора.

Обе фосфоромолибденовые кислоты качественно очень сходны, и от применения особо приготовляемой лютео-кислоты можно отказаться.

Фосфоровольфрамвая кислота, добавленная в виде 10%-ного раствора, образует с солями рубидия и цезия (калия и аммония) соединения $\text{Me}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, растворимые в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но не в HNO_3 [522, 656, 657]. Открываемый минимум и чувствительность реакции находятся в большой зависимости от концентрации реактива [529].

В виде малорастворимых ГПС рубидий и цезий можно обнаружить наряду с калием с помощью германовольфрамвой кислоты [429, 663], но реакция менее чувствительна, чем с кремневольфрамвой кислотой. Аммонийная соль малорастворима. Нам кажется, что эта реакция не представляет интереса.

Реакции образования других неорганических соединений

Сульфат циркония, добавленный в виде концентрированного раствора к растворам Rb_2SO_4 или Cs_2SO_4 , осаждает белый кристаллический осадок соединений состава $\text{Me}_2\text{O} \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ [697], легко растворимых в кислотах. Им приписывается также формула $\text{Rb}_2\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [800]. Указание на то, что сульфат циркония осаждает только ионы калия [685], таким образом, не подтвердилось. Ионы Li^+ , Na^+ и NH_4^+ не мешают [121];

Алюмоквасцы аммония $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, добавленные в виде насыщенного раствора, образуют с солями рубидия и цезия соответствующие малорастворимые квасцы. Заметный осадок образуется при содержании в 1 мл раствора хлоридов 0,2 мг Rb или 0,05 мг Cs [428]. Мешает только калий.

Сульфат висмута в растворе 2—4 N H_2SO_4 рекомендован [130] в капельном анализе для обнаружения Rb^+ и Cs^+ в виде кристаллов $\text{Me}_3[\text{Bi}(\text{SO}_4)_3]$. Чувствительность обнаружения Cs^+ и Rb^+ одинакова — 0,2 мкг (1 : 15 000) [185].

Мешают ионы NH_4^+ , Pb^{2+} , щелочноземельных металлов и калия (можно обнаружить 3 мкг Rb или Cs в присутствии не более 90 мкг K [130]). Соли натрия реагируют аналогично, но образуют отличающиеся по форме кристаллы [121].

Тиовисмутат натрия с солями рубидия и цезия образует желто-зеленые игольчатые кристаллы моноклинной сингонии соединений состава $\text{Me}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, растворимость которых в воде уменьшается в присутствии этанола [569]. Реакция применима в микрокристаллоскопии. Ионы аммония не мешают; K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} дают положительную реакцию [121, 569].

Реактив готовят растворением $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в малом количестве HCl разбавлением водой и растворением выпавшего при этом белого объемистого осадка в избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. К полученному раствору желтого цвета добавляют этанол до образования легкой мути, которую растворяют добавлением небольшого количества воды [185, 569].

Тетрафтороборная кислота, добавленная в виде 2 N раствора, образует с солями рубидия и цезия белый кристаллический осадок $\text{Me}[\text{BF}_4]$. Открываемый минимум — 0,65 мкг Rb и 2,5 мкг Cs [357, 784]. Поведение Na^+ не описано, но Li^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} осадков не образуют; мешают ионы K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} [121, 357, 784].

Реактив готовят смешиванием 1 экв. H_3BO_3 с 4 экв. H_2F_2 в виде 40%-ного раствора [185, 784].

Тетратиоцианатовисмутовая кислота и ее натриевая соль предложены [467] для обнаружения Cs^+ в виде $\text{Cs}[\text{Bi}(\text{SCN})_4]$, желтые кристаллы которого образуются при прибавлении к 1 мл пробы 1,5 мл раствора осадителя. Открываемый минимум — 5 мкг Cs/мл. Мешают катионы, образующие осадки с SCN^- -ионами,

и ионы Cl^- , вызывающие осаждение BiOCl ; допустимое содержание Rb^+ составляет ~ 400 мг/мл.

Для приготовления раствора реагента к 45 мл 15%-ной HSCN прибавляют 10 г $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и смесь перемешивают в течение 2 час. Избыток $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ отфильтровывают и на каждые 100 мл фильтрата добавляют по 3 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (частичная нейтрализация необходима для предупреждения выпадения кристаллов $\text{Bi}(\text{SCN})_3$) [467].

Гексатиоцианатовисмутат натрия $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ в виде насыщенного раствора в 10%-ной CH_3COOH рекомендован для обнаружения Rb^+ и Cs^+ [467]. К капле анализируемого раствора на стекле прибавляют каплю раствора реагента и хорошо перемешивают. В присутствии Cs^+ (≥ 2 мг/мл) или Rb^+ (10 мг/мл) образуются красные кристаллы $\text{Me}_2\text{Na}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$. Чтобы отличить Cs^+ от Rb^+ , осадок растворяют в 0,25 N HNO_3 до получения насыщенного раствора, из него в присутствии цезия через некоторое время выпадают желтые кристаллы $\text{Cs}[\text{Bi}(\text{SCN})_4]$, а рубидий остается в растворе.

Цинкуранилацетат, применяемый почти исключительно для обнаружения и определения Li^+ и Na^+ , можно использовать для обнаружения Rb^+ и Cs^+ [445]. Соединение натрия образует изотропные тетраэдрические кристаллы, соединения рубидия и цезия кристаллизуются в виде желтых тетрагональных призм $\text{MeZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Реакция микрокристаллоскопическая. Мешают ионы K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ti^+ .

Уранилнитрат и хромат натрия в виде 5%-ных растворов выделяют из растворов солей рубидия и цезия (также калия) желтые кристаллические осадки соединений $\text{Me}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [520, 521, 788, 792], растворимые в избытке $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и кислотах. Реакция чувствительная. Растворимость соединений в воде уменьшается в ряду от калия к цезию [784].

Гидроортофосфат натрия и растворимая соль никеля при добавлении к исследуемой пробе образуют с $\text{Rb}^+(\text{Cs}^+)$ двойной фосфат никеля и рубидия (цезия) [54]. Соли калия и аммония реагируют аналогично, но наибольшей чувствительностью обладает реакция образования двойной соли цезия.

Хлорная кислота и перхлорат натрия при действии на растворы солей рубидия и цезия образуют характерный белый мелкокристаллический осадок MeClO_4 [22, 475, 614, 656, 657]; предпочтительнее применение HClO_4 [656, 657]. Заметная растворимость MeClO_4 в воде (при комнатной температуре для RbClO_4 $\text{PP} = 2,5 \cdot 10^{-3}$, для CsClO_4 $\text{PP} = 4 \cdot 10^{-3}$ [120]) определяет невысокую чувствительность реакции: 4 мг Rb /мл и 1,72 мг Cs /мл [656, 657]. Рекомендуются микрокристаллическое определение [475]; чувствительность в этом случае выше [529]. Ионы калия мешают [121], о влиянии ионов аммония сведения противоречивы [121, 529].

Реакция образования MeClO_4 является единственной, с помощью которой Rb^+ и Cs^+ обнаруживают в виде простых соединений.

Реакции с органическими полинитросоединениями и сульфокислотами

Функционально-аналитическая группировка на ионы Rb^+ и Cs^+ в этих соединениях определяется присутствием в них активного водорода и одной или нескольких нитрогрупп [140]. Однако она не является специфичной.

Реакции обнаружения рубидия и цезия органическими полинитросоединениями многочисленны, но далеко не равноценны. Ниже они кратко рассмотрены (табл. 20).

Пикриновая кислота (тринитрофенол, мелинит) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ — давно известный реагент из группы органических полинитросоединений. Ее насыщенный водный раствор дает с солями рубидия и цезия осадок пикратов $C_6H_2(NO_2)_3OMe$ [178], менее растворимых, чем перхлораты и гидротартраты рубидия и цезия [657]. Образование пикратов чаще всего используют в микрокристаллоскопии. Для повышения чувствительности реакции предложено применять спиртовый раствор реагента [446]; ионы NH_4^+ , K^+ , Ag^+ , Ba^{2+} [673], Hg^{2+} , Tl^+ , Rb^{2+} и большие количества Na^+ [181, 626] дают сходные кристаллы.

Следует отметить чувствительность к механическим воздействиям, легкую воспламеняемость и взрывоопасность многих пикратов.

Дипикриламин (гексанитродифениламин, 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламин, гексил, ГДПА, ДПА) $C_{12}H_5N_7O_{12}$ — соединение, давно известное и применявшееся в виде аммонийной соли как краситель под названием «ауранция» [121]. Применение ДПА в аналитической химии началось с предложения Полуэктова [223] использовать его для обнаружения калия. Рубидий и цезий также дают кристаллы дипикриламинов состава $MeC_{12}H_4N_7O_{12}$ при действии раствора ДПА в соде, но они отличаются размером, а в случае цезия — и формой. Поэтому можно обнаружить 20 *мкг* Cs в присутствии 10-кратного избытка K^+ или Rb^+ или 10 *мкг* Rb в присутствии 10-кратного избытка Cs [768].

Замещение атомов водорода ароматических колец на нитрогруппы (или атомы галогенов) обычно приводит к понижению растворимости ароматических соединений в воде [187], поэтому K^- , Rb^- , Cs^- , $Tl(I)^-$ и NH_4 -соли ДПА имеют незначительную растворимость (при 20° С — 176,249 и 579 *мг/л* для дипикриламинов цезия, рубидия и калия соответственно [762]); растворимость $NH_4C_{12}H_4N_7O_{12}$ еще выше [598]. Полнота протекания реакции, вероятно, связана с увеличением подвижности атома водорода ДПА в результате повышения кислотности вторичной аминогруппы (вследствие введения в молекулу реагента нитрогрупп). Для подавления гидролиза применять ДПА следует в щелочных растворах; в кислых — выпадает осадок малорастворимого реагента [345].

Реакции ионов рубидия и цезия с органическими полинитросоединениями

Реагент	Характер осадка	Чувствительность реакции	Литература
Пикриновая кислота	Желтые игольчатые кристаллы	0,68 мг Rb/мл 0,64 мг Cs/мл	[178, 656, 657] [178, 656, 657]
Дипикриламины	Оранжевые или оранжево-красные кристаллы в виде длинных призм и ромбоэдров (Rb ⁺). Оранжевые или оранжево-красные мелкие игольчатые и призматические кристаллы (Cs ⁺)	0,05—0,1 мг Rb 0,04 мг Rb 0,05 мг Cs 0,04 мг Cs	[357, 358, 768] [124] [357, 358, 768] [124]
Гексанитрогидразобензол	Зеленые кристаллы	—	[342, 343, 612]
Тетраметилдипикриламины	Оранжево-красные кристаллы (Rb ⁺) Оранжевые кристаллы (Cs ⁺)	— —	[653] [653]
2,4-Динитрофенол	Желтые кристаллы в виде широких прямоугольников и пластинок	—	[514]
Дилитуровая кислота	Бесцветные кристаллы	1 : 50 000 (Rb)	[512]
2,4,6-Тринитро-м-крезол	Желтые палочкообразные кристаллы	—	[514]
2,4,6-Тринитрорезорцин	Желтые пластинчатые или таблитчатые кристаллы	—	[699]
Динитробензофуроксан	Оранжевые кристаллы	1 : 50 000 (Rb) 1 : 10 000 (Cs)	[531] [531]
Пикролоновая кислота	Желтые игольчатые кристаллы	—	[491, 628]
Виолуровая кислота	Кристаллический осадок	—	[767]

Реакция обнаружения Rb⁺ и Cs⁺ в виде MeC₁₂H₄N₇O₁₂ была исследована в ряде работ [345, 357, 358, 598, 619, 726] и рекомендована для микрокристаллоскопического [357, 358, 776] и капельного анализов [441, 327]. Капельным методом на бумаге, пропитанной раствором литиевой соли ДПА, после проявления пятен 0,1N HNO₃ можно открыть 2—3 мг Cs или Rb. Соединение рубидия дает карминово-красное пятно, хорошо отличающееся от оранжево-красных пятен соединений цезия и калия [598].

Помимо ионов K⁺, NH⁺, Tl⁺, обнаружению Rb⁺ и Cs⁺ мешают Pb²⁺, Hg²⁺ [357, 358, 598], Be²⁺, Zn²⁺ [327].

Дипикриламин легко синтезировать [140], он устойчив при хранении; растворяется в ацетоне [590] и его смесях с водой [356, 360], в пиридине [140] и растворе гидроокиси натрия [345]; мало растворим в воде [121, 590]. Применяется преимущественно в виде 3%- или 9%-ного водного раствора литиевой [420, 461, 476, 478, 619], натриевой [574, 576, 619, 714], магниевой [9, 357, 358, 613, 619, 714] или кальциевой [713, 726] соли.

Низкая растворимость $\text{MeC}_{12}\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_{12}$ выгодно отличает применение ДПА среди других органических реагентов; он относится к числу наилучших для обнаружения Rb^+ и Cs^+ , особенно при проведении высокочувствительных микрокристаллоскопических реакций, и рекомендован в рациональный ассортимент органических реактивов для осаждения и гравиметрического определения Rb^+ и Cs^+ [322].

Основной недостаток ДПА — взрывоопасность, которую нужно учитывать при его получении и использовании [9, 121].

Гексанитрогидразобензол (2,4,6,2',4',6'-гексанитрогидразобензол) по характеру действия близок к ДПА и осаждает из растворов кристаллические осадки весьма малорастворимых монарубидиевой и моноцезиевой солей [342, 343, 612]; растворимость их при 20° С равна 7,89 и 7,65 мг/л соответственно [342, 343]. Калий мешает обнаружению.

Тетраметилдипикриламин (3,3',5,5'-тетраметил-2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламин) в виде 1%-ного раствора образует с солями рубидия и цезия малорастворимые соединения, кристаллическая форма которых и окраска отличается от желтого цвета соединения аммония и красного соединения калия. Реагент можно использовать для проведения микроскопической реакции [653].

2,4-Динитрофенол в виде 2%-ного содового раствора можно применять для микрокристаллоскопического обнаружения ионов Rb^+ и Cs^+ [514]. Калий и таллий(I) реагируют аналогично [121, 123]. В концентрированном растворе ионы NH_4^+ и Mg^{2+} дают нечетко образованные кристаллы [784].

Следует иметь в виду, что реагент обладает взрывчатыми свойствами.

Дилитуровая кислота (5-нитробарбитуровая кислота) образует кристаллические осадки 5-нитробарбитуратов рубидия и цезия, растворимость которых равна $1,0 \cdot 10^{-3}$ и $9,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно [538]. Реагент предложен для капельной реакции на рубидий [512], но реакция вряд ли представляет реальную ценность, так с ее помощью могут быть открыты многие ионы.

2,4,6-Тринитро-м-крезол и 2,4,6-тринитрорезорцин (стифниновая кислота) — хорошо известные реагенты для микрокристаллоскопического обнаружения калия [121, 699], могут применяться для открытия Rb^+ и Cs^+ [514, 699].

Динитробензофуроксан (2,4-динитробензофуроксан) в растворе NaOH или Na_2CO_3 , нагретом до 60—70° С, образует с ионами

Rb^+ и Cs^+ орторомбические кристаллы [531]. Раздельная идентификация этих ионов невозможна; катионы всех щелочных металлов, кроме натрия, должны быть удалены [784].

Пикролоновая кислота (1-*n*-нитрофенил-3-метил-4-нитропиразолон-5), добавленная в виде 0,5%-ного раствора в 50%-ном этаноле, осаждает пикролонаты рубидия и цезия [491, 628]. Все ионы щелочных металлов, кроме лития, и ион аммония дают положительную реакцию с пикролоновой кислотой. Изучение ее микрокристаллоскопических реакций с катионами всех аналитических групп показало [363], что пикролонаты образуют также щелочноземельные и многие другие элементы.

Виолуровая кислота — (5-изонитрозобарбитуровая кислота) рекомендована [767] для микрокристаллоскопического обнаружения Rb^+ и Cs^+ в виде малорастворимых виолуратов, кристаллы которых обладают дихроизмом в поляризованном свете.

Многие ионы (Li^+ , K^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , UO_2^{2+}) также образуют малорастворимые осадки виолуратов, однако авторы [767] считают, что реагент можно использовать для открытия элементов в ходе сероводородной схемы качественного анализа катионов и приводят описания форм кристаллов, их окраски и микрофотографии.

Диметилпикриновая кислота [625] и еще несколько десятков других полинитросоединений могут давать малорастворимые осадки с солями рубидия и цезия, притом всегда также и с солями калия. Указание на эти реакции можно найти в монографии Коренмана [121].

В ряде работ [125, 136, 140] рассмотрены теоретические вопросы, относящиеся к способности полинитросоединений образовывать малорастворимые осадки с солями цезия, рубидия и калия.

Реакции обнаружения Rb^+ и Cs^+ с применением органических сульфокислот менее многочисленны.

Нафтоловый желтый (2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислота) предложен [513] в виде 0,5%-ного раствора в муравьиной кислоте для обнаружения рубидия (осадок в форме мелких оранжево-желтых игольчатых кристаллов) в присутствии цезия. Есть все основания сомневаться в селективности этой реакции, так как ионы K^+ и Cs^+ дают с реагентом положительную реакцию [121, 124]. Соли таких элементов, как Ag, Hg, Cu, Tl (I), Sn и Pb, также вступают в реакцию [784].

2-Оксинафталин (1-азо-2)-нафталин-1-сульфокислота предложена [135] как реагент на Rb^+ и Cs^+ . Раствор реагента окрашивается в их присутствии в малиново-розовый или оранжево-красный цвет соответственно. Однако возможность использования реакции сомнительна, потому что многие другие ионы сообщают раствору ту же окраску, и сам реактив имеет оранжевый цвет.

В нейтральной и кислой среде Rb^+ и Cs^+ можно обнаружить в присутствии солей аммония с помощью 3,4-диоксизобензол-4-сульфокислоты [417]. Осаждают ионы Rb^+ и Cs^+ (также K^+):

2-бром-3-нитротолуол-5-сульфокислота [140, 187], 6-хлор-5-нитротолуол-3-сульфокислота [187], 2-хлор-3-нитротолуол-5-сульфокислота [421, 471] и 2,4-динитронафтиламинобензолсульфокислота [493].

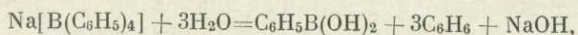
Большинство реагентов из группы сульфокислот, предложенных для обнаружения калия [121], дает положительные реакции также с Rb^+ и Cs^+ . Мы не считаем возможным рекомендовать ни одну из них.

Реакции с тетрафенилборатом натрия и его производными

Тетрафенилборат натрия $Na[B(C_6H_5)_4]$, известный также под названием «калигност» и «политест», называют идеальным осадителем для ионов тяжелых щелочных металлов [795], с которыми он образует даже в очень разбавленных растворах мелкокристаллический осадок тетрафенилборатов $Me[B(C_6H_5)_4]$. Совершенно аналогичен по действию растворимый $Li[B(C_6H_5)_4]$, но этот реагент дефицитен и дорог [793]. Растворимость $Me[B(C_6H_5)_4]$ в воде, найденная с применением изотопов ^{134}Cs , ^{86}Rb и ^{42}K , составляет при $20 \pm 0,5^\circ C$ (мг в 100 мл воды) для тетрафенилборатов цезия, рубидия и калия 1,3; 1,80; 5,30 соответственно [528]. В присутствии небольшого избытка осадителя растворимость $Me[B(C_6H_5)_4]$ уменьшается почти на два порядка [529]. В неполярных растворителях (четырёххлористый углерод, бензол, циклогексан) соединения $Me[B(C_6H_5)_4]$ не растворяются, в малополярных (этанол, эфир, хлороформ) — растворяются мало; лучшим растворителем является ацетон [99, 158]. В разбавленных минеральных кислотах растворимость $Me[B(C_6H_5)_4]$ мала, поэтому их осаждают из слабокислых или нейтральных растворов [532, 596]. Чувствительность реакции осаждения $Me[B(C_6H_5)_4]$ оценивается величиной 2,5—5 мкг элемента в 5 мл водного раствора [529].

Помимо калия, обнаружению Rb^+ и Cs^+ мешают ионы NH_4^+ , Ag^+ , Hg^+ , Cu^+ , Tl^+ [121, 374, 659] и некоторые ионы органических оснований [532].

Тетрафенилборат натрия легко синтезировать [560]; он растворим в воде, ацетоне, водно-ацетоновых смесях [720], ледяной уксусной кислоте [121] и диметилформамиде. Применяется преимущественно в виде 1—3%-ного водного раствора [98, 374, 388, 505, 506, 528]. При растворении в воде $Na[B(C_6H_5)_4]$ гидролизуется



вследствие чего раствор мутнеет [374]. Скорость гидролиза зависит от pH раствора, и значение pH 8 считают [458] оптимальным для того, чтобы реактив не изменялся в течение нескольких недель. По другим данным [533], его надо хранить при температуре около $0^\circ C$, поддерживая pH 5. Для очистки реактива перед упот-

реблением его встряхивают со свежеприготовленным осадком $\text{Al}(\text{OH})_3$ и отфильтровывают. Порошкообразный $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ при хранении со временем разлагается и темнеет [793].

Низкая растворимость $\text{Me}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ по сравнению с другими соединениями, обычно применяемыми в аналитической химии рубидия и цезия, определила большой интерес к использованию $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ [387, 504, 528, 529, 532, 596, 683, 705, 706, 742, 795], и он рекомендован как органический реактив для осаждения и гравиметрического определения Rb^+ и Cs^+ [322].

В последние годы возник интерес к применению в аналитической химии производных тетрафенилбората натрия. Представление об этом дает рассмотрение нескольких таких соединений; некоторые, как, например, трифенилцианоборат натрия, несомненно, привлекут внимание химиков-аналитиков.

тетраakis-(п-Хлорфенил)борат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$ в виде 1%-ного водного раствора осаждает малорастворимые соединения рубидия и цезия состава $\text{Me}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$ из 0,1 М растворов их солей. Ионы K^+ и NH_4^+ мешают; не мешают Cu^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [443].

тетраakis-(п-Фторфенил)борат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$ в виде 1%-ного водного раствора осаждает малорастворимые соединения $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$ и $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$. Последнее — белое кристаллическое вещество, менее растворимое, чем $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Мешают ионы Ag^+ и Tl^+ , не мешают K^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [652]. Описан синтез реагента.

тетраakis-(м-Фторфенил)борат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$ образует характерные осадки только с Cs^+ , Ag^+ и Tl^+ [766]. При обнаружении цезия реагент по надежности и чувствительности превосходит $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, хотя растворимость $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$ выше, чем $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, и в области pH 3,5—10,0 при 25° С составляет $60 \pm \pm 20$ мг/л. Реагент можно использовать для количественного определения $\geq 9,5$ мг Cs [766].

тетраakis-(п-Трифторметилфенил)борат натрия образует характерные осадки с Rb^+ и Cs^+ , а также с ионами K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , не осаждаются Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [766].

тетраakis-(м-Трифторметилфенил)борат натрия в виде 1%-ного раствора образует с солями цезия, а при большом избытке реагента и с солями рубидия малорастворимые соединения, причем соединение рубидия примерно в 100 раз более растворимо [638]. Мешают ионы Ag^+ и Tl^+ ; не осаждаются Li^+ , K^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и ионы щелочноземельных элементов. По мнению авторов [638], этот реагент позволяет обнаружить цезий в присутствии эквивалентных количеств Rb^+ и K^+ .

Описан синтез реагента, более устойчивого в кислой среде, чем другие производные $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, имеющие сильно электроотрицательные заместители в пара- и мета-положении. Раствор реагента (pH8) устойчив в течение 4 месяцев, в то время как рас-

твор $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ за это время обнаруживает видимые признаки разложения.

Трифенилцианоборат натрия $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}(\text{CN})]$ образует мало-растворимые осадки белого цвета с ионами Cs^+ , Ag^+ и Tl^+ и не реагирует с большинством других катионов [559]. Растворимость $\text{Cs}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}(\text{CN})]$, по данным потенциометрического, кондуктометрического, нефелометрического и спектрофотометрического определений, равна $2,8 \cdot 10^{-6}$; $2,9 \cdot 10^{-6}$; $3,1 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л соответственно. Растворимость аналогичного соединения таллия примерно на 3, а серебра на 5 порядков ниже [559].

Среди других органических реагентов необходимо упомянуть винную кислоту, предложенную для обнаружения Rb и Cs более 100 лет назад. С этого реагента началось применение в указанных целях органических соединений.

Винная кислота и ее соли осаждают из нейтральных растворов солей рубидия и цезия белый игольчатый кристаллический осадок гидротартратов $\text{MeHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, растворимый в минеральных кислотах, но не в CH_3COOH [385, 790]. Реакция с винной кислотой часто не осуществляется вследствие образования пересыщенных растворов, но его можно избежать при добавлении очень небольшого количества раствора, содержащего 1 ч. KNO_3 и 99 ч. NaNO_3 [621]. Рекомендовано [754] применение рацемической винной кислоты вместо правовращающего изомера (более распространенного реагента), так как первая не обнаруживает явной тенденции к пересыщению.

Эффективнее в качестве осадителя использовать не винную кислоту или смесь ее с ацетатом натрия в качестве буфера [614, 790], а гидротартрат натрия [716], который обычно и служит основным реагентом [656, 657]; можно применять гидротартраты лития [790] и магния [755]. Открываемый минимум 8 мг Rb/мл и 284 мг Cs/мл [656, 657]. Реакция образования $\text{MeHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ часто применяется в микрокристаллоскопическом варианте. Мешают соли аммония и калия [790], битартрат которого наименее растворим. Растворимость $\text{MeHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в воде (г соли в 100 г воды) при 25°C составляет для солей калия, рубидия, цезия 0,645; 1,18 и 9,66 соответственно. С повышением температуры она сильно возрастает [721].

В заключение отметим, что для идентификации соединений рубидия и цезия могло бы служить окрашивание ими пламени в красно-фиолетовый цвет, однако отличие от более голубовато-фиолетовой окраски пламени соединениями калия столь незначительно [534], что надежное обнаружение возможно только методом спектрального анализа, который используется не только для обнаружения, но и для определения рубидия и цезия [25, 26, 75] (см. стр. 114).

Глава IV

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Химические методы количественного определения рубидия и цезия основаны на осаждении их в виде малорастворимых в воде (или других растворителях) преимущественно комплексных соединений. Поэтому в аналитической химии рубидия и цезия гравиметрические методы и методы, основанные на предварительном осаждении этих элементов, имеют большое значение.

В тех случаях, когда рубидий и цезий присутствуют в анализируемом объекте в отдельности и в отсутствие калия, или, если удастся осадить их из смеси с другими щелочными элементами, определение может быть выполнено рядом методов [874], в том числе и в применяемых для калия весовых формах [516, 656, 657, 750]. Однако случаи эти редки, и вполне удовлетворительного метода отделения рубидия и цезия от калия, отвечающего современным требованиям к разделению элементов, не существует; они осаждаются из их смеси с калием неполно и часто с большим трудом. Более того, состав многих осаждаемых соединений зависит от условий проведения реакции, поэтому возникает необходимость перевода осадков в соединения вполне определенного состава.

Многие методы определения рубидия и цезия подвергались длительной проверке и не все выдержали испытания: при одинаково невысокой точности и иногда значительной продолжительности они либо очень сложны, либо малодоступны [58, 226], поэтому неудивительно, что некоторые химики не очень доверяют большинству методов.

Однако и самые лучшие методы применимы лишь в определенных условиях. Это лишний раз подчеркивает, что определение рубидия и цезия остается одной из трудных задач аналитической химии, вследствие чего химик-аналитик должен уметь сделать правильный выбор и иметь более полное представление о возможностях различных методов.

Определение в виде простых солей

Определение в виде сульфатов. Метод в различных вариантах [427, 488, 496, 509, 565, 623, 701, 752] пригоден только для анализа индивидуальных солей. Ниже приведена методика определения [488].

Раствор, содержащий только Rb_2SO_4 или Cs_2SO_4 , выпаривают, остаток прокалывают, охлаждают и взвешивают. Для уменьшения потерь от разбрызгивания выпаривание первоначально проводят на водяной бане при добавлении 1—2 капель конц. H_2SO_4 , а затем на плитке приблизительно до 250°C (до удаления паров H_2SO_4). При этом образуется гидросульфат MeHSO_4 , который через дисульфат $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7$ при прокаливании переходит в Me_2SO_4 с выделением SO_3 . Чтобы ускорить переход $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в Me_2SO_4 и удалить последние следы SO_3 , перед прокаливанием добавляют 0,1—0,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и ведут прокалывание при закрытом тигле при $700\text{—}800^\circ\text{C}$. Сульфат цезия следует взвешивать быстро, так как он несколько гигроскопичен [509]. Аналитический фактор — 0,6402(Rb) и 0,7345 (Cs).

Ошибка определения не превышает $\pm 0,1\%$ [488].

Если в растворе содержится одна из солей летучей кислоты (MeCl , MeBr , MeJ , MeNO_3 , Me_2CO_3 , соль органической кислоты), то добавляют немного H_2SO_4 , выпаривают и прокалывают (см. выше). Вместо выпаривания с H_2SO_4 можно выпаривать со смесью NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [655]. Прокалывание при работе с MeBr и MeJ ведут в фарфоровых тиглях, в остальных случаях — в платиновых [517]. При анализе соли нелетучей органической кислоты ее (или остаток после упаривания раствора) нагревают до разложения и обугливания, из остатка извлекают водой образовавшийся Me_2CO_3 , раствор фильтруют, после нескольких промежуточных операций [517] поступают, как описано выше.

В присутствии в анализируемом растворе наряду с Rb_2SO_4 или Cs_2SO_4 сульфата натрия или какого-либо другого металла описанный метод позволяет определить сумму сульфатов; из смеси двух сульфатов можно определить каждый металл косвенными методами, которые, однако, не отличаются достаточной точностью [121]. Коренманом [121] описано также гравиметрическое определение суммарного количества щелочных металлов в виде сульфатов, которое рекомендуется при анализе воды, минералов, горных пород и солей.

Определение в виде хлоридов. Для определения рубидия в растворе RbCl или цезия в CsCl используют следующую методику [488].

Определенный объем раствора медленно выпаривают досуха на водяной бане в маленьком платиновом или фарфоровом тигле, остаток высушивают в термостате при 150°C в течение 10 мин., прокалывают до постоянного веса при 550°C и после охлаждения взвешивают. Аналитический фактор — 0,7068 (Rb) и 0,7894 (Cs).

Если анализируется рубидиевая или цезиевая соль летучей кислоты, ее легко перевести в MeCl выпариванием с концентри-

рованной HCl . Известно много методов перевода и других солей в MeCl , однако использование их может быть оправдано только в том случае, когда этот перевод необходим для применения в дальнейшем более совершенного метода определения рубидия и цезия.

Как и в случае сульфатов, здесь также применим косвенный метод определения рубидия или цезия. Возможно также определение суммы хлоридов щелочных металлов при анализе силикатных минералов по методу Берцелиуса [416], Смита [736] и другим, описанным в связи с аналитической химией калия [121].

Определение в виде перхлоратов. Метод основан на чрезвычайно низкой растворимости RbClO_4 и CsClO_4 в этаноле (или других органических растворителях) [391, 488, 540, 650, 660] и может быть применен для определения одного из элементов в отсутствие другого [488].

К исследуемому раствору хлоридов прибавляют 20%-ный раствор HClO_4 (пл. 1,125 г/см³), взятой в 1,5—1,75-кратном избытке по отношению к рассчитанному количеству, и выпаривают на плитке (при частом помешивании, когда есть натрий). Остаток растворяют в 1 мл воды, снова добавляют HClO_4 и выпаривают. Эти операции приводят к удалению HCl и переводу MeCl в MeClO_4 . Остаток обрабатывают при размешивании 15 мл 96%-ного этанола, содержащего 0,2% HClO_4 , а затем минимальным количеством воды; присутствующий NaClO_4 при этом растворяется. После декантации жидкости осадок обрабатывают тем же растворителем, снова декантируют раствор, последний раз промывают осадок 96%-ным этанолом (без кислоты), высушивают при 130° С в течение 10 мин., прокаливают несколько минут при 350° С, охлаждают и взвешивают. Имеются указания [486, 727], что температура прокаливания не должна превышать 280° С (RbClO_4) и 224° С (CsClO_4), но это не мотивировано. Аналитический фактор — 0,4622 (Rb) и 0,5719 (Cs).

Мешает определению калий; соли аммония не мешают, так как NH_4ClO_4 имеет довольно высокую растворимость в воде [614]. Небольшие количества Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Fe и ионов PO_4^{3-} не мешают определению, но ионы SO_4^{2-} должны быть удалены [488], так как Na_2SO_4 растворим в органических растворителях незначительно, и может увеличивать вес осадков MeClO_4 . В этом случае анализируемый раствор подкисляют соляной кислотой до 0,5—1 М, при нагревании до кипения по каплям приливают в него 10%-ный раствор BaCl_2 в небольшом избытке [488]. Возможны и другие приемы удаления ионов SO_4^{2-} [121].

В литературе обсуждался вопрос о растворимости перхлоратов щелочных металлов в различных органических растворителях и допускаемых погрешностях определений при их применении [733, 734]. Для RbClO_4 и CsClO_4 лучшей промывной жидкостью Смит [733] считает этилацетат. Действительно, при 25° С растворимость в нем RbClO_4 составляет 0,0016%, а CsClO_4 — еще меньше [789], однако и при соблюдении описанных условий опреде-

ление рубидия и цезия в виде MeClO_4 дает достаточно хорошие результаты и широко применяется.

Недостатком перхлоратного метода является опасность работы с HClO_4 , при нагревании с которой органические вещества пробы могут вызвать взрыв [424, 517]; они должны быть удалены до обработки HClO_4 прокаливанием или многократным выпариванием с царской водкой, а затем с HCl . Затруднения вызывает и регенерация из промывных жидкостей органических растворителей, расходуемых в заметном количестве. Перед отгонкой растворителей кислоту необходимо нейтрализовать окисью кальция [517], так как свободная HClO_4 образует взрывоопасный этилперхлорат. Дюваль [488] считает, что этанол, насыщенный HClO_4 , регенерировать во избежание опасности сильного взрыва вообще не следует.

Определение цезия в виде перманганата. Среди перманганатов щелочных металлов CsMnO_4 обладает при нескольких градусах выше 0°C наименьшей растворимостью в воде. Это позволяет провести при низких температурах количественное осаждение цезия, по крайней мере из концентрированных растворов его солей, в присутствии достаточно большого избытка осадителя [435].

Нейтральный раствор, содержащий 5—50 мг Cs , выпаривают досуха в конической колбочке объемом 50 мл, остаток растворяют в 1 мл воды, колбочку наполовину погружают в ванну, содержащую лед и NaCl . Затем в колбочку добавляют из бюретки по каплям 6 мл 0,1 N раствора NH_4MnO_4 , непрерывно перемешивая жидкость в сосуде, после чего последний продолжают охлаждать 10 мин. Перед осаждением в ту же самую ванну погружают микропромывную склянку, содержащую 25 мл пропионовой кислоты. Одновременно помещают взвешенный фильтровальный тигель в небольшую чашку с сухим льдом так, чтобы внутренность тигля охлаждалась парами CO_2 . Через 10 мин. тигель ставят в фильтровальный аппарат и быстро переносят в него осадок и раствор, отмывая склянку 1 мл пропионовой кислоты. Осадок промывают несколько раз небольшими порциями кислоты (по 1 мл) и отсасывают до тех пор, пока он не будет по внешнему виду сухим. После удаления тигля из аппарата, осторожно высушивают его дно от пропионовой кислоты фильтровальной бумагой и помещают в сушильный шкаф при $110-120^\circ \text{C}$. Через час тигель охлаждают и взвешивают. Аналитический фактор — 0,5270.

В качестве осадителей пригодны также растворы LiMnO_4 и NaMnO_4 . Использование вместо пропионовой кислоты ацетона или этанола исключается ввиду их быстрого взаимодействия с осадком и осадителем. Следует подчеркнуть, что осаждение и фильтрование осадков при комнатной температуре приводит к большой погрешности.

Метод пригоден только в отсутствие в пробе солей рубидия; калий влияет в меньшей степени [435], но, видимо, нежелателен; другие металлы, кроме серебра, на результаты анализа не влияют.

Определение в виде галогенометаллатных соединений

Определение в виде гексахлороплатинатов. Метод основан на очень малой растворимости $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ в этаноле, что позволяет получить осадки, свободные от ряда примесей [431, 501]. Метод применим для определения одного из элементов в отсутствие другого и в выполнении процедуры осаждения может не отличаться [488] от принятой для определения калия [9, 58, 118, 121, 517].

Навеску хлоридов растворяют в малом количестве воды в фарфоровой чашечке и прибавляют 10%-ный (по платине) раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Количество реагента должно быть достаточным для образования хлороплатината определяемого металла и сопутствующих элементов, преимущественно натрия (зная навеску хлоридов и содержание Pt в реактиве, можно определить необходимый его объем, условно считая, что навеска содержит только NaCl; имеется справочная таблица [9, 121]; однако достаточен 10—20%-ный избыток реактива [488]). Смесь нагревают на водяной бане, при этом выпавший осадок $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ должен раствориться. В противном случае добавляют воду до полного растворения осадка при нагревании. Продолжают нагревание и выпаривание раствора до сиропообразной консистенции и охлаждают. Затвердевший остаток (оранжевый цвет его указывает обычно на присутствие рубидия) обрабатывают 80%-ным этанолом, легко растворяющим $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$. После фильтрования чашку и фильтр промывают 80%-ным этанолом до тех пор, пока вытекающий фильтрат будет бесцветным. Осадок на фильтре растворяют в горячей воде, фильтрат собирают во взвешенный платиновый тигель, куда переносят осадок из фарфоровой чашки. После выпаривания досуха нагревают 1 час при 130°C , охлаждают и взвешивают. Аналитический фактор — 0,2953 (Rb) и 0,3944 (Cs).

Ошибка определения не превышает $\pm 0,5\%$.

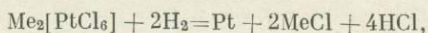
Приготовление раствора реактива описано в [488]. Определению мешают ионы K^+ , NH_4^+ , Ti^+ и SO_4^{2+} , последние предварительно удаляют осаждением с помощью BaCl_2 по известным методикам [121, 488].

Наряду с описанными другими вариантами метода, рассмотренными в связи с определением калия [121], рекомендовано [488, 630] осаждение $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ из раствора азотнокислых солей (в этом случае даже большие количества Mg, Al и Fe не мешают определению), при этом выпаривание пробы с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ досуха и последующее извлечение растворимых солей заменяется осаждением $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ в 60—70%-ном спиртовом растворе.

Хлороплатинатный метод прост и позволяет определять рубидий и цезий с вполне удовлетворительной точностью.

Бунзен [431] и другие исследователи [451, 564] для определения рубидия и цезия в присутствии калия применяли косвенный метод анализа, определяя содержание хлора в двойной смеси $\text{RbCl}(\text{CsCl}) + \text{KCl}$ и ее вес. Смесь хлоридов получали, восстанавли-

ливая осажденные гексахлороплатинаты:



и количественно извлекая MeCl водой. Однако этот метод сложнее и приводит к заметным погрешностям из-за увеличения ошибки взвешивания [663].

После появления новых методов определения рубидия и цезия хлороплатинатный метод стали применять для отделения Li^+ и Na^+ от K^+ , Rb^+ и Cs^+ , осаждая сумму последних в виде $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ и отделяя платину восстановлением муравьиной кислотой; возможно, что это один из лучших вариантов решения подобной задачи [785] (варианты хлороплатинатного метода, включающие восстановление тем или иным способом $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ или $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ и последующее взвешивание платины, подобно тому, как это имело место при определении калия [121], пока не нашли применения). Однако и в этом случае высокая стоимость реагента ограничивает его применение. Расход платины составляет 0,3 г на одно определение, и, хотя имеется не один способ регенерации ценного металла [121], исключить потери полностью невозможно.

Определение в виде гексахлоростаннатов. Осаждение Rb^+ или Cs^+ в виде $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ позволяет определять каждый из элементов в присутствии калия. Со времени выхода работ Шарплеса [723] и Стольба [748] осаждение $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ для аналитических целей и разделение близких по свойствам щелочных элементов изучались многими исследователями [27, 31, 169, 391, 463, 516, 657, 658, 747, 750]. Штрекер и Диац [750] считали, что осаждение может быть количественным, если его проводить из нагретого до кипения концентрированного раствора хлоридов горячим концентрированным раствором SnCl_4 в этаноле. Предварительно добавлением смеси (1 : 2) концентрированной HCl и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ выделяют в осадок большую часть KCl (также NaCl), который отфильтровывают, а остающееся в растворе количество калия столь незначительно, что не влияет на результаты осаждения. Осадок хлоридов промывают смесью спирта и эфира, объединенный раствор (фильтрат и промывная жидкость) нагревают до кипения, после этого проводят отмеченное осаждение $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$. Через 4 [750] или 12 час. [516] осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр-тигель, промывают абсолютным этанолом, высушивают и взвешивают.

Морачевский [169] рекомендует следующие условия определения рубидия.

Навеску ($\text{RbCl} + \text{KCl}$) растворяют в небольшом количестве воды (10-кратном по отношению к ожидаемому содержанию рубидия), к раствору добавляют 9-кратный объем спиртово-кислотной смеси (2 : 1), дают отстояться в течение нескольких часов и фильтруют. Затем осадок повторно обрабатывают спиртово-кислотной смесью, объединенные фильтраты выпаривают досуха, после чего сухой остаток многократно обрабатывают той же смесью

до полного прекращения образования осадка KCl . Осаждение $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ из фильтрата проводят добавлением 40%-ного раствора SnCl_4 в этаноле при температуре кипения; осадок отфильтровывают и высушивают при 120°C до постоянного веса.

Аналогично определяют цезий в виде $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$. Метод пригоден и для суммарного определения рубидия и цезия. Аммонийные соли должны быть во всех случаях предварительно удалены.

Если исходить из насыщенного раствора хлоридов, содержащих RbCl , то при значительном относительном его количестве он также частично осаждается вместе с KCl после добавления спиртово-кислотной смеси. Это обстоятельство надо учитывать, не смущаясь тем, что (независимо от исходного содержания) рубидий из солянокислых растворов всегда частично увлекается в осадок вместе с калием, и речь следовательно, может идти только о том, чтобы эти потери уменьшить. В одной из работ [463] показано, что смесь, состоящая из 1 объема HCl , 2 объемов этанола и 10 % воды (по отношению к суммарному объему спиртово-кислотной смеси), более других отвечает требованию полного отделения KCl при минимальных потерях RbCl .

Единой оценки аналитических возможностей хлороостаннатного метода нет. Буркаер [27] успешно применял этот метод для определения рубидия с отделением его от калия, подчеркивая его точность [34], и использовал для определения рубидия в растениях [30]; другие исследователи [750] также оценивали метод положительно. Но есть мнение [488] о том, что взвешивание $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ не является строгим по точности. Однако все исследователи считают, что хлороостаннатный метод является одним из немногих, которые можно рекомендовать для отделения рубидия и цезия от калия [249, 516, 517, 588, 750].

Для определения рубидия и цезия и их отделения от остальных щелочных элементов было рекомендовано [759] осаждение гексахлорплюмбатов $\text{Me}_2[\text{PbCl}_6]$. Метод не выдержал испытания временем [663], и мы предлагаем пренебречь им.

Определение цезия в виде гексабромостанната. Предпосылками для возможного определения цезия в виде $\text{Cs}_2[\text{SnBr}_6]$ явилось благоприятное соотношение в значениях растворимости гексагалогеностаннатов тяжелых щелочных металлов типа $\text{Me}_2[\text{SnBr}_6]$ и $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$: соединение $\text{Cs}_2[\text{SnBr}_6]$ менее растворимо, чем $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$, а $\text{Rb}_2[\text{SnBr}_6]$ гораздо более растворимо, чем $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ [663]; к тому же соединение $\text{K}_2[\text{SnBr}_6]$ получается с трудом. Из этого следует, что определение рубидия в виде $\text{Rb}_2[\text{SnBr}_6]$ достаточно бесперспективно, а определение цезия в виде $\text{Cs}_2[\text{SnBr}_6]$ должно быть количественным [663]. Но в реальном исполнении точность метода оказалась невелика, возможно, вследствие образования непрерывных твердых растворов между бромостаннатами калия, рубидия и цезия. В результате повторных осаджений точность может быть повышена, но для этого осадок $\text{Cs}_2[\text{SnBr}_6]$

следует сначала разложить и отделить олово, пропуская H_2S в раствор, содержащий HBr , при 60°C . Это требует больших затрат времени и труда. Как показала Фельдман [332], можно получить удовлетворительные результаты определения цезия даже при 10-кратном избытке рубидия, если проводить осаждение $\text{Cs}_2[\text{SnBr}_6]$ в спиртовой среде (осадитель — 20%-ный раствор SnBr_4 в этаноле [785]). Отмечалось [332], что осаждение $\text{Me}_2[\text{SnBr}_6]$ является более эффективным методом разделения Cs^+ , Rb^+ , K^+ , чем осаждение $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$, однако доказательства не были представлены.

Ввиду крайней ограниченности специфических для цезия методов его количественного определения бромостаннатный метод нередко применяют как контрольный для оценки полученных результатов. Мы также использовали его в своих работах [198, 259], но в ряде случаев удовлетворительная воспроизводимость не была достигнута [259].

Определение цезия в виде эннеахлородистибната. Основой метода служит открытая Годфроем [535] реакция образования комплексного соединения SbCl_3 с CsCl , состав которого отвечает формуле $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ [689]. Осаждение этого соединения для разных целей обычно проводят из раствора хлоридов с добавлением солянокислого раствора SbCl_3 . Однако осаждение в солянокислом, а также в спиртовых растворах не является количественным [658]. Штрекер и Диац [750] разработали метод определения цезия, предусматривающий осаждение в уксуснокислой среде для понижения растворимости $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$.

Навеску хлоридов растворяют в CH_3COOH при $80\text{--}100^\circ \text{C}$, добавляя холодный насыщенный раствор SbCl_3 в CH_3COOH , через 3 часа отфильтровывают раствор через стеклянный фильтр, осадок высушивают при 115°C и взвешивают.

И в таком варианте метод все же не точен. Мозер и Ритчел [658] рекомендовали применять вместо насыщенного 40%-ный раствор SbCl_3 в CH_3COOH , другие исследователи [391] — избегать большого избытка осадителя, так как $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ несколько растворим в растворе SbCl_3 . Это, однако, не устраняет отрицательного влияния присутствующего в растворе рубидия.

Указание о том, что SbCl_3 не осаждает другие щелочные металлы [535], не имеет силы; все зависит от условий осаждения, от концентрации реагирующих веществ [86]. В присутствии большого количества рубидия осадок $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ не бывает чистым, как это показано еще Мутманом [661]. Он же установил существование соединения $3\text{RbCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ или $\text{Rb}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$. Соосаждение рубидия, однако, можно устранить добавлением NaCl или лучше FeCl_3 . Образующийся при этом осадок соединения цезия имеет сложный состав, он всегда неоднородный, и, следовательно, цезий может быть определен только после разложения осадка и перевода элемента в какую-то иную весовую форму, например CsClO_4 ,

после удаления из раствора Sn(III) и Fe(III). Фрезениус [516] приводит описание хода определения цезия в присутствии рубидия и калия (K^+ не мешает) с учетом рассмотренных исследований. Метод сложен ввиду трудности удаления сурьмы и железа и всегда дает несколько завышенные результаты [517].

Целесообразнее применять осаждение $Cs_3[Sb_3Cl_9]$ для выделения цезия из растворов, содержащих также Rb^+ и K^+ , как это с успехом делали многие исследователи [34, 219, 588]; в этом случае можно использовать самые простые варианты осуществления этой очень важной в техническом отношении реакции между $CsCl$ и $SbCl_3$ [206].

Определение цезия в виде эннеанододивисмутата. Соединение, состав которого $Cs_3[Bi_2J_9]$ впервые установили Уэллс и Фут [781], было введено в аналитическую практику для определения цезия в присутствии Rb^+ и K^+ Тананаевым [320], показавшим, что осаждение $Cs_3[Bi_2J_9]$ можно проводить с помощью $K[BiJ_4]$ в присутствии CH_3COOH или BiJ_3 в присутствии HJ . Ионы Na^+ и K^+ не влияют на осаждение. Сущность метода определения цезия заключается в следующем [320].

Горячий раствор BiJ_3 в HJ приливают к возможно более концентрированному анализируемому раствору при тщательном перемешивании, и после отстаивания при охлаждении отфильтровывают выпавший осадок через фильтр-тигель, промывают сначала насыщенным раствором $Cs_3[Bi_2J_9]$, затем охлажденной до $7^\circ C$ водой, высушивают при $140-150^\circ C$ и взвешивают в виде $Cs_3[Bi_2J_9]$. Полное осаждение достигается только в концентрированном растворе и с концентрированным осадителем.

При проверке оказалось [332, 333], что из растворов чистого $CsCl$ цезий осаждается лишь на 94%, а в присутствии Rb^+ ($Cs : Rb = 1 : 4$) результаты весьма завышены вследствие его соосаждения. Для количественного определения цезия в минералах метод не пригоден, так как ошибка в этом случае будет больше, чем при анализе вещества с более высоким содержанием цезия.

Однако позднее было установлено, что определение цезия в виде $Cs_3[Bi_2J_9]$ может быть улучшено различными путями [198]: использованием для промывки этого соединения продажной 95%-ной или, лучше, ледяной CH_3COOH ; осаждением Cs^+ из раствора CH_3COOH (первоначально $CsCl$ растворяют в минимально необходимом количестве ледяной CH_3COOH , а затем проводят осаждение добавлением раствора $K[BiJ_4]$ в той же кислоте) и, наконец, изменением метода приготовления раствора осадителя [198]. Внесение воды в растворитель было полностью исключено. Для его приготовления 5 г Bi_2O_3 смешивают в сухом состоянии с 17 г KJ , к смеси добавляют 50 мл ледяной CH_3COOH (или концентрации не ниже 95%), после чего при постоянном перемешивании нагревают массу до кипения. Осадка обычно не остается, и раствор осадителя готов к употреблению. При отсутствии воды в анализируемом растворе и применении концентрированного

осадителя можно с хорошей точностью определить цезий из навесок его хлорида от 12 до 200 мг (10—150 мг, считая на металл). Средний процент определения цезия равен 99,75.

В случае определения цезия не в индивидуальных солях, а в растворах, содержащих другие щелочные и щелочноземельные элементы, необходимо изменение условий анализа, так как не все хлориды, а тем более сульфаты и другие соли растворимы в ледяной CH_3COOH . Относительно высокую растворимость в ней имеют хлориды таких элементов, как Li, K, Rb, Mg, Fe, малую — хлориды натрия, кальция, алюминия и соли аммония. Поэтому в общем случае при определении цезия необходимо сухой остаток предварительно растворить в минимальном количестве воды, а затем уже осаждают $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ из сильноуксуснокислой среды. Можно рекомендовать следующую методику определения [198].

Раствор хлоридов помещают в стаканчик на 25—40 мл (в зависимости от предполагаемого содержания цезия) и упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в минимальном объеме воды (для чего в обычных сочетаниях солей требуется чаще всего 1 мл и не более 3 мл) и приливают ледяную CH_3COOH , количество которой зависит от предполагаемого содержания цезия и находится при определении 10—160 мг Cs в пределах 2—13 мл. При этом общая концентрация полученного раствора по CH_3COOH должна быть не менее 85%. Далее анализируемый раствор нагревают и к нему добавляют при тщательном перемешивании горячий раствор осадителя (см. выше), объем которого (2—7 мл) связан с определяемым содержанием цезия (10—160 мг). В работе [198] имеются соответствующие дополнительные сведения. После добавления осадителя стаканчик закрывают часовым стеклом и помещают на 1—1,5 часа на горячую водяную баню для укрупнения кристаллов осадка. По охлаждении смесь отфильтровывают на фильтре-тигле № 4, осадок промывают ледяной CH_3COOH до исчезновения желтой окраски промывных вод, на что требуется до 25 мл кислоты, и высушивают при 140—145° С до постоянного веса.

Аналогично можно проводить осаждение цезия из растворов сульфатов и карбонатов. Необходимо только во всех случаях учитывать соотношение между цезием и рубидием, так как при соотношении $\text{Cs} : \text{Rb} = 1 : 3$ заметно соосаждение Rb^+ . Поэтому при наличии заметных количеств последнего следует общий объем уксуснокислых растворов, поступающих на определение цезия, увеличивать вдвое (2 мл воды и удвоенный объем CH_3COOH против рекомендуемого в зависимости от предполагаемого содержания цезия). Средний процент определения равен 99,7. Ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} в уксуснокислой среде на осаждение Cs^+ влияния не оказывают; содержание рубидия не должно превышать содержания цезия более чем в 3 раза.

Метод определения цезия в виде $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ был использован нами во многих работах по изучению гетерогенных равновесий в водно-солевых системах, и результаты анализа растворов всегда были правильными.

Пользуясь описанной методикой [198], можно определять цезий в различных объектах, в частности, в поллудите. Обычно вскрытие этого минерала проводят смесью HF и H₂SO₄ [58, 230], но рекомендуется для этой цели и соляная кислота [198].

Навеску 0,25—0,40 г измельченного до 100—120 меш поллудита обрабатывают в фарфоровой чашке 15 мл конц. HCl, при частом помешивании содержимое выпаривают досуха. Обработку с HCl повторяют еще дважды. Сухой остаток обрабатывают горячей водой, раствор отфильтровывают в стакан на 100 мл, осадок промывают горячей водой до отрицательной реакции с кремнемолибдатом натрия. Фильтрат, объединенный с промывными водами, упаривают до 5—8 мл и переносят в стаканчик на 35—40 мл, где упаривают досуха. Для растворения сухого остатка добавляют 1 мл этанола (1 : 1), а затем 5 мл ледяной CH₃COOH, после чего Cs⁺ осаждают в виде Cs₃[Bi₂J₉].

Хара [553] спустя несколько лет после выполненного в Советском Союзе исследования [198] пришел к тому же выводу, что ошибки определения цезия в виде Cs₃[Bi₂J₉] можно уменьшить, если растворение пробы проводить в концентрированной CH₃COOH. Интересно и то, что при приготовлении раствора осадителя применение воды также было исключено. Вместо K[BiJ₄] в качестве осадителя можно применять Na[BiJ₄]. Исследование на чистом CsCl показало, что относительная ошибка гравиметрического определения 2—100 мг CsCl составляет ~1%. Ионы Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, J⁻ и SO₄²⁻ не мешают определению; мешающее влияние Tl⁺ можно устранить, удалив его в виде иодида, рубидий же вносит помехи в ход анализа [553], и если его больше половины содержится в пробе цезия, то Cs₃[Bi₂J₉] следует переосадить. Одно переосаждение позволяет достаточно точно определить цезий в присутствии значительных количеств рубидия [554]. Ошибка определения 5—20 мг CsCl в присутствии 1000 мг NaCl или KCl может быть менее 1%, если предварительно осадить их смесью (1 : 2) концентрированной HCl и этанола [554]. Сочетая проверенные методы разделения и определения соединений цезия, рубидия и калия, Исибаси и Хара [576] разработали методику систематического анализа для определения количества каждого компонента в их смеси. Она основана на том, что селективное отделение рубидия и цезия от калия осуществляется применением в качестве осадителя Na₂Ag[Bi(NO₃)₆], а отделение и определение цезия — K[BiJ₄] или Na[BiJ₄]. Метод опробован при анализе некоторых видов морских отложений.

С работами Хара и других японских исследователей по аналитической химии рубидия и цезия и ее приложению к процессам разделения этих элементов и отделения их от калия можно ознакомиться в русском переводе [551—555, 575, 576, 578, 579, 802].

Метод определения цезия в виде Cs₃[Bi₂J₉] прост в выполнении, характеризуется невысоким аналитическим фактором и специфичностью (аналогичное соединение образует лишь таллий). Весовая форма хорошо кристаллизуется, легко отфильтровывается, про-

мывается, не гигроскопична и устойчивее ряда других к нагреванию. Точность метода достаточна для его применения к анализу ряда объектов.

Определение в виде нитрометаллатных соединений

Определение в виде гексанитрокобальтатов. Определение цезия данным методом [488, 516, 517, 650, 750] основано на осаждении соединения постоянного состава, отвечающего формуле $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Анализируемый раствор, не слишком разбавленный, слегка подкисляют CH_3COOH и нагревают до 80°C . К нему прибавляют избыток свежеприготовленного насыщенного раствора гексанитрокобальтата натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (на 1 мг CsCl добавляют 1 мл раствора реактива), через 24 часа осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с толстым слоем стеклянной ваты, промывают 3—4 раза 10%-ной CH_3COOH и высушивают при 135°C . Для контроля можно продолжить определение, нагрев тигель до 380°C в течение 20 мин. и затем взвесив осадок в виде $(3\text{CsNO}_3 + \text{CoO})$. Аналитический фактор при определении в виде $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 0,5304, в виде $(3\text{CsNO}_3 + \text{CoO})$ — 0,6044 [488].

Определение цезия взвешиванием суммы $\text{CsNO}_3 + \text{CoO}$ по надежности не отличается от взвешивания комплексного соединения и основано на том, что последнее устойчиво до 220°C , а затем теряет 3 молекулы NO_2 , и остающийся CsNO_2 медленно окисляется за счет CoO , которая является для него донором кислорода, поглощаемого из воздуха. Таким образом, получается указанная выше смесь, готовая для аналитического взвешивания [488].

Для получения раствора реагента можно воспользоваться готовым гексанитрокобальтатом натрия, выпускаемым промышленностью. В раствор реагента для стабилизации добавляют NaNO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и другие вещества, что определяет разнообразие состава получаемых реактивов [121]. Однако хранение реактива даже в специальных условиях (от 0 до 10°C) увеличивает срок его годности только до 1 месяца [670, 804]. Это в равной степени относится и к растворам реактива, приготовляемым в лаборатории заблаговременно, рецептура которых также очень разнообразна [121]. Поэтому предпочитают готовить отдельно раствор соли кобальта и раствор NaNO_2 и сливать их перед употреблением. Фрезениус и Яндер [517] рекомендуют готовить раствор из 28,6 г нитрата кобальта и 50 мл ледяной CH_3COOH в 500 мл воды и раствор из 180 г NaNO_2 в 500 мл воды, затем равные объемы смешивать за 24 часа до употребления [750]. В случае выделения желтого осадка или мути раствор должен быть отфильтрован. Появление осадка может определяться присутствием паров аммиака в лаборатории или содержанием калия в NaNO_2 .

Определению цезия мешают ионы K^+ , Rb^+ , NH_4^+ . Анализируемый раствор не должен содержать минеральных кислот, разла-

гающих реагент, а потому и солей, подверженных гидролизу, а также окислителей или восстановителей.

Метод прост в выполнении, надежен, позволяет получать в совершенно точно определенных условиях вполне хорошие результаты, широко распространен среди химических методов определения цезия.

Прямое определение рубидия в виде гексанитрокобальтата в связи с неопределенностью состава весовой формы пока не применяется.

Следует заметить, что и нитрокобальтатный метод определения калия, которому посвящено огромное количество работ [121], если и позволяет получать удовлетворительные результаты, то только при стандартизации всех операций и условий выполнения анализа и применении экспериментального фактора пересчета, найденного при параллельной обработке пробы с близким и известным содержанием калия [769].

Однако было показано [174], что при осаждении рубидия нитрокобальтатом лития можно получить комплексное соединение состава $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Метод определения рубидия в виде этого соединения в чистых солях (Rb_2SO_4 и Rb_2CO_3 марки х.ч.) заключается в следующем.

Навеску соли рубидия (0,06—0,45 г) растворяют в 40—50 мл воды, раствор подкисляют 10 мл 10%-ной CH_3COOH , нагревают до 70—80° С и приливают 60 мл раствора осадителя. Через 24 часа осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре № 3, промывают 150 мл 10%-ной CH_3COOH и высушивают до постоянного веса при 110° С. Весовая форма строго отвечает составу $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аналитический фактор — 0,4087. Ошибка определения $\pm 0,30\%$.

Для приготовления раствора осадителя 60 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 50 мл воды и разбавляют 150 мл 50%-ной CH_3COOH (раствор 1); 150 г LiNO_2 растворяют в 500 мл воды (раствор 2). За сутки до осаждения растворы 1 и 2 смешивают в соотношении 1 : 3 по объему и непосредственно перед осаждением разбавляют вдвое 10%-ной CH_3COOH .

В качестве осадителя $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ применялся и раньше при определении калия [484], однако способ его приготовления, возможно, не обеспечивал окисления кобальта и необходимой концентрации ионов $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

Определению рубидия в виде $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мешают все катионы, образующие нитрокобальтаты и соосаждающиеся с ним, а также BF_4^- - и F^- -ионы (при содержании 1,5 г/л). Метод еще недостаточно проверен, но заслуживает внимания.

Нитрокобальтатный метод особенно рекомендуется для выделения трех тяжелых щелочных металлов из растворов, содержащих большое количество различных солей (в этом случае присутствие солей аммония не мешает), что очень важно для дальнейшего разделения щелочных металлов [58, 517, 694]. Он может быть использован как метод концентрирования малых количеств руби-

дия и цезия из водных растворов большого объема соосаждением этих элементов с нитрокобальтатом калия [575].

В отличие от нитрокобальтатов нитровисмутаты рубидия и цезия количественно не осаждаются. Японские исследователи [579] разработали метод определения рубидия и цезия в присутствии больших количеств калия, основанный на предварительном осаждении их гексанитровисмутатом серебра и натрия $\text{Na}_2\text{Ag}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$. Выделяющиеся желтые кристаллические осадки соединений рубидия и цезия малорастворимы по сравнению со смешанными соединениями типа $\text{Me}_2\text{Na}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ ($\text{Me} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$) и $\text{Me}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) [178, 804]. Однако эти осадки гидролизуются в щелочной или нейтральной среде и легко растворяются в минеральных кислотах. Состав их изучен слабо и, вероятно, непостоянен [556, 695, 804], поэтому авторы [579] рекомендуют первоначально отделять Rb^+ и Cs^+ от K^+ с помощью $\text{Na}_2\text{Ag}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$, а затем определять их другими методами.

Определение цезия в виде двойного гексанитролантанта цезия и натрия. Раствор соли цезия обрабатывают 50%-ным раствором $\text{Na}_3[\text{La}(\text{NO}_2)_6]$, осадок промывают холодным CH_3OH , после чего цезий определяют непосредственным взвешиванием $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{La}(\text{NO}_2)_6]$. Ошибка определения $\pm 0,2\%$. Метод, по данным его автора [485], дает удовлетворительные результаты при определении цезия в присутствии 25-кратного избытка Rb^+ и 100-кратного — K^+ .

Определение цезия в виде двойного гексанитроцерата (III) цезия и серебра. К раствору соли цезия добавляют раствор осадителя, осадок отделяют, высушивают при 100°C и взвешивают в виде $\text{Cs}_2\text{Ag}[\text{Ce}(\text{NO}_2)_6]$. Для приготовления раствора осадителя $15 \text{ г Ce}[(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 г NaNO_2 и $1,5 \text{ г AgNO}_3$ растворяют в 100 мл воды. Присутствие ионов NH_4^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} определению не мешает [691].

Применение гетерополисоединений в методах гравиметрического определения

В большинстве методов гетерополисоединения используются в процессах разделения или отделения рубидия и цезия от других элементов, основанных на реакциях осаждения — подготовительных для последующего определения обоих элементов в иных весовых формах.

Осаждение в виде кремнемолибдатов. Эта реакция была использована Яндером, Бушем и Фабером [582—584] для препаративного получения солей рубидия и цезия из карналлита и одновременно для определения их в переработанных солях. Однако осадок кремнемолибдатов ввиду непостоянного состава не пригоден для взвешивания. Поэтому была разработана следующая методика [517].

Исследуемую соль растворяют в возможно малом количестве $3N$ HCl , в раствор при $65^\circ C$ вносят избыточное количество кремнемолибдата натрия, после охлаждения и отстаивания смесь фильтруют через стеклянный мелкопористый фильтр-тигель, осадок промывают HCl , высушивают в эксикаторе и разлагают в токе сухого HCl при $450-500^\circ C$. При этом молибден удаляется, а остаток представляет собой смесь SiO_2 и хлорида щелочного металла, который извлекают водой. После упаривания раствора определение заканчивают взвешиванием в виде $MeCl$.

Если присутствуют два тяжелых щелочных металла, то состав осадка находят косвенным методом, определяя в нем содержание хлора. Соосаждение K^+ происходит при его 10—100-кратном избытке по отношению к Rb^+ . Осадок кремнемолибдатов может быть разложен также кипячением с $Ba(OH)_2$. Описано приготовление раствора реагента [517].

Осаждение в виде кремневольфраматов. Кремневольфрамовая кислота была предложена О'Лири и Пэпишем [663] для определения цезия в его смеси с рубидием и калием, так как только кремневольфрамат цезия может быть осажден реагентом из $6 N$ HCl . Однако это ГПС гигроскопично, склонно к образованию различных гидратов, а потому непригодно для весовой формы (некоторые авторы [518] считали возможным использовать кремневольфраматы в качестве весовой формы и рекомендовали достаточно простую методику определения рубидия (цезия) в отсутствие ионов K^+ и NH_4^+ ; результаты занижены на 0,6%). Соединение должно быть разложено, вольфрам удален, после чего в фильтрате цезий можно определить тем или иным методом.

Навеску хлоридов, полностью свободных от нитратов, растворяют в 50 мл $6N$ HCl , к холодному раствору прибавляют 0,5—1 г кремневольфрамовой кислоты в небольшом количестве воды, через 12 час. осадок отфильтровывают через фильтр-тигель и промывают $6 N$ HCl . Для разложения осадка его обрабатывают возможно малым избытком раствора $NaOH$, раствор подкисляют HNO_3 , разбавляют до 200 мл и вносят в него 10%-ный раствор HNO_3 до полного осаждения кремневольфрамовой кислоты. Фильтрат и промытую воду объединяют, окисляют царской водкой, после чего цезий определяют в виде $Cs_2[PtCl_6]$ (см. стр. 66); $Hg(NO_3)_2$ при этом не мешает. В фильтрате со стадии осаждения кремневольфрамата цезия рубидий определяют в виде $Rb_2[PtCl_6]$; присутствие свободного осадителя не мешает [517, 663].

При определении цезия в 50 мл $6 N$ HCl должно быть $\leq 0,08$ г $RbCl$, а избыток кремневольфрамовой кислоты должен превышать необходимое для осаждения цезия количество на 0,2—0,3 г [663].

По данным радиохимического анализа [529], вместе с кремневольфраматом цезия соосаждается значительное количество Rb^+ . Так, при содержании в 10 мл $6 N$ HCl 10 мг Rb и 1 мг Cs 35%-ный раствор кремневольфрамовой кислоты, в зависимости от ее количества, осаждает 3,2—5,6 мг Rb и 0,92—0,98 мг Cs . Если же для понижения концентрации Rb^+ увеличить объем раствора перед осаждением, то возрастают потери Cs^+ с фильтратом.

Осаждение в виде фосфоромолибдатов. Для предварительного отделения рубидия и цезия от калия с целью их последующего определения рекомендовано [663] осаждение этих элементов из водных растворов с помощью ненасыщенной лютео-кислоты (9-фосфоромолибденовой кислоты).

Смесь солей, содержащую не более 0,08 г $\text{RbCl}(\text{CsCl})$ и не более 1 г KCl , растворяют в 100 мл разбавленной (1 : 3) HNO_3 , раствор нагревают почти до кипения и в него прибавляют 9-фосфоромолибденовую кислоту. Выделившийся желтый осадок состава $(\text{Rb}, \text{Cs})\text{PO}_4 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором NaNO_3 и разлагают возможно малым количеством разбавленного раствора NaOH . Полученный раствор насыщают H_2S , нагревают и подкисляют HNO_3 ; при этом весь молибден осаждается в виде сульфида. Фильтрат после его отделения содержит $\text{Rb}^+(\text{Cs}^+)$, который можно определить, используя одну из известных реакций осаждения.

Авторы [663] рассматривали осаждение лютео-кислотой прежде всего как метод отделения Rb^+ и Cs^+ от K^+ и поэтому считали допустимым присутствие в фильтрате после удаления сульфида молибдена обоих редких элементов. Они рекомендовали осаждать их в виде $(\text{Rb}, \text{Cs})_2[\text{PtCl}_6]$, осадок восстанавливать гидразинсульфатом и, после отделения выделившейся платины, удаления из фильтрата избытка восстановителя и остатка HNO_3 , осаждать цезий кремневоольфрамовой кислотой.

Осаждение в виде фосфоровольфраматов. Фосфоровольфраматы рубидия и цезия — соединения с ничтожной растворимостью, однако растворимость соединения калия также низка: 0,0135 г в 100 мл раствора при 20° С [656, 657]. Это делает неизбежным соосаждение K^+ с соединениями рубидия и цезия, которые почти всегда являются смесью соединений различной степени замещения и с трудом фильтруются. Применение ГПС этого типа в аналитической практике, а также в процессах разделения не может быть эффективным [529], но они могут быть использованы для совместного осаждения Cs^+ , Rb^+ и K^+ [656, 657]; Cs^+ в виде фосфоровольфрамата выделяют из водных азотнокислых растворов, содержащих продукты деления [206].

Определение в виде других неорганических комплексных соединений

Определение в виде тетрафтороборатов. Метод основан на переведении растворимых соединений рубидия и цезия в малорастворимые соли $\text{Me}[\text{BF}_4]$ выпариванием пробы с $\text{H}[\text{BF}_4]$. Первоначально метод предложен для определения цезия [241]. По мнению авторов, полное испарение смеси $\text{HF} - \text{H}_3\text{BO}_3$ происходит при молярном соотношении $\text{HF} : \text{H}_3\text{BO}_3 > 2,5$; погрешность определения $\leq 0,38\%$. Позднее разработана методика гравиметрического определения рубидия и цезия в виде $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ и $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ [157].

К анализируемому раствору соли рубидия или цезия (15 мг) в центрифужной пробирке прибавляют 4-кратный избыток 1 М водно-этанольного раствора $\text{H}[\text{BF}_4]$, вводят 96%-ный этанол до содержания его в растворе 60%, раствор с осадком охлаждают в течение 15—20 мин. до 0 °С и центрифугируют. Осадок $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ промывают эфирно-этанольной смесью (100 мл 75%-ного этанола и 50 мл диэтилового эфира), осадок $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ — этанолом, содержащим $\text{H}[\text{BF}_4]$ (100 мл 80%-ного этанола и 5 мл 1 М этанольного раствора $\text{H}[\text{BF}_4]$). Промытый осадок высушивают при 120—130° С и взвешивают.

Относительная ошибка определения рубидия и цезия <1%. Определению мешают ионы K^+ и большие количества ионов SO_4^{2-} ; не мешают определению ионы Cl^- и NO_3^- и ряд солей, если их общее содержание в пробе не превышает 0,1 г.

Методика использована для разработки варианта гравиметрического определения рубидия и цезия (также калия и натрия) в гексафторогерманатах [240], включающего операцию удаления германия в процессе разложения пробы смесью, включающей HCl и $\text{H}[\text{BF}_4]$.

Определение в виде комплексных сульфатов циркония. Рубидий и цезий могут быть определены этим методом из растворов своих сульфатов [517, 800].

Нейтральный раствор $\text{Rb}_2\text{SO}_4(\text{Cs}_2\text{SO}_4)$ смешивают со свежеприготовленным насыщенным раствором сульфата циркония, дают осадку 2—3 часа отстояться при 0° С, отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды, 5%-ным раствором этанола, наконец, эфиром, высушивают при 130° С до постоянного веса и взвешивают в виде $\text{Rb}_2\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Cs}_2\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ соответственно.

Ионы Li^+ , Na^+ , NH_4^+ при этом не осаждаются; соли калия мешают определению [685, 800].

Метод подвергался сомнению авторами [685], считавшими, что только ионы калия осаждаются сульфатом циркония. Справедливым, очевидно, является лишь то, что соединение калия менее растворимо, чем соединения рубидия и цезия.

Определение цезия в виде гексахлоротеллурата. Метод основан на давно известном различии в растворимости $\text{Cs}_2[\text{TeCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{TeCl}_6]$ в HCl [787]. Ниже приведена методика определения [651].

К раствору хлоридов (~25 мг CsCl) в 6 мл 11—12 N HCl приливают 2 мл раствора реактива ($\text{H}_2[\text{TeCl}_6]$), через 30 мин. осадок переносят в фильтрующий № 4, тщательно промывают 11 N HCl и ацетоном, высушивают под инфракрасной лампой и взвешивают. Ввиду заметной растворимости $\text{Cs}_2[\text{TeCl}_6]$ в ~12 N HCl (0,05% [787]), промывание осадка должно проводиться минимальными объемами HCl .

В отсутствие солей калия осаждение цезия составляет 99,4%, в присутствии 2—3-кратного количества KCl оно уменьшается до ~98,5%.

Реактив готовят растворением 10 г TeO_2 в концентрированной HCl , упариванием до небольшого объема и разбавлением охладившегося остатка 11—12 N HCl до 100 мл.

Метод прост и удобен для быстрого осаждения Cs^+ при относительно небольшом соосаждении K^+ . Он применим при определении радиоактивного цезия и может сочетаться с предварительным осаждением Cs^+ в виде нитровисмутатного или иодовисмутатного комплекса. В первом случае осадок растворяют непосредственно в концентрированной HCl , во втором — суспензию $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ в HCl обрабатывают осторожным добавлением капель насыщенного раствора NaNO_2 ; после отделения образовавшихся осадков NaCl и J_2 добавляют реактив ($\text{H}_2[\text{TeCl}_6]$). Остаточное количество иода удаляют при промывании осадка $\text{Cs}_2[\text{TeCl}_6]$ ацетоном.

Определение цезия в виде гексаиодотеллуриата. Впервые соединение $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$ было получено Уилером в конце прошлого века [787]. Возможность его применения установлена в последние годы в результате систематических исследований комплексообразования в растворах, содержащих галогениды теллура и щелочных металлов [261—264]. Ниже приведена методика определения [259].

Раствор, содержащий около 20 мг Cs , выпаривают досуха под инфракрасной лампой, сухой остаток растворяют в 4 мл ледяной CH_3COOH при нагревании на водяной бане в течение 30 мин. После растворения вводят 3 мл нагретого раствора осадителя (растворимость $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$ в растворе осадителя при 25° С менее 5·10⁻³%), раствор с осадком выдерживают на бане еще 30 мин., затем охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают во взвешенный фильтр-тигель № 4, промывают 25 мл ледяной CH_3COOH , высушивают при 110° С и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Аналитический фактор равен 0,2302.

При определении от 5 до 40 мг Cs результаты определения вполне удовлетворительные; максимальная ошибка ±0,5%.

Цезий осаждается в виде $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$ количественно при содержании в пробе Li , K , Na , Mg , Al и Fe до 20 мг каждого; присутствие Rb^+ приводит к значительным положительным ошибкам уже при соотношении $\text{Cs} : \text{Rb} = 20 : 1$.

Раствор осадителя готовят растворением 1,88 г TeO_2 и 100 мл 20—23%-ной HJ . Он вполне устойчив при хранении в склянке из темного стекла.

Метод применим для количественного определения цезия в различных природных объектах после отделения его от рубидия. Наибольшее значение он может иметь при анализе поллуцита [259], после кислотного разложения которого получается раствор, содержащий главным образом натрий и алюминий; другие элементы вообще не мешают определению или могут присутствовать в допустимых количествах.

Навеску поллуцита (~1,9 г) обрабатывают в стеклянном стакане 75 мл конц. HCl при нагревании до полного испарения кислоты. После вторичной такой же обработки навески минерала сухой остаток обрабатывают 100 мл

воды при нагревании на водяной бане в течение 2 час., затем раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают горячей водой, фильтрат вместе с промывными водами количественно переносят в мерную колбу. Аликвотную часть раствора выпаривают досуха в стакане емкостью 50 мл, сухой остаток растворяют в 0,5 мл этанола (1 : 1), приливают 4 мл CH_3COOH , после чего Cs^+ осаждают, как описано выше, в виде $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$.

Максимальная ошибка определения цезия в поллуците составляет $\pm 0,38\%$.

Определение цезия в виде тетратиоцианатовисмутата. Методика определения заключается в следующем [467, 468].

К анализируемому раствору, содержащему 20—220 мг Cs в виде Cs_2CO_3 , прибавляют (в зависимости от содержания цезия) 6—16 мл 0,5 N раствора $\text{H}[\text{Bi}(\text{SCN})_4]$. Через 8 час. выделившийся осадок $\text{Cs}[\text{Bi}(\text{SCN})_4]$ отфильтровывают (тигель Шотта G3) и промывают 3—4 мл насыщенного раствора $\text{Cs}[\text{Bi}(\text{SCN})_4]$ в 0,25 N HNO_3 . При отсасывании с помощью вакуума осадок промывают несколько раз небольшими порциями (3—4 мл) смеси (3 : 1) бензола с абсолютным этанолом, высушивают при 100°C и взвешивают.

Ошибка определения цезия $\pm 1\%$. Описано получение раствора осадителя. Другие щелочные, а также щелочноземельные металлы, магний и анионы NO_3^- и SO_4^{2-} не мешают определению; хлор-ионы должны отсутствовать.

У метода одно, но важное достоинство — возможность определения цезия в присутствии других катионов I аналитической группы.

Определение цезия в виде тетратиоцианатодиаминокромата. Методика определения заключается в следующем [14].

К исследуемому раствору добавляют двукратный избыток 3%-ного раствора тетратиоцианатодиаминокромата аммония (для осаждения 13,3 мг Cs^+ требуется 1,5 мл 3%-ного раствора реактива), полученный осадок перемешивают 10 мин., фильтруют через стеклянный фильтр-тигель № 3, промывают пропиловым спиртом до удаления избытка осадителя, промытый осадок высушивают при 110°C до постоянного веса. Аналитический фактор равен 0,2945. Осаждение цезия составляет 98,8%.

Определению цезия не мешают при соотношении Me/Cs равном: Na — 175, K — 230, Rb — 250.

Метод прост, позволяет определять цезий в присутствии большого избытка других щелочных элементов, но точность его невелика и он мало апробирован.

Определение цезия в виде смешанного гексатиоцианатовисмутата. Методика определения заключается в следующем [469].

К 1 мл анализируемого раствора прибавляют раствор $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ (4,5 или 6 мл при содержании в пробе ≤ 40 , 40—160 и 160—240 мг Cs соответственно) и через 4 часа выделившийся осадок $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ отфильтровывают (тигель Шотта G3), промывают небольшим количеством промывной жидкости (раствор 2 M NaSCN — 0,25 M HNO_3 , насыщенный

$\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$), затем — несколько раз смесью (3 : 1) бензола с абсолютным этанолом, высушивают при 100°C и взвешивают. Описано получение реактива.

Мешают Rb^+ и ионы Cl^- и SO_4^{2-} . Метод прост, но недостаточно точен; ошибка определения цезия $\leq 2,0\%$ [469].

Определение в виде солей органических полинитросоединений

Определение в виде дипикриламинов. Малая растворимость $\text{RbC}_{12}\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_{12}$ и $\text{CsC}_{12}\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_{12}$ (при 20°C — 0,034 и 0,20 % соответственно), незначительно возрастающая с температурой [762], и большой молекулярный вес осадков делают метод пригодным для определения рубидия и цезия в небольших концентрациях [357—359]. Но определение возможно только при наличии одного из элементов и в отсутствие K^+ [9]. Осаждение дипикриламинов обычно проводят при pH 7,0—8,8 [393, 692]; в кислой среде выделяется малорастворимый в воде реагент [223, 357, 358, 590]. Для уменьшения потерь за счет растворимости дипикриламинов часто рекомендуют осаждать их на холоду и применять в качестве промывной жидкости также охлажденный до 0°C насыщенный раствор соответствующего дипикриламмина. Осадителями могут быть растворимые дипикриламины лития, натрия, магния и кальция. Описано приготовление растворов реагентов [121]. Аналитический фактор 0,1632 (Rb) и 0,2327 (Cs).

Для определения цезия в растворах солей рекомендуется следующая методика [598].

К раствору, содержащему 10—120 мг Cs в объеме 20 мл и нагретому до 60 — 70°C , прибавляют при непрерывном перемешивании 100%-ный избыток осадителя (3%-ный раствор дипикриламмина лития), затем раствор с осадком охлаждают до 0 — 4°C , выдерживая при этой температуре в течение 3—5 час. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр-тигель № 3, промывают небольшими порциями охлажденного диэтилового эфира (всего ~ 10 мл), высушивают при 85 — 90°C до постоянного веса, после охлаждения в эксикаторе над силикагелем взвешивают. Осадок отвечает формуле $\text{CsC}_{12}\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_{12}$.

Ошибка определения $< 1\%$ [598].

Хара [552] определял цезий в его соединениях, применяя в качестве осадителя дипикрилат кальция (0,1 N раствор). Раствор с осадком охлаждали льдом, осадок отфильтровывали, пятикратно (по 0,8 мл) промывали водой, высушивали в течение 1 часа при 110°C и после охлаждения в эксикаторе взвешивали. При осаждении дипикрилатом кальция считается важным [711], чтобы в момент осаждения концентрация осадителя была в пределах 0,01—0,03 N.

В растворах солей рубидий и цезий могут быть определены при применении следующего варианта дипикрилатного метода [359].

К исследуемому раствору прибавляют при интенсивном перемешивании палочкой сразу (при медленном приливании результаты могут быть завышенными) все количество осадителя (3%-ный раствор дипикриламмината магния; 25—50%-ный избыток сверх необходимого по предполагаемому количеству рубидия или цезия). Образовавшийся осадок растирают палочкой и выдерживают 30 мин. (если определяемого элемента 10 мг, то оставляют стоять до 2 час.), фильтруют через тигель Гуча с пластинкой № 2, промывают 5—6 раз охлажденным до 10° С эфиром (промывная жидкость должна вытекать бесцветной), высушивают при 80—90° С и взвешивают.

Следует иметь в виду, что ионы Na^+ и Mg^{2+} способны соосаждаться с дипикриламином рубидия и цезия [121, 613], и это надо учитывать при выборе осадителя для анализа тех или иных солей.

Определению рубидия и цезия, помимо ионов калия, мешают также NH_4^+ , Tl^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+} . Цезий можно соосаждать с малорастворимым дипикриламином таллия [126, 127].

Дипикриламиновый метод, естественно, пригоден для совместного определения калия, рубидия и цезия [713]. В этом случае в качестве осадителя следует применять дипикриламминат кальция. На этой основе Сато [712] предпринял попытку использовать реакцию с солями дипикриламина для раздельного определения рубидия и цезия при их совместном присутствии в смеси. Им рекомендовано осадок совместно осажденных дипикриламинов обрабатывать смесью диоксана, амилового спирта и ксилола, экстрагируя соль рубидия, а затем отделять Cs^+ от K^+ добавлением раствора сульфата аммония в этаноле. После этого определение рубидия и цезия может быть выполнено любым методом.

Дипикриламиновый метод по точности не имеет преимуществ [488] перед перхлоратным или хлороплатинатным, но он доступнее последнего. Как достоинство надо отметить более низкие значения аналитического фактора для рубидия и цезия.

Следует иметь в виду взрывоопасность и ядовитость ДПА и его солей. Сам ДПА, плавясь при 244—246° С, взрывается при 325° С [676], но взрыв может произойти от удара, искры и трения, поэтому надо избегать хранить реагент в сухом виде или же хранить его в специальном изолированном месте [9]. Поражения кожи, вызываемые ДПА и его солями, заживают медленно [676].

Определение в виде 5-нитробарбитуратов. В методе используется малая растворимость соединений, составляющая при 24° С для $\text{RbC}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ — $1,0 \cdot 10^{-3}$, для $\text{CsC}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ — $9,3 \cdot 10^{-4}$ [538].

Для определения рубидия к 10 мл анализируемого раствора, содержащего 4,30—19,4 мг Rb, прибавляют 0,05 М раствор 5-нитробарбитуровой кислоты в 50%-ном этаноле до достижения 4-кратного избытка реагента по отношению к рубидию (при 2,15 мг Rb — уже 7-кратного), раствор выдерживают над осадком при комнатной температуре в течение 30 мин., затем — 1 час при охлаждении льдом; осадок отфильтровывают, промывают 0,01 М

раствором реагента в 50%-ном этаноле и 95%-ным этанолом, высушивают при 130—150° С и взвешивают.

Определение цезия (3,19—27,4 мг Cs) проводят аналогично (при 1,27 мг Cs — 6-кратный избыток 0,05 М раствора реагента), осадок высушивают при 130—140° С.

Средние ошибки определения $\geq 4,3$ мг Rb и $\geq 3,19$ мг Cs не превышают 0,7 и 0,6% соответственно, но значительно возрастают при определении меньших количеств элементов [538].

Для определения цезия рекомендуется также следующий ход анализа [645].

Пробу (0,1—0,2 г) растворяют в 25—30 мл воды, добавляют равный объем 95%-ного этанола и по каплям 2%-ный раствор 5-нитробарбитуровой кислоты в 50%-ном этаноле до желтоватой окраски раствора над осадком, который отфильтровывают (фильтр-тигель № 4), промывают этанолом и эфиром и взвешивают. Аналитический фактор равен 0,4357.

Кристаллические малорастворимые и легкофильтрующиеся осадки 5-нитробарбитуратов образуют также ионы K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} [476, 645, 686]; описанная методика пригодна для индивидуального определения любого из них.

Осадки 5-нитробарбитуратов рубидия и цезия более растворимы, чем соответствующих тетрафенилборатов или дипикриламинов. Поэтому реактив не нашел широкого применения, но он используется при некоторых косвенных [101, 665] определениях цезия, рубидия и калия.

Определение в виде тетрафенилборатов и солей производных тетрафенилбората натрия

Определение в виде тетрафенилборатов. Соединения рубидия и цезия состава $Me[B(C_6H_5)_4]$ характеризуются значительно меньшей растворимостью по сравнению с другими соединениями этих элементов со многими неорганическими и органическими реагентами [233]. Высокий молекулярный вес осадителя — $Na[B(C_6H_5)_4]$ позволяет использовать его для гравиметрического определения рубидия и цезия в малых концентрациях [233] и для определения их следовых количеств соосаждением с ионом аммония [100]. Большинство авторов рекомендуют поддерживать кислотность при осаждении $Me[B(C_6H_5)_4]$ в пределах pH 4—6 [239, 504, 528, 683]; есть указание [741] на возможность осаждения в щелочной среде. Обычно осаждение проводят при комнатной температуре с избытком реактива, но рекомендовано и нагревание [147]. Охлажденный раствор с осадком фильтруют через пористый стеклянный фильтр № 3 или № 4. Промывают осадки холодной водой или раствором $Na[B(C_6H_5)_4]$, насыщенным тетрафенилборатом осаждаемого металла. Тетрафенилбораты рубидия и цезия устойчивы до 240 и 210° С соответственно [374, 783], их промытые осадки высушивают до постоянного веса при 105—130° С. Аналитический фактор равен 0,2111 (Rb) и 0,2936 (Cs). См. также стр. 182.

Возможность определения рубидия и цезия осаждением их в виде $\text{Me}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ была установлена в 1949 г. [794]. Наиболее обстоятельные исследования тетрафенилборатного метода выполнили Гейльман и Гебаур [528] и Колер [596]. Методу посвящен еще ряд работ [17, 118, 374, 375, 445, 453, 504, 591, 683, 706, 707, 743, 795]. Точные и хорошо воспроизводимые результаты при определении 2—10 мг Rb или Cs достигаются при соблюдении следующего хода определения [528].

Анализируемый раствор (рН 4—6,5; подкисление раствора лучше всего проводить уксусной кислотой) нагревают до 40—50° С и медленно по каплям в него приливают 0,1 М водный раствор $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ с таким расчетом, чтобы по окончании осаждения избыток его в растворе составил 0,2%. Спустя 10 мин. образовавшийся осадок отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр при температуре ниже 20° С, промывают на фильтре минимальным количеством холодной воды, к 100 мл которой добавлено 3 мл 0,1 М раствора реагента и 0,5 мл CH_3COOH . Для осадка весом 2 мг берут 10 мл промывной жидкости, для 10 мг осадка — до 50 мл. Окончательное промывание осадка с сильным отсасыванием проводят минимальными порциями холодной воды (при 2 мг осадка — 2 порции по 0,5 мл, при 10 мг — 3—4 порции по 1 мл). Осадок высушивают при 120—125° С.

Ошибка при определении ~2 мг Rb и Cs в чистых растворах хлоридов находится в пределах соответственно от +0,003 до +0,014 мг и от +0,002 до +0,022 мг.

Для определения Rb в сцинтилляторах предложен следующий вариант тетрафенилборатного метода [572].

Анализируемый раствор, содержащий 1—10 мг Rb в объеме 90 мл, подкисляют 3 каплями 0,1 N CH_3COOH и добавляют 3 капли 0,01%-ного раствора индикатора бромкрезолового. К полученному раствору по каплям при перемешивании добавляют 8 мл 0,1 М раствора $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Осадок оставляют стоять в течение 30 мин., фильтруют и после количественного перенесения промывают на фильтре 5 раз небольшими объемами (1—2 мл) насыщенного раствора $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Общее количество раствора, используемого для перенесения и промывания осадка, составляет 30—50 мл. Осадок окончательно промывают ~1 мл воды, высушивают в течение часа при 110° С, охлаждают и взвешивают.

Определению рубидия и цезия тетрафенилборатным методом мешают ионы K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Hg^+ , Tl^+ [121, 374]. В кислой среде определению не мешают: Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Cu(II), Mn(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Zn, Al, Fe(II), Fe(III), As(III), Sb(III), Sn(IV), Ti(IV), U(VI) [17, 121, 374, 453, 591], Bi(III) (300-кратное количество [17]), Y, Dy, Er (30-кратные количества [17]). В присутствии Pb^{2+} и Co^{2+} было рекомендовано вводить комплексообразователи, например трилон Б [445, 453], а Fe^{3+} предварительно связывать фторидом натрия [706, 707]. Анионы, не мешающие определению: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} [97].

Следует заметить, что при проведении массовых анализов обычно очень трудно заранее предугадать или рассчитать определяемое количество щелочного элемента и, следовательно, придерживаться концентрационных границ, рекомендованных в известных методиках [528, 596]. В результате более поздних исследований [17] было показано, что удовлетворительные результаты могут быть получены при определении не только 2—10 мг, но даже 100 мг и более щелочного элемента. В одной из первых работ [683] есть указание на возможность определения такого количества калия. Авторы [17] сообщают, что осаждение $\text{Me}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ проходит успешно из растворов с высоким содержанием винной кислоты и из растворов, содержащих 1,5 N HCl и 2N HNO_3 , тогда как ранее считалось, что анализируемый раствор не должен быть более чем 1 N по содержанию кислоты [596], а многие исследователи отвергают осаждение из сильноокислых растворов [504, 528, 683, 706, 707]. Однако непременным условием успешной работы в таких кислых и тем более окислительных средах является возможно быстрое фильтрование осадка (в пределах 2—5 мин. после осаждения); при более длительном стоянии осадок начинает разлагаться (невысокая устойчивость осадков и осадителя являются недостатками тетрафенилборатного метода). Относительная ошибка определения не превышает 0,5—0,7%.

Некоторые авторы разрабатывали методику суммарного определения цезия, рубидия и калия и отделения их от других щелочных элементов с помощью тетрафенилборатов лития или натрия, используя низкую растворимость осаждаемых соединений в воде и разбавленных кислотах [532].

Тетрафенилборатный метод определения рубидия и цезия не является селективным, но он прост, надежен, отличается хорошей воспроизводимостью и достаточно точен для того, чтобы иметь широкое применение при анализе многих объектов.

Определение цезия в виде трифенилцианобората. Трифенилцианоборат натрия как реактив для обнаружения и определения цезия («цезигност») был предложен Гавиржем [559]. Бауман разработала следующую методику гравиметрического определения [403] (см. также стр. 184, схема 2).

К анализируемому раствору CsCl или CsNO_3 (pH ~ 3) прибавляют стехиометрический избыток 7%-ного раствора трифенилцианобората натрия $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}(\text{CN})]$ (если раствор мутный, то в него перед употреблением следует добавить $\text{Al}(\text{OH})_3$, после чего отфильтровать), осадок отфильтровывают, промывают 2 раза 1%-ным раствором $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}(\text{CN})]$ и 2 раза холодной водой (по 2 мл), высушивают при 105° С и взвешивают. Аналитический фактор равен 0,331. Стандартное отклонение при определении 20—50 мг цезия ~ 0,2 мг. В описанных условиях калий (50—100 мг) осаждается (на ~30%) только после 12-часового созревания осадка. Определение цезия возможно в присутствии 100-кратного количества калия при условии выдерживания осадка 30 мин. и переосаждения его из ацетонового раствора.

Метод пригоден для выделения радиоизотопов цезия и определения цезия в морской воде и золе растений. Предварительно необходимо отделить щелочноземельные и другие металлы в виде гидроокисей (осаждение аммиаком) и карбонатов.

Определение цезия в виде тетракис-(*n*-фторфенил)бората. В этом гравиметрическом методе [652] применяется реагент (см. гл. III), образующий легкофилтруемый осадок соединения цезия, который быстро доводится до постоянного веса при 110° С и устойчив к продолжительному нагреванию. Аналитический фактор равен 0,2536. Реагент, по мнению авторов [652], пригоден для определения цезия в присутствии ионов K^+ и NH_4^+ .

Производные $Na[B(C_6H_5)_4]$ не имеют распространения в аналитической практике; только не проверенная пока возможность определения цезия в присутствии значительных количеств калия может сделать их конкурентноспособными по отношению к $Na[B(C_6H_5)_4]$.

Определение в виде других органических соединений

Определение в виде оротатов-N,N-диметилэтанола. Осаждение этих соединений основано на резком понижении их растворимости в метанольных средах. При 20° С растворимость (в г/л) соединения цезия в воде, 70%-ном и абсолютном метаноле составляет 30,82, 3,83 и 0,31 соответственно, а соединения рубидия — 5,59, 0,49 и 0,08 [395]. Ниже приведена методика определения [395].

Пробу (20—100 мг Rb или Cs) растворяют в минимальном количестве воды, устанавливают pH 6—8, прибавляют по каплям при перемешивании ~25 мл 0,1 М раствора оротата-N,N-диметилэтаноламмония, выдерживают раствор 2 часа при 3° С, затем отфильтровывают образовавшийся осадок через пористый стеклянный фильтр (в случае определения рубидия — через максимально плотный), промывают 100%-ным CH_3OH 3 раза по 2 мл (осадок соединения рубидия — еще 70%-ным CH_3OH 2 раза по 2 мл), высушивают до постоянного веса при 105° С и взвешивают.

Мешают определению Na, K, Ag, Zn, Cd, Pb(II), Pd(II), Sn(II); не мешают щелочноземельные элементы, соли аммония, Li, Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), ионы NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , J^- .

Осаждение рубидия в виде гидротартрата. В основе метода лежит малая растворимость $RbHC_4H_4O_6$ по сравнению с $CsHC_4H_4O_6$. Осаждение гидротартратов применял еще Бунзен [432] для разделения K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Позднейший вариант метода заключается в следующем [391].

Раствор, содержащий $RbCl$, при постоянном перемешивании смешивают с насыщенным раствором $NaHC_4H_4O_6$ или, если Rb^+ присутствует в значительных количествах, — с порошком $NaHC_4H_4O_6$. Через 20 мин. осадок отсасывают, промывают ледяным насыщенным раствором $NaHC_4H_4O_6$ (0,5 мл)

и для взвешивания переводят в RbCl путем прокаливания в платиновом тигле и последующего упаривания остатка досуха с разбавленной HCl (при определении калия взвешивают непосредственно $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$; в данном случае учитывается, что $\text{RbHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{CsHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ устойчивы только до 100°C).

Цезий соосаждается только при содержании 50 мг в 0,1 мл раствора [391]. Калий должен отсутствовать, так как его гидротартрат менее растворим. Фельдман [333] применяла в качестве осадителя 2%-ный раствор винной кислоты в 96%-ном этаноле, насыщенном гидротартратом рубидия, однако это не повысило точность метода, невысокую вследствие заметной растворимости осадка [656, 657]. Отмечается и неполнота осаждения [785].

Анализ литературы последних лет указывает на появление ряда новых органических реагентов, рекомендуемых для определения рубидия и цезия (см. выше). Мы далеки от мысли отвергать новинки, отражающие успехи в области органического синтеза, но требуется тщательная проверка того, в какой степени они прогрессивны для аналитической химии рубидия и цезия.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Титриметрические методы определения рубидия и цезия не имеют широкого практического применения из-за малой специфичности. Все они являются в большинстве случаев косвенными методами, основанными на предварительном осаждении рубидия и цезия в виде перхлоратов [488, 741], перманганатов [435], дипикриламинов [360, 488], эинеаиододивисмутатов [450, 553], гексанитрокобальтатов [488, 670], гексаиодотеллуридов [260], тетрафенилборатов [557] и других малорастворимых солей. Полученные осадки обычно растворяют или разлагают и титрованием определяют какой-либо элемент в простом или комплексном анионе исходной малорастворимой соли. При этом эквивалентную точку устанавливают комплексонометрическим, потенциометрическим, кондуктометрическим или амперометрическим методами.

Как правило, перед осаждением рубидия (или цезия) из анализируемого раствора должны быть предварительно удалены ионы калия, цезия (или рубидия), аммония, таллия(I) и некоторых других элементов.

Среди титриметрических методов определения рубидия и цезия особое место занимает комплексонометрическое титрование, получившее большое распространение [351].

Каких-либо преимуществ по сравнению с весовыми методами, основанными на использовании тех же реагентов, титриметрические методы не имеют.

Достоинство титриметрических методов заключается в отсутствии операции высущивания (иногда небольшого прокаливании) выделенных осадков перед их взвешиванием. Эта операция требует значительного времени и большой осторожности из-за некоторой летучести соединений рубидия и особенно цезия.

В настоящем разделе рассматриваются только те титриметрические методы определения рубидия и цезия, в которых конечная (эквивалентная) точка титрования устанавливается при помощи специальных реагентов, цветных индикаторов, комплексонов и т. д. Использование электрохимических принципов для установления конечной точки титрования будет рассмотрено ниже (стр. 98).

Принцип метода подробно изложен в ряде классических руководств, например [58], и в настоящем разделе не рассматривается. Общие приемы титриметрического метода, его приборная техника достаточно хорошо известны и не требуют специального пояснения.

Предельные концентрации рубидия и цезия, доступные определению титриметрическими методами, равны примерно $1 \cdot 10^{-4}\%$ или около 1 мкг/мл [122]. Относительная ошибка определения обычно укладывается в интервал $0,2\text{—}2,0\%$, но очень редко бывает ниже $\pm 1,0\%$. В большинстве случаев увеличение ошибки определения рубидия и цезия и низкая воспроизводимость результатов анализа связаны с соосаждением других щелочных элементов.

Ниже приводятся наиболее часто встречающиеся в аналитической практике титриметрические методы определения рубидия и цезия, среди которых особое место занимает комплексонометрическое титрование. Все методы комплексонометрического определения рубидия или цезия являются косвенными и их использование возможно только после выделения этих элементов из их смеси или из смеси с калием, аммонием и таллием. При комплексонометрическом титровании непосредственно определяют не рубидий или цезий, а связанный с ними в малорастворимом соединении какой-либо элемент (Zn, Bi, Cu, Ni, Co, Hg и др.), образующий с тем или иным комплексом достаточно прочное комплексное соединение. В настоящее время в комплексонометрии применяют в качестве комплексообразующих веществ почти исключительно аминополикарбоновые кислоты, среди которых главное место принадлежит этилендиаминтетрауксусной кислоте (ЭДТА) [351].

Комплексонометрическое титрование Rb^+ и Cs^+ проводят с использованием ЭДТА, например, следующим образом [722].

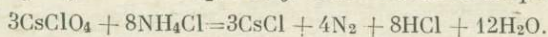
Из анализируемого раствора ($1\text{—}2 \text{ мг Rb(Cs)/мл}$) осаждают $\text{Me}_2\text{Ag}[\text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_6]$, где $\text{Me} = \text{Rb}^+$ или Cs^+ . Затем осадок растворяют в слабой HNO_3 , доводят значение pH раствора до $7\text{—}8$; к подготовленному таким образом раствору добавляют NH_4CNS и равный объем ацетона. Образовавшееся синее комплексное соединение, содержащее анион $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$, оттитровывают $0,005 \text{ М ЭДТА}$ до исчезновения синей окраски.

Относительная ошибка определения $\pm 1,0\%$ [722]. Метод не является селективным, аналогичным образом можно определять также K^+ , Tl^+ , NH_4^+ . Чувствительность метода составляет 20 мкг Rb(Cs)/мл [722].

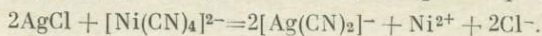
Достаточно точные результаты, почти не зависящие от состава анализируемого раствора, можно получить путем осаждения рубидия или цезия тетрафенилборатом натрия. Осадок затем растворяют в ацетоне и обрабатывают строго определенным количеством раствора этилендиаминтетраацетата ртути. Выделившуюся ЭДТА оттитровывают в ацетатной среде раствором цинка с ПАН (ПАН — металл-индикатор, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, меняющий окраску с розовой на желтую в ацетатном буфере, pH 5—7) в качестве индикатора [351].

Известно еще несколько способов комплексонометрического определения рубидия и цезия. Один из них [488, 741] заключается в осаждении CsClO_4 , высушивании осадка и восстановлении ClO_4^- -ионов до Cl^- -ионов.

Восстановление производят нагреванием (ниже температуры плавления CsCl) осадка CsClO_4 с избытком NH_4Cl в течение 1—2,5 час. в присутствии $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ как катализатора реакции:

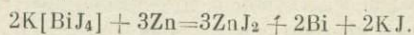


После растворения продуктов реакции в воде и подкисления раствора несколькими каплями концентрированной HNO_3 к последнему добавляют избыток 5%-ного водного раствора AgNO_3 и смеси дают кипеть в течение 5 мин. Осадок AgCl отфильтровывают, промывают сначала 0,1%-ным раствором AgNO_3 , а затем — 1%-ной HNO_3 и растворяют при нагревании в 0,1 M растворе $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$:



К раствору добавляют несколько капель насыщенного водного раствора мурексида (пурпурата аммония $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, меняющего окраску с розовой на фиолетовую) и ионы Ni^{2+} оттитровывают 0,1 M раствором ЭДТА. При содержании в исходной пробе (Cs_2CO_3) около 5 мг Cs_2O относительная ошибка определения составляет + 2,0%; при более высоком содержании Cs_2O (10—200 мг) относительная ошибка не превышает $\pm 1,0\%$.

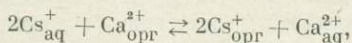
Другой способ [450] состоит в обработке 100 мл анализируемого раствора (0,1—0,3 г Cs_2SO_4) избытком титрованного 0,25 M раствора KBiJ_4 , отделении осадка $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ и определении висмута в фильтрате либо комплексонометрическим титрованием 0,05 M раствором комплексона III до обесцвечивания исходного желтого раствора, либо титрованием 0,1 M раствором NaOH с индикатором (фенолфталеин, метиловый красный) после восстановления висмута цинком по реакции



В первом случае перед титрованием в фильтрат вводят ацетатный буферный раствор для создания pH 4,5 и добавляют небольшое количество 0,1 N раствора тиосульфата натрия. Относительная отрицательная ошибка составляет 0,20—0,28%. Титр раствора комплексона III (0,05 M) отвечает 0,013572 г Cs_2SO_4 /мл. Во втором

случае определяют не висмут, а ионы Zn^{2+} , образовавшиеся в растворе после взаимодействия $KBiJ_4$ и цинка. Титр раствора $NaOH$ (0,1 М) отвечает 0,006966 г Bi /мл. Относительная (и тоже отрицательная) ошибка составляет 0,51—0,90 %.

Предложен [607] метод определения цезия в присутствии щелочноземельных элементов (до 0,1 М Ca) на основе реакции обмена:



осуществляемой путем встряхивания водного раствора соли цезия с раствором дипикриламмината кальция в нитробензоле. Одна из процедур метода [607] состоит в следующем.

К нейтральному раствору соли цезия (5—20 мг Cs) добавляют 1 мл 0,005 М $Ca(OH)_2$ и разбавляют водой до 10 мл. Затем этот раствор встряхивают с 10 мл 0,01 М раствора дипикриламмината кальция в нитробензоле. После отделения органической фазы отбирают из последней 9 мл, добавляют 9 мл 0,1 М HCl и встряхиванием извлекают Ca^{2+} в водную фазу. В аликвотной части этой фазы определяют содержание Ca^{2+} титрованием 0,005 М раствором ЭДТА при pH 7—11 с индикатором эриохром черным T до переходе красной окраски в синюю. Количество цезия Cs (x) вычисляют из соотношения $x = A - km$, где m — количество Ca^{2+} в первом экстракте, а A и k — константы, определяемые путем титрования растворов с известным содержанием цезия. Относительная ошибка анализа $\pm 0,8\%$ [607].

Помимо комплексонометрического титрования, иногда применяют другие косвенные методы, основанные либо на окислительно-восстановительных реакциях, либо на простых реакциях осаждения (аргентометрия). Приводимые ниже примеры иллюстрируют эти методы.

Анализируемый раствор, содержащий только хлорид рубидия (или цезия) и предварительно освобожденный от примесей ионов K^{+} , NH_4^{+} , Tl^{+} и SO_4^{2-} , обрабатывают 1,5—1,75-кратным избытком 20%-ной $HClO_4$. Затем добавляют 2 мл C_2H_5OH , содержащего 0,3% $HClO_4$, осадок $RbClO_4$ (или $CsClO_4$) отфильтровывают и промывают трижды этанолом, свободным от $HClO_4$. После этого осадок переносят в тигель, смешивают с 2 ч. $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и 4 ч. Na_2CO_3 и доводят до плавления. После охлаждения содержимое тигля переносят в коническую колбу, растворяют в воде, ионы оттитровывают по методу Фольгарда [488].

Рубидий (или цезий) осаждают в виде дипикриламмината, затем осадок промывают эфиром и растворяют в ацетоне, добавляют оттитрованный избыток раствора $VCl_2 \cdot 6H_2O$ или $VSO_4 \cdot 7H_2O$, заканчивая анализ обратным титрованием этого избытка раствором железоаммонийных квасцов в присутствии сафранина T как индикатора до появления красной окраски [360, 488].

Относительная ошибка определения при содержании в растворе 0,02—0,07 мг $Rb(Cs)$ /мл составляет $\pm 1,0\%$ [360].

Цезий осаждают в виде $Cs_3[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$, затем гексанитрокобальтат цезия восстанавливают избытком оттитрованного раствора

$\text{VCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с последующим определением избытка этого раствора титрованием раствором железоммонийных квасцов в присутствии сафранина в качестве индикатора [488].

Согласно методу [553], основанному на использовании для титриметрического определения цезия осадка $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$, этнеинододивисмутат цезия растворяют в 10%-ной HCl , содержащей 0,5 г KCN , и после добавления 1—2 мл крахмального раствора титруют 0,02 M раствором KJO_3 до исчезновения окраски крахмала. Количество цезия (m) в виде CsCl вычисляют из соотношения $m = 0,5606 \cdot A$ мг, где A — объем 0,02 M раствора KJO_3 . При содержании в исходном растворе 1—10 мг CsCl отрицательная относительная ошибка колеблется в пределах от $-0,2$ до $-2,0\%$; увеличение исходного количества CsCl до 20 мг вызывает уже появление положительной относительной ошибки 0,7% [553].

Довольно сложный по исполнению иодометрический метод был разработан для определения суммарного содержания рубидия и цезия в присутствии калия [802]. В методе предусмотрена последовательная обработка смеси диiodиодаатов калия, рубидия и цезия четыреххлористым углеродом с различным содержанием иода. Выделяющийся в результате разложения диiodиодаатов иод оттитровывают 0,005 N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Прямые титриметрические методы определения рубидия и цезия ограничены методом неводного титрования, применяемым для определения основного вещества в органических солях рубидия и цезия [192]. Анализ производят следующим образом.

Навеску соли (0,2—0,7 г) растворяют в 40 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 4—5 капель 0,2%-ного уксуснокислого раствора индикатора (метилловый фиолетовый) и титруют 0,1 M уксуснокислым раствором HClO_4 . Концом титрования считают переход сине-зеленого цвета раствора к чисто зеленому.

Поиск новых реагентов для титриметрических методов определения рубидия и цезия проводится пока бессистемно; не выдвинуто до сих пор никакой рабочей гипотезы для рационального отбора уже известных или синтеза новых малорастворимых соединений рубидия и цезия. Поэтому время от времени появляются работы с описанием новых методов определения рубидия и цезия, все отличие которых от ранее известных заключается в использовании другого малорастворимого и часто малоизвестного соединения этих элементов. Так, были предложены методы комплексометрического определения рубидия и цезия, основанные на осаждении $\text{Rb}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ [418]; $\text{Cs}[\text{Bi}(\text{SCN})_4]$ [467]; $\text{Rb}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [466, 670]; $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [465] и ряда других соединений. Каких-либо преимуществ эти методы по сравнению с рассмотренными выше не имеют. Вопросы соосаждения калия и рубидия с осадками цезиевых солей, или калия и цезия с осадками рубидиевых солей не исследовались. Относительные ошибки определения рубидия и цезия в большинстве случаев составляли $\pm (1,0-2,0)\%$.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Фотометрическое определение рубидия и цезия основано на образовании последними окрашенных соединений (преимущественно малорастворимых) и измерении оптической плотности полученного затем раствора. Возможности метода (время, затрачиваемое на анализ, специфичность, чувствительность и точность) зависят от характера взаимодействия рубидия и цезия с аналитическими реагентами, прежде всего органическими. Однако в настоящее время пока не найдены избирательно действующие реагенты, образующие с рубидием и цезием комплексные соединения, обладающие устойчивостью, необходимой для фотометрического определения. Поэтому немногочисленные фотометрические методы определения рубидия и цезия не имеют большого практического значения; они требуют предварительного разделения элементов, отделения их от примесей соединений калия, аммония и таллия, малонадежны и обладают низкой чувствительностью.

Из фотометрических методов при определении рубидия и цезия используются преимущественно спектрофотометрические. Колориметрические, нефелометрические [115] и фотоэлектроколориметрические методы почти не применяются.

Принцип спектрофотометрического метода определения элементов обстоятельно изложен в ряде специальных руководств и общих обзорах, поэтому в настоящем разделе не рассматривается [13, 257, 404, 448, 639].

В основе количественных расчетов при спектрофотометрическом методе определения рубидия и цезия лежит закон Бугера — Ламберта — Бера, математическим выражением которого является уравнение

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl,$$

где D — оптическая плотность (погашение, экстинкция); I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через поглощающую среду светового потока соответственно; ε — молярный коэффициент погашения (удельное молярное поглощение, л/г-моль·см); c — концентрация определяемого вещества, г-моль/л; l — толщина слоя поглощающего раствора, см.

Перед спектрофотометрическим анализом должно быть проверено соблюдение закона Бугера — Ламберта — Бера для раствора данной концентрации, длина волны монохроматического света и других условий анализа (рН среды, время, температура и т. д.). Закон Бугера — Ламберта — Бера имеет свои ограничения. Диссоциация соединений, ассоциация и гидролиз молекул, образование ионных пар и другие химические изменения состава частиц, поглощающих свет, приводят к отклонению от прямой пропорциональности между концентрацией и оптической плотностью раствора. Поэтому для концентраций, больших 10^{-3} М, этот закон часто

неприменим. В этом случае необходимо строить калибровочную кривую во всей рабочей области концентраций.

Подготовка проб к анализу. Спектрофотометрический метод является типичным методом анализа растворов, поэтому основная задача при подготовке проб заключается в их растворении без потерь рубидия и цезия и без загрязнения этими элементами полученного раствора. Подробные рекомендации по растворению различных проб приведены в гл. VI.

Чувствительность и ошибки метода. Молярный коэффициент погашения ϵ характеризует чувствительность фотометрической реакции. Чем выше значение ϵ , тем меньшее содержание элементов можно определить спектрофотометрическим методом.

Чувствительность большинства спектрофотометрических методов определения рубидия и цезия (при $\epsilon = 12\,000 - 18\,000$) не превышает $1 \cdot 10^{-4}\%$ для проб весом 1 г при условии отсутствия других щелочных элементов. Минимальное поглощение, обнаруживаемое современными приборами, составляет величину, равную 0,0005. Однако работа с растворами, поглощение которых меньше 0,2, приводит к ошибке анализа порядка 10% или больше [448]. Наиболее благоприятный для измерений интервал значений оптической плотности составляет 0,2—0,7, в пределах которого ошибка измерений концентраций рубидия и цезия не превышает 4—5% [448].

Дополнительным источником ошибок при определении примесей рубидия и цезия является поправка на холостой опыт. Почти все реагенты для спектрофотометрического определения рубидия и цезия имеют собственное светопоглощение — часто в области длин волн светопоглощения образующегося комплексного соединения. Если поглощение холостого раствора велико, то точность результатов анализа будет мала из-за плохой воспроизводимости результатов холостого опыта.

Применение метода. Известно очень ограниченное число реагентов, применяемых для спектрофотометрического определения рубидия и цезия.

Определение с диэтилкриламином (2,2',4,4',6,6'-гексанитродидиэтилкриламином). Это наиболее распространенный реагент для определения цезия или рубидия в растворах, не содержащих ионов K^+ , NH_4^+ и Tl^+ . Разработано два варианта метода с применением этого реагента [488, 498, 613]. Первый вариант (для растворов, содержащих 2—20 мг Rb(Cs)/мл) заключается в следующем.

Осаждают диэтилкрилат цезия (или рубидия) 3%-ным раствором диэтилкрилат магния. Полученный осадок затем промывают диэтиловым эфиром (диэтилкрилат магния в отличие от диэтилкрилатов рубидия и цезия растворим в диэтиловом эфире), растворяют в ацетоне, разбавляют полученный раствор 0,001 М раствором Na_2CO_3 (или NaOH) и спектрофотометрируют (спектрофотометр СФ-4) при 400—470 нм относительно 0,001 М

раствора Na_2CO_3 (или NaOH) [61, 488]. Так как поглощение раствора не подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера, то для определения концентрации применяют калибровочные кривые.

По второму варианту цезий определяют косвенным методом по светопоглощению дипикрилами́на. Метод пригоден для определения радиоактивного цезия с предварительным его удалением из вводимого в спектрофотометр раствора [613].

Из нагретого до $60-70^\circ \text{C}$ анализируемого раствора, содержащего радиоактивный цезий, при $\text{pH } 8,0-9,6$ осаждают дипикрилат цезия добавлением 3%-ного раствора дипикрилат магния. Затем суспензию

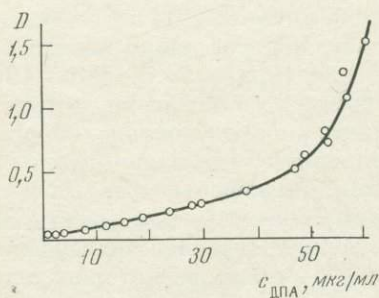


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения концентрации дипикрилами́на (ДПА) [613]

охлаждают до 1°C , осадок отделяют и промывают безводным этиловым эфиром. Сухой осадок растворяют при небольшом нагревании в этилацетате (на 2 мг Cs в осадке требуется 10 мл этилацетата) и в полученный таким образом красный раствор добавляют равный объем 0,5 М HCl . При этом происходит разложение дипикрилат цезия, хлорид радиоактивного цезия остается в водной фазе, а дипикриламин переходит в органическую фазу, изменяя ее красный цвет в желто-оранжевый. Аликвотную часть органической фазы разбавляют этилацетатом до концентрации дипикрилами́на 25—35 мг/мл, спектрофотометрируют (спектрофотометр Бекмана) при 375 нм и определяют концентрацию дипикрилами́на (и соответственно цезия) по калибровочной кривой (рис. 1).

Относительная ошибка такого определения $\pm 2\%$ [613]. При использовании простого колориметра с фиолетовым фильтром ошибка определения возрастает до 3,0% [488].

Определение с гексанитрогидразобензолом. Другим реагентом, близким к дипикриламину по характеру своего действия, является гексанитрогидразобензол [343]. Условия определения рубидия (или цезия) с использованием в качестве реагента моновалентной соли гексанитрогидразобензола (насыщенный водный раствор) остаются почти такими же, как и в случае применения дипикрилат магния [343]. Относительная ошибка определения рубидия и цезия (10—130 мг/мл) в их чистых растворах составляет 2—5%, а в присутствии таких ионов, как Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Sr^{2+} при их содержании 0,25—50 мг/мл, относительная ошибка увеличивается до 18% [343].

Определение с пикриновой кислотой (2,4,6-тринитрофенолом). Реагент образует с Rb^+ и Cs^+ пикраты, водные растворы которых имеют интенсивную полосу поглощения с максимумом при 360 нм и в достаточно широкой концентрационной области (1—20 мг $\text{Cs}/\text{мл}$) отвечают закону Бугера — Ламберта — Бера. Молярные коэффициенты погашения растворов пикратов рубидия и цезия в 0,01 M NaOH при 360 нм равны $1,451 \cdot 10^4$ и $1,444 \cdot 10^4$ соответственно [562]. Для образования в растворе пикратов рубидия и цезия применяется концентрированный раствор пикриновой кислоты в абсолютном этаноле. Во избежание выделения пикриновой кислоты температура реакционной смеси не должна быть ниже 20° С [488].

Спектрофотометрический метод, основанный на светопоглощении пикратов рубидия и цезия, был предложен [562] для определения этих элементов после разделения их смеси (при молярных соотношениях $\text{KCl} : \text{RbCl} : \text{CsCl} = 1 : 1 : 1$ и $10 : 1 : 1$) методом хроматографии на бумаге.

Для разделения K^+ , Rb^+ и Cs^+ аликвотную часть их анализируемого раствора с общей концентрацией 0,003—0,025 M наносят на хроматографическую бумагу (тип «Шлейхер и Шюльц»), затем бумагу высушивают и на место нанесения пробы добавляют равный объем 0,1—0,2 M раствора пикрата лития. Хроматограмму развивают при помощи нитробензола, насыщенного водой, при 20° С в течение 16 час. Все три элемента образуют хорошо изолированные желтые зоны пикратов. После удаления нитробензола обработкой хроматограммы бензолом, а затем теплым воздухом желтые зоны, содержащие рубидий и цезий, вырезают и обрабатывают 3—4 мл 0,01 M NaOH . Пикраты рубидия и цезия переходят в раствор, который спектрофотометрируют при 360 нм (спектрофотометр Unicam SP-500, щель — 0,1 мм, кювета с $l = 1$ см) относительно раствора пикрата лития (холостой опыт с развитием хроматограммы пикрата лития в тех же условиях). Стандартные растворы готовят из чистых пикратов рубидия и цезия в 0,01 M NaOH .

Для смеси с молярным соотношением $\text{KCl} : \text{RbCl} : \text{CsCl} = 1 : 1 : 1$ при содержании 6,0—53,0 мкг Cs максимальная средняя квадратичная ошибка определения цезия (вероятность 0,95) составляет $\pm 0,99$ мкг , а средняя относительная ошибка не превышает $\pm 2,1\%$. Для той же смеси при содержании 4,0—34,0 мкг Rb максимальная средняя квадратичная ошибка определения составляет $\pm 0,66$ мкг , а средняя относительная ошибка $\pm 4,4\%$ [562].

Определение с применением гетерополисоединений. Для косвенного спектрофотометрического определения цезия использовано некоторое различие в растворимости кремнемолибдатов [35], кремневольфраматов [542, 600] и фосфоромолибдатов [568] рубидия и цезия. Общим для всех предложенных методов является осаждение из кислого анализируемого раствора малорастворимого гетерополисоединения цезия, центрифугирование и промывка осадка, восстановление гетерополисоединения до молибденовой

**Фотометрическое определение цезия с использованием
гетерополисоединений**

Условия анализа	Реагент		
	$H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ [35]	$H_4[Si(W_3O_{10})_4]$ [600]	$H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ [568]
Концентрация цезия в момент осаждения, мг/мл	0,16—0,30 (CsCl)	0,13—0,90 (CsCl)	0,002—0,06 (Cs)
Концентрация кислоты перед осаждением, М	10,0 (HCl)	6,0 (HCl)	3,0 (HClO ₄)
Количество осадителя, мл на 1 мл пробы	—	1,0 (5%-ный раствор)	0,3 (14%-ный раствор)
Восстановитель	SnCl ₂ (5%-ный раствор)	TiCl ₃ (0,2%-ный раствор)	N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ (0,6 мг/мл)
Длина волны, нм	—	725	805
Относительная ошибка, %	от -6,3 до +0,2	от -7,5 до +1,50	—
Средняя квадратичная ошибка (для образца без примесей)	—	0,399 ± 0,0077 мг/мл Cs (n = 12)	0,25 ± 0,0082 мг Cs (n = 12)
Максимально допустимое количество рубидия, калия и аммония в пробе, мг/мл	Rb — 0,08. Относительная ошибка +33% (Cs — 0,06)	Rb — 0,56 *; K — 7,50; NH ₄ — 1,0	Rb — 0,02; K — 1,0; NH ₄ — 1,4. Относительная ошибка +3,8% (Cs — 0,012)

* Результаты экспериментальной проверки авторами [600] не приводятся.

или вольфрамовой сини и спектрофотометрирование раствора с оценкой содержания цезия по калибровочной кривой (табл. 21). Наибольшей чувствительностью обладает метод осаждения цезия при помощи фосфомолибденовой кислоты [568]. Все три метода не могут быть использованы для анализа проб, содержащих, помимо цезия, достаточно большие количества ионов рубидия, калия и аммония [206]. Тем не менее осаждение кремневольфрамата цезия в некоторой степени, видимо, позволяет произвести отделение рубидия. По данным работы [542], первое осаждение кремневольфрамата цезия приводит к переходу в осадок около 15% содержащегося в растворе рубидия, но последние два переосаждения (с растворением кремневольфрамата цезия в небольшом объеме 6 М NaOH) позволяют получить осадок, не содержащий заметных количеств рубидия.

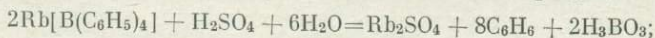
Спектрофотометрическое определение цезия с использованием вольфрамовой сини производят следующим образом [542].

К исходному раствору, содержащему 100—1000 мкг Cs в 10 мл 6 М HCl, добавляют при перемешивании 1 мл 0,13 М раствора кремневольфрамовой кислоты. Смесь выдерживают около 30 мин., выделившийся осадок отделяют

центрифугированием и трижды промывают 5 мл 6 М НСl. Промытый осадок растворяют в нескольких каплях 6 М NaOH, добавляют 2 мл ацетатного биферного раствора, доводят рН до значения, равного 2,8—3,1. Затем к раствору приливают 0,5 мл раствора восстановителя, содержащего в 100 мл воды по 10 г дитионита и сульфита натрия. Окрашенный раствор разбавляют до определенного объема водой и спектрофотометрируют при 640 нм. Интенсивность окраски подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера.

Определение в виде гексагалогенилатинов. Водные растворы, содержащие Cs^+ , $H_2[PtCl_6]$ и $SnCl_2$, имеют золотисто-желтый цвет, обусловленный присутствием $Cs_2[PtCl_4]$. Максимум светопоглощения такого раствора приходится на 470 нм, а ошибка спектрофотометрического определения цезия, основанного на образовании $Cs_2[PtCl_4]$, составляет $\pm 4,5\%$ [488]. Предложено [488] производить фотометрическое определение цезия, используя $Cs_2[PtJ_6]$. Максимум светопоглощения раствора, содержащего это соединение, отвечает 490 нм. Ошибка определения цезия в этом случае не превышает $\pm 4,3\%$ [488].

Определение с тетрафенилборатом натрия. Косвенный спектрофотометрический метод определения рубидия и цезия основан на осаждении малорастворимых тетрафенилборатов рубидия и цезия, выделяющих при действии сильной кислоты борную кислоту:



борная кислота с 1,1-диантримидом образует окрашенное в синий цвет комплексное соединение [682], молярный коэффициент погашения которого при 620 нм равен 16520 ± 95 . Если использовать это комплексное соединение для косвенного определения рубидия и цезия в их соединениях, то относительная ошибка определения рубидия (50—200 мкг) и цезия (50—300 мкг) составит $\pm 4,4$ и $-1,4\%$ соответственно [682].

Для спектрофотометрического определения рубидия и цезия предложено [419] использовать образование в растворе соединения состава $Rb_2Sr[Cu(NO_2)_6]$, молярный коэффициент погашения (ϵ) которого при 350 нм равен 270. Чувствительность этого метода составляет всего 1—40 мкг, а относительная ошибка равна $\pm 2,5\%$.

Определение с тетраподвисмутовой кислотой. $H[BiJ_4]$ образует с цезием малорастворимое соединение состава $Cs_3[Bi_2J_9]$, используемое в косвенном спектрофотометрическом методе определения цезия. Методика заключается в следующем [555].

Анализируемое твердое водорастворимое соединение (около 45 мкг Cs) обрабатывают охлажденной льдом $H[BiJ_4]$, осадок отфильтровывают, промывают несколько раз по 1 мл ледяной уксусной кислоты и растворяют в 3 мл 3%-ной HNO_3 при нагревании (до 90°С). К полученному раствору добавляют 20 мл раствора KCN (10 г KCN на 1 л 0,1%-ного водного раствора аммиака), 40 мл 1%-ной HNO_3 предварительно обработанной 8 мл раствора дитизона в хлороформе, и 15 мл хлороформного раствора дитизона (60 мг дитизона в 500 мл $CHCl_3$). После встряхивания в делительной воронке орга-

ническую фазу отфильтровывают через фильтровальную бумагу и спектрофотометрируют при 500 *нм* [555].

Закон Бугера—Ламберта—Бера соблюдается, если концентрация цезия в фотометрируемом растворе лежит в области 2,3—45 *мкг*. Если в исходной пробе на 1 *мкг* Cs содержится более 80 *мкг* K или 1 *мкг* Rb, то относительная ошибка определения цезия не превышает 10%. При определении примеси цезия (2,5 *мкг*) в присутствии небольших количеств калия (10—100 *мкг*) относительная ошибка не превышает 0,2% [555].

Последний метод (среди всех ранее рассмотренных) является наиболее целесообразным для практического использования, так как позволяет производить определение цезия в присутствии небольших количеств калия и рубидия с вполне приемлемой величиной относительной ошибки. В ближайшие годы вряд ли следует ожидать появления более экспрессных, точных и чувствительных спектрофотометрических методов определения рубидия и цезия, чем висмутидный.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электрохимические методы, так же как и фотометрические, не относятся к категории селективных методов определения рубидия и цезия. Электрохимическому анализу обязательно должно предшествовать разделение этих элементов. Правда, последнее время проводятся исследования, направленные на улучшение избирательности этой группы методов анализа при помощи более тонкого регулирования окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах.

Несмотря на большое разнообразие электрохимических методов, определение рубидия и цезия производят преимущественно методами полярографии и электрохимических индикаторов (потенциометрическое и кондуктометрическое титрование).

Полярографическое определение

Полярографические методы определения рубидия и цезия не имеют широкого применения и используются преимущественно для определения примесей этих элементов в растворах, не содержащих ионов других щелочных металлов. Это обстоятельство связано с особенностями электрохимического поведения рубидия и цезия. Потенциалы полуволн восстановления $Rb^{+}.aq$ и $Cs^{+}.aq$ на ртутном каплюющем электроде относительно нас. кал. э. равны — 2,418 и — 2,09 *в* соответственно (25° C, фоновый электролит 0,1 *М* раствор $[(CH_3)_4N]Cl$) [134], т. е. лежат в далекой отрицательной области потенциалов, очень близки друг к другу и к потенциалам других щелочных металлов, прежде всего к натрию и калию. Кроме того, в этой узкой области потенциалов находятся

значения потенциалов полуволн почти всех щелочноземельных и редкоземельных элементов [91].

Из обычной полярографической практики известно, что для одновременного определения двух ионов необходима разница потенциалов полуволн не менее 0,2 в. Методом дифференциальной полярографии можно определить одновременно ионы, имеющие разницу потенциалов около 0,1 в. Отсюда следует, что без предварительного химического разделения можно определить полярографически только суммарное количество рубидия и цезия. Однако и в этом случае точность определения будет невелика, так как коэффициенты диффузии указанных ионов отличаются друг от друга [134, 573].

Принцип метода подробно описан в многочисленных монографиях [55, 134, 756].

Аппаратура. Широко распространенный интерес к полярографии привел к выпуску промышленностью различных стандартных приборов, для знакомства с которыми мы отсылаем читателя к специальным руководствам [55, 134, 341, 756]. Полярографическое определение рубидия и цезия производят с помощью как обычных ртутных капельных электродов (время капания 3,6 сек., скорость истечения 1,6 мг/сек, константа капилляра $1,693 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{-1/2}$ [449, 717]), так и специальных электродов [91, 679, 728]. В частности, в амальгамной полярографии с накоплением применяют [91, 92] твердый пленочный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, вклеенную с помощью эпоксидной смолы во фторопластовую или кварцевую оправу. Рабочая поверхность такого электрода составляет около 3 мм². Предложен твердый электрод [679, 728] на основе кремнийорганического полимера, содержащего графит, с рабочей поверхностью 0,25—0,40 см².

В качестве индифферентного электролита (фона) для определения рубидия и цезия применяют растворы четвертичных аммониевых солей и оснований в неводных растворителях (изопропанол, ацетон, диметилформамид, ацетонитрил и т. д.). Концентрацию индифферентного электролита меняют в широких пределах: от 0,1 до 1 М при обычных определениях и от 0,01 до 0,1 М при анализе следов.

Чувствительность и ошибки метода. Обычным полярографическим методом с использованием ртутного капающего электрода можно определять рубидий и цезий уже при содержании их в растворе $7 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л [91, 449]. Чувствительность метода амальгамной полярографии с накоплением составляет $8 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л [91].

Если в анализируемом растворе находится только один из близких по свойствам щелочных элементов, то его полярографическое определение можно выполнить с достаточно высокой точностью. Так, в присутствии лития в 0,1 М растворе $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ (80%-ный изопропанол) точность определения рубидия (или цезия)

составляет 0,5% [717]. Для метода амальгамной полярографии с накоплением (предварительное концентрирование металла путем электролиза на амальгамном катоде с последующим электрорастворением и снятием вольт-амперных кривых) средняя ошибка измерений не превышает 2—7% [91, 92].

Так как схема почти любого полярографа позволяет измерять ток силой до нескольких сотен микроампер, то верхний предел измерения концентрации рубидия и цезия находится около 0,01 *M*. Более концентрированные растворы необходимо разбавлять.

П р и м е н е н и е м е т о д а. Предложено [483] определять цезий в присутствии натрия и калия методом дифференциальной полярографии, основываясь на различии между подъемом (*h*) и спадом (*a*) дифференциальной полярографической кривой (рис. 2).

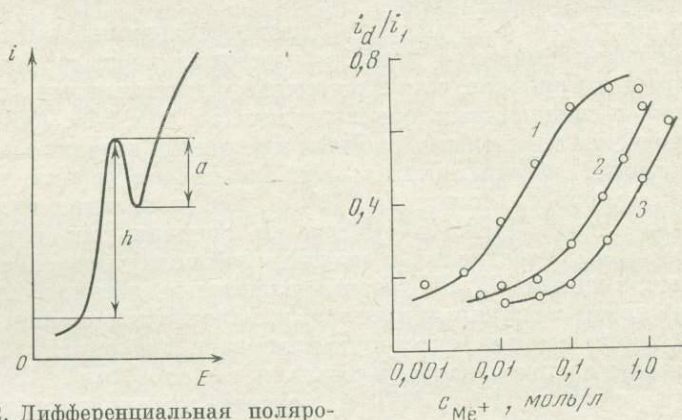


Рис. 2. Дифференциальная полярографическая кривая [483]

h — подъем кривой; *a* — спад кривой

Рис. 3. Влияние концентрации катионов на высоту полярографической волны (*i_d*) для раствора $2 \cdot 10^{-4}$ *M* коричневого альдегида в 0,1 *M* LiOH, содержащего 2% этанола и $1 \cdot 10^{-4}$ % желатина [400]

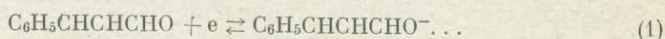
1 — Cs⁺; 2 — Rb⁺; 3 — K⁺; *i₁* — полярографическая волна, отвечающая реакции (1)

С увеличением концентрации щелочного элемента это различие увеличивается. Пусть по эталонной кривой для цезия (примесь) и калия найдены значения *a₂₀* и *a₁₀* соответственно, отвечающие одному и тому же подъему *h* и 100%-ному содержанию каждого элемента. Для анализируемого образца при той же величине *h* получено для цезия значение *a₂*. Тогда искомое содержание Cs (*x*) будет равно

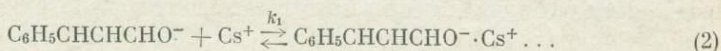
$$x = \frac{a_2 - a_{20}}{a_{10} - a_{20}} \cdot 100\%.$$

Калибровочные кривые строятся в виде зависимости *h* (и *a*) от концентрации каждого элемента в смеси.

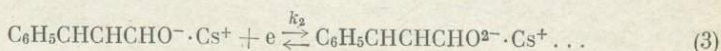
Определенные перспективы для полярографического определения рубидия и цезия в присутствии других щелочных металлов открывает новое направление [400], связанное с восстановлением на ртутном катоде продуктов взаимодействия органических радикал-анионов с Rb^+ или Cs^+ . В частности, коричный альдегид в растворе LiOH (0,1 М) восстанавливается на ртутном электроде с образованием радикал-аниона:



Радикал-анион может взаимодействовать с Cs^+ по реакции



Образовавшийся металлкетильный радикал затем восстанавливается:



Высота полярографической волны (i_d) для ионов Rb^+ и Cs^+ зависит от соотношения констант скорости (k_1/k_2) реакций (2) и (3). Если высоту полярографической волны реакции (1) записать в виде i_1 , то отношение i_d/i_1 будет определяться концентрацией ионов Rb^+ или Cs^+ (рис. 3). Из рис. 3 следует, что растворы, содержащие 0,1 *г-ион* $\text{Cs}/\text{л}$, дают более высокую полярографическую волну, чем растворы той же концентрации ионов Rb^+ и K^+ . Было установлено, что в области концентраций 0,003—0,1 *г-ион/л* цезий может быть определен с относительной ошибкой $\pm 5\%$ в присутствии не более 0,03 *г-ион* $\text{Rb}^+/\text{л}$, 0,02 *г-ион* $\text{K}^+/\text{л}$ и 0,1 *г-ион* $\text{Na}^+/\text{л}$ [400]. Относительная ошибка определения Cs^+ возрастает при концентрации $\text{Cs}^+ < 0,003$ и $> 0,1$ *г-ион/л*.

Найдено, что использование α , β -ненасыщенных карбонильных соединений различной структуры может привести к увеличению чувствительности и селективности полярографического определения Cs^+ и Rb^+ . Состав аниона не влияет на величину i_d . Та же самая высота полярографической волны была получена для всех галогенидов рубидия и цезия, их перхлоратов и сульфатов. Ниже приведена методика определения цезия [400].

Анализируемый образец (около 0,017 *г* CsCl) растворяют в 10 *мл* 0,1 М раствора LiOH . Из полученного раствора переносят 9,7 *мл* в полярографическую ячейку, добавляют 0,1 *мл* 0,01%-ного раствора желатина и всю смесь подвергают деаэрации (пропускание инертного газа). Затем в ячейку вводят 0,2 *мл* 0,01 М раствора коричневого альдегида и еще раз в течение 30 сек. удаляют воздух из раствора, после чего начинают запись полярографической кривой при начальном напряжении — 0,8 *в* (рекомендуется начинать запись по истечении 1 мин. с момента добавления раствора коричневого альдегида). Измеряют высоту волны i_2 [включает, помимо реакции (1—3), еще реакцию $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCHO}^- + e \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCHO}^{2-}]$ при —1,62 *в* (рис. 4) как стандартной для двухэлектронной реакции восстановления. Высота волны $i_d + i_1$ должна составлять 20—70% от высоты волны i_2 . Если же высота волны

$i_d + i_1$ меньше или больше указанного предела, то либо растворяют большее количество образца в LiOH, либо разбавляют раствор дополнительным объемом раствора LiOH, содержащим коричный альдегид. Высоту волны $i_d + i_1$ измеряют при $-1,35$ в, а i_2 — при $-1,62$ в (см. рис. 4), затем вычисляют отношение $2(i_d + i_1 - 0,5i_2)/i_2$, величину последнего сравнивают с калибровочным графиком.

Пятикратный избыток ионов Rb^+ и K^+ и 20-кратный избыток ионов Na^+ не мешают определению цезия.

Представление о косвенных полярографических методах определения рубидия и цезия может дать метод [728], основанный на

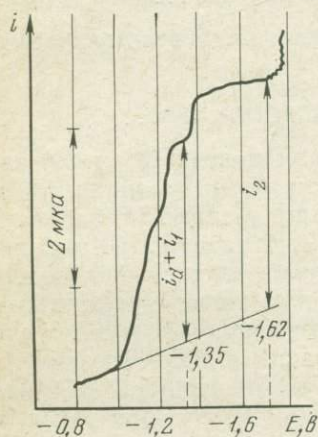


Рис. 4. Вид полярографической волны для раствора $2 \cdot 10^{-4} M$ коричневого альдегида в $0,1 M$ LiOH, содержащего 2% этанола и $1 \cdot 10^{-4}\%$ желатина [400]
Концентрация Cs^+ $0,1$ г-ион/л

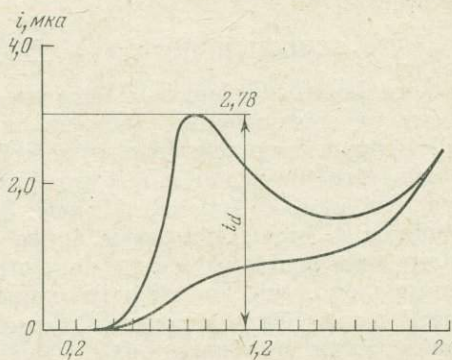


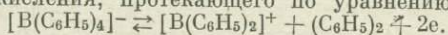
Рис. 5. Циклическая полярографическая кривая тетрафенилбората натрия [728]

Концентрация $Na[B(C_6H_5)_4]$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH 5,0; скорость поляризации $0,67$ в/мин; $E_{1/2} = 0,44$ в. Относительная ошибка определения полувысоны $\pm 2,73\%$

осаждении их в виде тетрафенилборатов с последующим полярографическим определением аниона тетрафенилбората.

Раствор анализируемого образца, содержащий 3—30 мг Cs в 5 мл ацетатного буферного раствора (pH 5) и 1—2 капли 2%-ного раствора $Al(NO_3)_3$, обрабатывают $0,05 M$ раствором тетрафенилбората натрия. Осадок $Cs[B(C_6H_5)_4]$ отфильтровывают, промывают $0,1 M$ CH_3COOH для удаления избытка ионов $[B(C_6H_5)_4]^-$, растворяют в 10 мл ацетона и разбавляют до 25 мл ацетатным буферным раствором (pH 5). Концентрацию тетрафенилборатного аниона определяют полярографически, используя в качестве катода (индикаторного, рабочего электрода) электрод из кремнийорганического каучука, покрытого графитом [679]. Электролизером служила Н-об-

разная ячейка, связанная с каломельным электродом агар-агаровым солевым мостиком. Общее сопротивление ячейки и электродов не превышало 300 ом. Циклическая полярографическая кривая (рис. 5) является результатом электрохимического окисления, протекающего по уравнению



Потенциометрическое титрование

Электрохимические методы определения эквивалентной точки при титриметрическом определении рубидия и цезия (электрометрическое титрование) повышают чувствительность и надежность анализа. Классификация методов электрометрического титрования основана на видах проводимых измерений, но общим признаком этой группы методов анализа является применение в качестве индикаторов или детекторов конечной точки титрования тех или иных электродов, либо помещаемых в титруемый раствор, либо находящихся вне электролитической ячейки.

Измерение потенциала индикаторного электрода лежит в основе потенциометрического титрования; при кондуктометрическом титровании проводят измерение электропроводности раствора и т. д. По сравнению с полярографическими методами электрометрическое титрование для определения рубидия и цезия применяется реже.

Основные принципы метода потенциометрического титрования, аппаратура и условия практического использования подробно изложены в ряде руководств [119, 414]. При потенциометрическом определении рубидия и цезия применяют обычные приемы титриметрического анализа; переводят ионы Rb^+ или Cs^+ в осадок, который затем растворяют и из полученного раствора осаждают нитратом серебра либо галогенид-ионы, либо другие анионы, входящие в состав первоначального осадка. Такая последовательность операций была вызвана отсутствием ион-селективных (для Rb^+ или Cs^+) электродов. Индикаторным электродом для реакций с участием Ag^+ -ионов является серебряный электрод, подготовленный к измерениям по способу Кларка [119].

Цезиевый ион-селективный электрод [455] получают путем смешивания фосфоромолибдата цезия с кремнийорганическими соединениями, высушиванием смеси и прессованием под давлением 1100—1200 атм. Полученный таким образом диск (диаметр 25 мм, толщина 3 мм) выдерживают в течение 24 час. в 0,1 М растворе $CsNO_3$. Затем диск вставляют при помощи резиновых манжет в стеклянную трубку, наполненную 0,1 М раствором $CsNO_3$ и содержащую платиновую проволоку для контакта с внешней измерительной цепью. Такой электрод чувствителен не только к ионам Cs^+ , но и к ионам Rb^+ и Tl^+ [455], т. е. не является полностью селективным.

Чувствительность цезиевого ион-селективного электрода составляет $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Ошибка анализа, как и в случае обычного

титрования, увеличивается с уменьшением концентрации титруемых ионов и с увеличением произведения растворимости выделяемых из раствора соединений рубидия или цезия. Кроме того, при потенциометрическом титровании встречаются ошибки, связанные с явлением адсорбции, увеличением растворимости осадка в присутствии посторонних электролитов и т. п. Приводимые ниже примеры иллюстрируют возможности метода.

Использование цезиевого ион-селективного электрода позволяет производить прямое определение цезия титрованием анализируемой пробы $0,02\text{ M}$ раствором тетрафенилбората натрия [455]. При этом на оси ординат откладывают значение $(V_0 + V) \cdot 10^{-EF/2,3RT}$, а на оси абсцисс — величину объема добавляемого титрующего раствора V . В первом выражении V_0 — начальный объем раствора, E — потенциал индикаторного электрода, F — число Фарадея, R — газовая постоянная, T — температура, $^{\circ}\text{K}$;

В другом методе [260] определение проводят следующим образом.

Цезий осаждают в виде гексаиодотеллурата $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$ из раствора в ледяной уксусной кислоте (рекомендуемая концентрация цезия около 5 мг/мл) при нагревании на водяной бане. На 1 мл анализируемого раствора требуется $0,8\text{ мл}$ раствора осадителя (раствор $1,88\text{ г TeO}_2$ в 100 мл $20\text{--}23\%$ -ной HJ). После выдерживания раствора с осадком на водяной бане 30 мин. последний отфильтровывают (фильтр-тигель № 4), промывают ледяной уксусной кислотой и растворяют в 10% -ном водном растворе NaOH . Затем раствор подкисляют HNO_3 и потенциометрическим титрованием $0,1\text{ M}$ раствором AgNO_3 определяют содержание J^- -иона.

Среднее квадратичное отклонение с вероятностью $0,95$ составляет $\pm 0,13\text{ мг}$, а относительная ошибка $\pm 0,63\%$. Примесь рубидия приводит к положительным ошибкам даже при весовом соотношении $\text{Cs} : \text{Rb} = 20 : 1$ [260]. Цезий можно определять с указанной выше погрешностью в присутствии лития и натрия ($\text{Cs} : \text{Na} = 1 : 4$; $\text{Cs} : \text{Li} = 1 : 4$), калия ($\text{Cs} : \text{K} = 1 : 1$), железа ($\text{Cs} : \text{Fe} = 1 : 2$), алюминия ($\text{Cs} : \text{Al} = 1 : 1,5$) и магния ($\text{Cs} : \text{Mg} = 1 : 2$).

Рубидий или цезий перед потенциометрическим титрованием можно осадить также в виде их тетрафенилборатов. Затем осадок ($10\text{--}30\text{ мг}$ Rb или Cs) растворяют в $20\text{--}30\text{ мл}$ ацетона, полученный раствор разбавляют равным объемом воды, после чего титруют $0,01\text{ M}$ раствором AgNO_3 . Точку эквивалентности определяют потенциометрически. Относительные ошибки при определении рубидия и цезия составляют $\pm 1,0$ и $\pm 0,5\%$ соответственно [557]. Вместе с тем предложено [593] и прямое потенциометрическое титрование водных растворов Rb_2SO_4 , RbNO_3 , Cs_2SO_4 с использованием $0,1\text{ M}$ тетрафенилбората натрия и Ag -электрода при $\text{pH } 5$ (ацетатный буферный раствор).

Кондуктометрическое и высокочастотное титрование

Эти методы применяются для определения рубидия и цезия реже, чем метод потенциометрического титрования. Принцип кондуктометрического титрования изложен в работе [153], а высокочастотного титрования детально описан в работах [66, 67]. Высокочастотное титрование тесно связано с кондуктометрическим определением эквивалентной точки: изменения электропроводности раствора вызывают емкостные изменения, обуславливающие нарушения равновесия в цепи детектора. Главное преимущество высокочастотного титрования — отсутствие электродов в анализируемом растворе.

Использование кондуктометрического и высокочастотного титрований для определения рубидия и цезия представлено пока всего двумя приведенными ниже методами.

Анализируемый раствор CsCl (не менее 6 мг/мл) в ледяной уксусной кислоте, предварительно освобожденный от примесей хлоридов, рубидия, калия и FeCl_3 , титруют 0,3–0,5 М раствором SbCl_3 с одновременным измерением электропроводности титруемого раствора [558]. Точка перегиба представляет собой эквивалентную точку (рис. 6), после которой электропроводность раствора изменяется незначительно. Несколько округленный вид кривой титрования вблизи точки эквивалентности указывает на некоторую растворимость осадка $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ в ледяной уксусной кислоте. Поэтому использование для анализа растворов с содержанием менее 6 мг CsCl /мл приводит к положительным ошибкам, резко возрастающим с уменьшением концентрации CsCl (при содержании в пробе около 1 мг CsCl /мл относительная ошибка может составить 34%).

Определение рубидия (или цезия) высокочастотным титрованием [40] тетрафенилборатом натрия требует тщательной предварительной очистки анализируемого раствора от целого ряда примесей, реагирующих с тетрафенилборат-ионом. К их числу относятся Ag , Tl(I) , Cu(I) , Th , K , NH_4^+ , Ce(III) , Hg(II) , амины, Na_2CO_3 ($> 0,02 \text{ M}$), HCl ($> 0,01 \text{ M}$), H_2SO_4 ($> 0,01 \text{ M}$) и некоторые другие. Титрование производят водным 0,2 М раствором тетрафенилбората натрия. Точка эквивалентности определяется графически. Относительная ошибка составляет $\pm 0,6 - 1,5\%$ [40].

Предложен [488] электрообъемный метод определения рубидия и цезия, который является наименее избирательным электрохими-

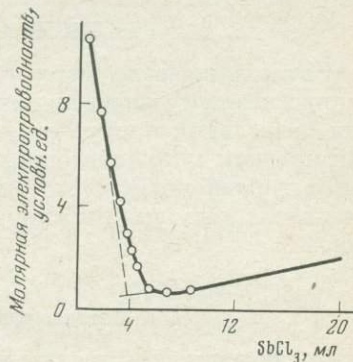


Рис. 6. Кривая кондуктометрического титрования CsCl треххлористой сурьмой [558]

ческим методом даже при строгом контроле потенциала катода. Метод заключается в следующем.

Анализируемый раствор, содержащий Cs^+ , помещают в платиновую или серебряную капсулу емкостью до 0,1 мл, служащую анодом. В капсулу добавляют каплю деполяризатора ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и проводят электролиз при напряжении 4—8 в, применяя медный катод (нить или острие), покрытый ртутью. Амальгаму цезия затем разлагают водой, CsOH оттитровывают кислотой. Чувствительность метода составляет 1 мкг Cs.

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Радиохимические методы представляют большой интерес для количественного определения рубидия и цезия при их совместном или раздельном присутствии. В группе радиохимических методов рассмотрены метод изотопного разбавления в различных его вариантах и радиометрический анализ (радиометрическая корреляция аналитических результатов и применение радиоактивных реактивов).

Методы изотопного разбавления

Среди радиохимических методов определения рубидия и цезия наибольшее распространение получил метод изотопного разбавления. Этот метод в принципе применим только для определения рубидия — элемента, имеющего в природном состоянии несколько изотопов. Тем не менее метод используют и для определения цезия, моноизотопного элемента, вводя в анализируемую пробу изотоп ^{137}Cs без носителя. Достоинство метода заключается в отсутствие необходимости, во-первых, количественного выделения рубидия или цезия из пробы после достижения равновесия между изотопным индикатором и пробой, и, во-вторых, в возможности определения рубидия и цезия в присутствии других щелочных элементов (масс-спектрометрический вариант).

А п п а р а т у р а. Изотопное соотношение в рубидии устанавливают, как правило, при помощи масс-спектрометра любой конструкции. В этом случае специальных источников ионов не требуется [163]: применяют источник с поверхностной ионизацией в одно-, двух- и трехленточном вариантах [163, 819]. Для изготовления источника используют W [368], Ta [580], Re и некоторые другие материалы [819]. Обычно на ленту источника ионов масс-спектрометра наносят 10^{-4} — 10^{-6} г вещества в виде 2—3 капель раствора Rb_2SO_4 , RbNO_3 или RbClO_4 [819]. Капли высушивают пропусканием тока через испаритель или под термоизлучателем. В измеренных изотопных соотношениях $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ наблюдаются некоторые различия, зависящие как от химического состава нанесенных на ленту соединений, так и от материала ленты (табл. 22).

Удаление фона у источников с поверхностной ионизацией производят при помощи отжига лент непосредственно перед нанесением образца [163, 580].

После введения в пробу изотопа ^{137}Cs (или ^{135}Cs) измеряют либо удельную активность (γ -спектрометрия), либо изотопное соотношение.

Таблица 22

Колебания измеренных изотопных отношений
 $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ [873]

Соединения рубидия	Материал ленты ионного источника	
	Та	W
<u>Нитрат</u>	$1,004 \pm 0,005$	$1,000 \pm 0,005$
<u>сульфат</u>		
<u>Хлорид</u>	$1,019 \pm 0,007$	$1,015 \pm 0,005$
<u>сульфат</u>		
<u>Хлорид</u>	$1,011 \pm 0,007$	$1,014 \pm 0,008$
<u>нитрат</u>		

Подготовка пробы. При определении рубидия и цезия методом изотопного разбавления в его масс-спектрометрическом варианте пробу после ее взвешивания и смешения с определенным количеством индикатора разлагают, чем достигают полного смешения пробы и индикатора. Затем рубидий или цезий выделяют в виде какого-либо их соединения. Допускают предварительное разложение пробы с последующим введением индикатора в полученный раствор того или иного соединения Rb(Cs). Вскрытие (разложение) пробы горных пород, минералов и других алюмосиликатов производят при помощи смесей HF с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HClO_4 или H_2SO_4 (см. гл. VI). Рекомендуемая концентрация рубидия в стандартном растворе индикатора составляет 50 мкг/мл [819].

Чувствительность и ошибки метода. Масс-спектрометрический метод изотопного разбавления — один из наиболее точных аналитических методов определения микропримесей рубидия и цезия. При помощи данного метода концентрации этих элементов в интервале 10^{-4} — 10^{-6} г/г могут быть определены с точностью 1—2% [37, 819]. Точность определения зависит от эффекта интерференции со стороны изобарных элементов и приборных ошибок. Влияние Sr (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr) на определение рубидия (^{85}Rb , ^{87}Rb) устраняют, изменяя температурный режим источника (предварительное испарение рубидия). На определение цезия влияет присутствие изотопов ^{135}Ba и ^{137}Ba . В обоих случаях влияние изобарных элементов легко обнаруживают по характеру

Таблица 23

Чувствительность определения рубидия и цезия методом изотопного разбавления [163, 164, 336]

Изотоп	Удельная активность, расп./мин.г	Чувствительность, г
^{86}Rb	$2,2 \cdot 10^{11}$	$6,7 \cdot 10^{-10}$
^{137}Cs (без носителя)	$1,9 \cdot 10^{14}$	$7,9 \cdot 10^{-13}$

масс-спектра и устраняют введением соответствующих поправок и подбором условий испарения и ионизации [163, 819]. Присутствие больших количеств калия и натрия определению рубидия и цезия не мешает, достигаемая точность составляет 1—3% [163]. Точность метода можно увеличить, применяя двухлучевой компенсационный метод измерений [368] и устраняя фракционированное испарение изотопов ^{85}Rb и ^{87}Rb [580].

Чувствительность метода приведена в табл. 23 [163, 164, 336]. Чувствительность во многом зависит от изотопной чистоты стандартного индикаторного раствора [2, 163, 336, 819].

Точность методов изотопного разбавления с применением радиоактивных индикаторов и сцинтилляционных счетчиков зависит от радиохимической чистоты применяемого радиоактивного индикатора, степени разбавления индикатора (рис. 7) и ряда других факторов [2]. Кроме того, изотопное разбавление требует, чтобы химическая форма вводимого радиоактивного индикатора и определяе-

мого соединения рубидия или цезия была одинаковой. При оптимальных условиях ошибка в методе изотопного разбавления не должна превышать 1% (см. рис. 7).

Применение метода. Известно несколько вариантов метода изотопного разбавления. Для количественного определения рубидия часто используется масс-спектрометрический вариант [36, 37, 62, 702, 732, 819], связанный с разбавлением исходной пробы стабильным изотопом. Особенность этого варианта заключается в следующем. Пусть анализируемая проба содержит m г рубидия с нормальным изотопным соотношением $R_n = {}^{85}\text{Rb}_n / {}^{87}\text{Rb}_n$. К этой пробе добавляется определенное количество

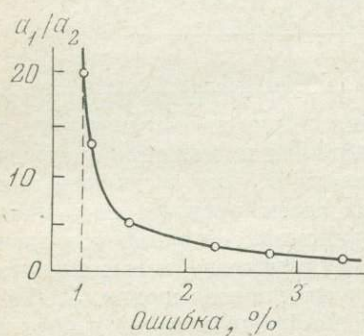


Рис. 7. Зависимость вероятной ошибки от соотношения удельных активностей до (a_1) и после разбавления (a_2) [2]

m_0 г стандартного раствора (RbNO_3 , Rb_2SO_4 и т. д.) с измененным соотношением изотопов $R_T = {}^{85}\text{Rb}_{\text{ст}}/{}^{87}\text{Rb}_{\text{ст}}$. Рекомендуемый [819] интервал изменений отношения ${}^{85}\text{Rb}/{}^{87}\text{Rb}$ в смеси пробы и индикатора должен составлять 0,1—1,5 при изотопном составе индикатора (в ат. %: ${}^{85}\text{Rb} - 4,11$; ${}^{87}\text{Rb} - 95,89$).

После полного смещения изотопов (выпаривание досуха) определяется изотопный состав выделенной смеси: $R_m = {}^{85}\text{Rb}_n + {}^{85}\text{Rb}_{\text{ст}}/{}^{87}\text{Rb}_n + {}^{87}\text{Rb}_{\text{ст}}$. Этот параметр (R_m) не зависит от химического выхода полученной смеси, вида пробы и т. д., так как $m = {}^{85}\text{Rb}_n + {}^{87}\text{Rb}_n$, а $m_0 = {}^{85}\text{Rb}_{\text{ст}} + {}^{87}\text{Rb}_{\text{ст}}$, то, используя все эти соотношения, получаем

$$m = m_0 \frac{R_m - R_T}{R_n - R_m} \left(\frac{R_n + 1}{R_T + 1} \right). \quad (1)$$

Параметры R_n , R_T и R_m измеряются на масс-спектрометре. При использовании масс-спектрометра МИ-1305 можно определить $5 \cdot 10^{-5}$ г Rb в 1 г образца [36]. Средняя квадратичная ошибка измерения соотношения изотопов рубидия составляет около 1%, а суммарная относительная погрешность метода меньше $\pm 3\%$ [36].

Главным условием использования метода изотопного разбавления является гомогенное распределение изотопов примесей и индикатора по всему объему пробы. Это условие требует перевода пробы в раствор. Однако была доказана [164] возможность применения и порошкообразных проб путем смешения последних со стандартным раствором.

Метод применяют для определения рубидия и цезия в морской воде [732, 760], биологических материалах [36, 37], минералах и метеоритах [62, 447, 730, 786, 819], окиси магния [164], особо чистой воде [164] и других объектах.

Например, для определения рубидия в морской воде [760] образец последней смешивали со стандартным раствором какой-либо соли рубидия с измененным соотношением изотопов (R_T). Аликвотную часть смеси подкисляли H_2SO_4 и выпаривали досуха в платиновом тигле. Затем сухой остаток растворяли в небольшом количестве воды, несколько капель (2—3) полученного раствора наносили на вольфрамовый ленточный (или проволоочный) катод термоионного источника масс-спектрометра. Измерение отношения изотопов рубидия дало величину R_m . Сульфатная форма образца снижала скорость его испарения, обеспечивая тем самым определенную стабильность измерений. Количество рубидия в исходном образце вычисляли из соотношения (1). Для каждого масс-спектрального анализа требовалось около 0,1—1,0 мг твердого образца с содержанием $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8}$ г Rb.

Концентрацию изотопов рубидия в стандартной пробе определяли также методом изотопного разбавления с использованием раствора особо чистого хлорида рубидия. Количественное отношение ${}^{85}\text{Rb}_n/{}^{87}\text{Rb}_n$ в природном рубидии составляет $R_n = 2,688$.

Даже образец, содержащий 15% К, 4,6% Na и $1,84 \cdot 10^{-2}\%$ Rb дал соотношения $R_n = 2,68 \pm 0,01$ [760].

В другом варианте метода изотопного разбавления (субстехиометрическое выделение рубидия и цезия) [3, 227—229] используют радиоактивные изотопы без носителя. Сущность метода заключается в следующем. К аликвотной части анализируемого раствора, содержащего неизвестное количество цезия (m мкг), прибавляли $k \cdot g$ мкг Cs (где k — коэффициент кратности, изменяющийся от 0 до 1) в виде стандартного нерадиоактивного раствора. Затем к этой же части анализируемого раствора добавляли некоторое количество раствора радиоактивного изотопа ^{137}Cs без носителя с активностью A (имп/мин). Такое же количество раствора радиоактивного изотопа добавляли к аликвотной части стандартного раствора, содержащего g мкг Cs. В этом случае удельные активности стандартной и анализируемой частей раствора будут соответственно равны $a_1 = A/g$ и $a_2 = A/(m + kg)$ имп/мин·мкг. После этого из указанных выше частей раствора извлекали равные количества g_0 мкг Cs, используя для этой цели экстракцию нитробензолом тетрафенилбората или дипикриламмината цезия, и определяли активность выделенных проб: $I_1 = g_0 \cdot a_1$ и $I_2 = g_0 \cdot a_2$. Из полученных соотношений находили содержание цезия в исходной пробе:

$$m = g \left(\frac{I_1}{I_2} - k \right). \quad (2)$$

Успешное применение предлагаемого варианта [3, 227—229, 601] для определения микроколичеств цезия связано с возможностью точного выделения одинаковых количеств (g_0) цезия из растворов различных концентраций. Оказалось, что для экстракционного извлечения из растворов разных концентраций всегда одного и того же количества рубидия или цезия в виде их комплексных соединений необходимо вводить в раствор значительно меньшее (субстехиометрическое) количество комплексообразующего реагента, чем это требуется по стехиометрическому соотношению. Было установлено [229], что из слабощелочных (0,02 М NaOH) растворов, содержащих 100—1000 мкг Cs, в присутствии $1,4 \cdot 10^{-6}$ М дипикриламмината магния нитробензолом извлекается одно и то же количество цезия. В этом случае при содержании в анализируемом растворе 12—100 мкг Cs можно проводить определение со средней относительной ошибкой 2,5% [229]. Вместо дипикриламмината магния применяют также дипикриламминат лития [601].

Если использовать экстракционное извлечение цезия в виде тетрафенилбората, то точность определения падает, и при содержании цезия в анализируемом растворе от 5 до 50 мкг средняя относительная ошибка составляет $\leq 10\%$ [227]. Предлагаемый метод [227] позволяет определять цезий при его концентрации 0,5—5,0 мкг/мл; однако при этом требуется проводить не менее

4—5 параллельных анализов. В связи с этим был предложен [227] графический метод оценки правильности проведения анализа с точки зрения равнозначности выделения эквивалентных количеств цезия или рубидия из растворов с различной его концентрацией.

Субстехиометрическое выделение рубидия и цезия позволяет значительно увеличить чувствительность определения этих элементов. Чувствительность метода ограничивают только величина удельной активности и коэффициенты распределения используемого изотопа при его экстракции.

Различные варианты метода многократного изотопного разбавления для определения микропримеси цезия, основанные на субстехиометрическом выделении из раствора определенных количеств этого элемента, не являются избирательными и поэтому не могут быть применены к образцам, содержащим смеси цезия, рубидия и калия. Пока удалось разработать метод определения цезия ($\geq 2 \text{ мкг/мл}$) в присутствии известных количеств калия (50-кратных) с относительной ошибкой, не превышающей 7% [228].

Радиометрическая корреляция результатов анализа

При определении рубидия и цезия весовым или каким-либо другим методом анализа радиометрическая корреляция позволяет значительно повысить точность определения элементов [28, 56, 144, 160]. Радиоактивные изотопы ^{86}Rb и ^{134}Cs , введенные в состав анализируемой смеси, ведут себя в химических реакциях так же, как и соответствующие исходные изотопы (^{85}Rb , ^{87}Rb и ^{133}Cs), подлежащие определению. Контролируя удельную активность осадка и фильтрата, можем легко установить потери рубидия и цезия на отдельных операциях их аналитического определения, что позволяет ввести поправку в результаты анализа.

Применение метода. Методы корреляции аналитических результатов, основанные на применении радиоактивных индикаторов, использованы [276] при определении цезия в виде его фосфоровольфрамата. Правда, в этом случае калий и рубидий определяются совместно с цезием. При гравиметрическом определении цезия в виде $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ в присутствии рубидия (весовое соотношение $\text{Cs} : \text{Rb} = 1 : 1$) перед осаждением предложено вводить в анализируемую пробу раствор изотопа ^{134}Cs [77]. Измеряя активность раствора до осаждения (a_0 , *имп/мин*) и активность растворенного осадка (a_1), можем найти степень осаждения цезия (a_1/a_0) и затем — содержание цезия в пробе (x , *мг*) из уравнения

$$x = \frac{100 \cdot m \cdot 0,2029 - b}{a_1/a_0},$$

где m — вес полученного осадка $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$, *мг*; b — вес добавленного цезия в виде ^{134}Cs , *мг*; 0,2029 — фактор пересчета с $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ на Cs .

При содержании цезия в пробе около 10 мг относительная ошибка анализа не превышает 10% [77].

Индикатор ^{137}Cs применен для подтверждения полноты осаждения CsMnO_4 [725].

По данным работы [636], определение рубидия и цезия в их чистых растворах (в отсутствие K, Tl, Ag) можно производить путем осаждения тетрафенилборатов избытком реагента с последующим титрованием оставшегося количества реагента нитратом серебра, содержащим изотоп ^{110}Ag . Ниже приведена методика анализа.

Анализируемый раствор (12 мл), содержащий около 250 мкг Cs (или Rb)/мл подкисляют 0,5 мл 6 M HNO_3 , цезий осаждают добавлением 0,01 M раствора $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ с некоторым избытком (около 3 мл). Затем к раствору приливают стандартный раствор 0,01 M раствора AgNO_3 (содержащего ^{110}Ag) в таком количестве, чтобы в растворе образовался некоторый избыток ионов Ag^+ . Осадки выдерживают 2 часа, отфильтровывают, промывают 2—3 раза водой (8—10 мл), фильтрат доводят водой до объема 50 мл. Отбирают аликвотные пробы (по 10 мл) и определяют их активность на сцинтилляционном спектрометре. В мерную колбу на 50 мл вводят 0,01 M раствор AgNO_3 в таком количестве, которое было израсходовано на титрование, разбавляют водой до метки и также измеряют активность аликвотной (10 мл) пробы. Из соотношения двух активностей находят объем раствора AgNO_3 , пошедший на титрование избытка $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

Активность фильтрата после осаждения $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ является линейной функцией от концентрации Rb^+ (или Cs^+) в растворе. Чувствительность метода составляет 15 мкг Rb (или Cs)/мл. Присутствие катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (до 400 мкг/мл) не мешает определению рубидия и цезия [636].

При весовом определении рубидия путем осаждения $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ рекомендуют [28] к исходной навеске анализируемого вещества добавлять такое количество раствора изотопа ^{86}Rb (стандарт), которое вызывает скорость счета порядка нескольких тысяч импульсов в минуту. Затем, произведя все необходимые аналитические операции, измеряют β^- -активность (a_x) осадка $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ и сравнивают ее одновременно с β^- -активностью ($a_{\text{ст}}$) стандарта ^{86}Rb . Из сравнения устанавливают степень полноты осаждения рубидия. В случае необходимости можно составить баланс потерь рубидия путем измерения β^- -активности всех отходов вещества, выделенных на различных стадиях анализа. В табл. 24 приведены результаты определения рубидия в двух образцах биотита с радиометрической корреляцией анализируемых результатов [28].

В рассматриваемом методе [28, 77] также необходимо применять изотопы ^{86}Rb и ^{134}Cs без носителей. Носители (изотопы ^{85}Rb , ^{87}Rb или ^{133}Cs) участвуют в химических аналитических реакциях и увеличивают ошибку определения рубидия и цезия.

Известен [222] метод определения рубидия в присутствии калия ($\text{K} : \text{Rb} \leq 100 : 1$), который заключается в следующем.

Результаты определения рубидия в биотите осаждением $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ [28]

Номер образца	Найдено Rb весовым методом, мг	a_x , имп/мин	$a_{\text{ст}}$, имп/мин	Потери *1 Rb, %	Потери *2 Rb, мг	Всего найдено Rb, мг
1	0,646	1224	1632	24,9	0,214	0,858
2	0,960	1358	1682	20	0,240	1,200

*1 Потери рубидия (в %) найдены из соотношения активностей, например:

$$\frac{(1632-1224) \cdot 100}{1632} = 24,9\%.$$

*2 Потери рубидия (y) в мг (вычислены из соотношения: $y/(0,646 + y) = 0,249$; $y = 0,214$).

Анализируемый раствор делят на три равные части (растворы 1—3). Из 1-го раствора осаждают K^+ и Rb^+ добавлением гексанитрокобальтата натрия, осадок промывают смесью из 10 мл этанола, 1 мл ледяной CH_3COOH и 100 мл воды. Ко 2-му и 3-му растворам добавляют соответственно изотопы ^{86}Rb и ^{42}K , осаждают смеси соединений калия и рубидия при помощи $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, промывают осадки и растворяют их на фильтре в 5%-ной HCl . Измеряют активности исходных растворов (после введения изотопов), активности солянокислых растворов (после растворения полученных осадков) и вносят поправку на потерю активности изотопа ^{42}K в течение опыта.

Содержание рубидия (x) находят из решения двух уравнений:

$$x + y = g_1; \quad (x + m) \frac{a_{1\text{Rb}}}{a_{0\text{Rb}}} + (y + k) \frac{a_{1\text{K}}}{a_{0\text{K}}} = \frac{g_2 + g_3}{2},$$

где y — количество калия (в мг) в смеси с рубидием; g_1 — вес осадка (в мг), выделившегося из 1-го раствора; m, k — количество (в мг) изотопов ^{86}Rb и ^{42}K соответственно, введенных во 2-й и 3-й растворы; a_{0i} и a_{1i} — активности i -го элемента в исходном и конечном растворах соответственно; g_2 и g_3 — вес (в мг) осадков, полученных из 2-го и 3-го растворов.

Относительная ошибка при определении рубидия составляет $\pm 5,5\%$ [222].

БИОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД

Последнее время для качественного обнаружения и количественного определения рубидия и цезия изучается [862] возможность применения ферментативных каталитических реакций и чувствительности различных живых существ (низших растений, микробов и т. п.) к микропримесям различных соединений элементов, играющих роль катализаторов большого числа биохимических процессов.

Ионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ по-разному влияют, например, на активность фосфотрансацетилазы и альдегиддегидрогеназы: ионы K^+ и

Rb^+ повышают их активность, ионы Cs^+ — понижают. Полагают [862], что различное каталитическое влияние ионов щелочных элементов на указанные ферменты может быть основой для разработки селективного метода их определения. Основным препятствием, сдерживающим развитие биологического метода в аналитической химии рубидия и цезия, является отсутствие достаточно чистых и селективно действующих ферментов.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Спектральные методы определения рубидия и цезия входят в группу физических методов анализа, характеризующихся высокой чувствительностью и избирательностью по отношению к рубидию и цезию. Физические методы определения рубидия и цезия обладают меньшей продолжительностью по сравнению с химическими методами, так как в предварительную подготовку пробы в большинстве случаев не входит наиболее трудоемкая операция разделения калия, рубидия и цезия. Среди методов определения рубидия и цезия наибольшее развитие получила пламенная фотометрия, которая стала одним из основных методов в аналитической химии этих элементов.

Оптический эмиссионный спектральный анализ

Оптический эмиссионный спектральный анализ позволяет в используемой области спектра (400—900 нм) определять почти без предварительной химической обработки пробы одновременно с рубидием и цезием значительное число и других элементов. В зависимости от условий проведения анализа (вид пробы, источник возбуждения, регистрация спектра и т. п.) различают собственно эмиссионный спектральный анализ и пламенную фотометрию.

Под оптическим эмиссионным спектральным анализом ниже рассмотрен тот его вид, который основан на возбуждении спектра при помощи электрического разряда с последующей фотографической регистрацией излучения. В связи с интенсивным развитием методов пламенной и атомно-абсорбционной фотометрии оптический эмиссионный спектральный анализ рубидия и цезия утратил свое былое значение. Однако он продолжает оставаться надежным и простым средством обнаружения и определения рубидия и цезия [26, 237, 853].

Методы количественного оптического эмиссионного спектрального определения рубидия и цезия в различных материалах различаются по источникам возбуждения спектра, стандартам, по способу введения пробы в зону разряда, а также по аналитическим линиям, используемым для анализа.

Аналитические линии рубидия и цезия. Рубидий и цезий имеют простые и легко возбуждаемые спектры атомов, которые носят ясно выраженный дублетный характер

Аналитические линии рубидия и цезия (нейтральные атомы) и их интенсивности (в условн. ед.) [75, 278, 279]

Рубидий				Цезий			
λ , нм	Дуга		Искра	λ , нм	Дуга		Искра
	угольная	медная			угольная	медная	
420,185	2000 R *	32	500	455,536	2000 R	40	100
421,556	1000 R	16	300	459,318	1000 R	20	50 R
780,023	9000 R	3000	—	852,110	5000 R	1500	—
794,760	5000 R	1500	—	894,350	2000 R	800	—

* R — самообращающаяся линия.

(табл. 25). Из табл. 25 видно, что самые интенсивные линии рубидия и цезия находятся в инфракрасной области спектра. Они позволяют получить наиболее высокую чувствительность и, кроме того, максимально свободны от наложения линий других элементов.

Линии рубидия с длинами волн (λ) 420,185 и 421,556 нм лежат на спектрограммах в области полос циана. Кроме того, с линией 421,556 нм совпадает линия стронция (421,552 нм), а линию рубидия 420,185 нм перекрывает интенсивная линия железа [26, 237]. С наложением линии железа практически приходится иметь дело, если содержание его в пробах превышает 5—10% [854]. При анализе силикатных пород влияние железа на результаты анализа часто устраняют разбавлением исходных образцов чистым кварцем. Если содержание железа не превышает 30%, то рубидий можно определять непосредственно в его присутствии по менее интенсивной линии с длиной волны 421,556 нм.

Определению цезия при малой дисперсии прибора могут мешать [26, 237] кальций (линии 849,802 и 854,209 нм), титан (линия 455,549 нм) при содержании более 5—10% и барий (линия 455,404 нм). Менее чувствительная линия цезия (459,318 нм), появляющаяся в спектре при содержании в пробе 0,01% Cs, не испытывает наложения мешающих линий.

Источники возбуждения спектра. При определении рубидия и цезия источниками возбуждения спектров служат дуговой разряд между угольными электродами (для питания которого используют как постоянный, так и переменный ток), искровой разряд между угольными и медными электродами, лазерный микрозонд и плазменная дуга [26, 73, 74, 237, 274, 648, 853].

В большинстве методов определения рубидия и цезия применяют дугу постоянного (реже переменного) тока. Графитовый электрод с пробой обычно служит анодом. Нельзя рекомендовать какие-либо стандартные условия возбуждения спектра, пригодные для всех случаев аналитических работ. Следует только заметить, что для стабилизации излучения, уменьшения флуктуации анодного пятна, более равномерного испарения пробы и повышения воспроизводимости анализа следует применять узкие электроды (диаметр не более 3 мм) и силу тока повышать до тех пор, пока анодное пятно не накроет торец электрода [648].

При определении сравнительно больших количеств рубидия, когда приходится использовать менее интенсивные линии (420, 185 и 421,556 нм), целесообразно использовать дугу Столвууда с обдуванием электродов смесью кислорода и аргона (1 : 1 или 3 : 5). Благодаря удалению азота из зоны разряда устраняются полосы циана, создающие интенсивный фон у аналитических линий рубидия. Кроме того, наблюдается значительное повышение чувствительности. Иногда для ослабления полосы циана применяется пропитка угольных электродов раствором хлорида калия [815]. Следует заметить, что области максимумов изоинтенсивностей линий рубидия и полос циана в пламени дуги пространственно разделены (рис. 8). Это позволяет выбирать участки пламени с пониженной интенсивностью спектра полос циана и достаточной высокой интенсивностью спектральных линий рубидия [854].

Для локального определения рубидия и цезия в материалах (например, в твердых растворах) перспективным является применение лазерного микрозонда [648]. Луч лазера можно сфокусировать на пробе в пятно диаметром около 50 мк, а испаряющуюся часть пробы подвергать спектральному анализу.

Наконец, для определения микропримесей рубидия и цезия в жидких средах, перемещающихся в трубопроводах, полезным может оказаться применение плазменной дуги [73, 648]. В этом случае анализируемую жидкость распыляют в камеру под давлением в потоке инертного газа и выдувают через небольшое отверстие в катод дуги постоянного тока; в результате термического и электрического пинч-эффектов температура разряда повышается от 6000 до 10 000° С.

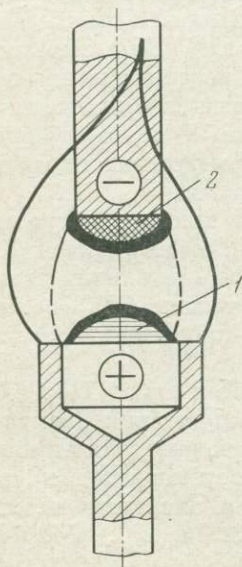


Рис. 8. Распределение интенсивности линий Rb 420,2 нм и полос циана в области 420,0 нм в пламени низкотемпературной дуги [237]

Зоны максимальной интенсивности излучения:
1 — Rb; 2 — CN

Введение пробы в зону разряда. В эмиссионном спектральном анализе при определении рубидия и цезия применяют пробы как в твердом агрегатном состоянии (в виде порошков), так и в виде растворов. В последнем случае отпадают многие трудности, вызываемые неоднородностью порошкообразных проб и явлением фракционного испарения компонентов пробы из угольного электрода в дуге. Так как приготовление стандартных растворов может быть выполнено проще и точнее, чем изготовление порошкообразных эталонных смесей, то определение рубидия и цезия из растворов производят с более высокой точностью и воспроизводимостью.

При анализах порошкообразных проб пород и минералов наиболее распространены методы с испарением пробы из углубления электрода [26, 237, 548]. Возможны два варианта такого метода: метод катодного слоя (электрод с пробой — катод, щель освещают участком пламени дуги, расположенным вблизи катода) и метод анодного возбуждения (электрод с пробой — анод, освещение щели производят центральным участком пламени дуги). Для понижения температуры пламени дуги и повышения чувствительности и воспроизводимости определения часто добавляют к анализируемым образцам соединения других щелочных элементов или угольный порошок, а анализ ведут при малом токе (3—5 а).

При работе с линиями рубидия в фиолетовой, а также с линиями рубидия и цезия в видимой областях спектра в основном применяют метод анодного возбуждения, который дает возможность ослабить циановые полосы и помехи от наложения линий железа и титана, если они присутствуют в пробе совместно с определяемыми элементами.

В дуге переменного тока по сравнению с дугой постоянного тока температура электродов значительно ниже. Поэтому при работе с дугой переменного тока испарение из углубления угольных электродов происходит не только медленнее, но и менее полно. В этом случае управляют кинетикой процессов испарения, используя угольный электрод специальной конструкции, повышая ток до 15—20 а, разбавляя пробу буферной смесью, или помещая на дно электрода угольный порошок.

Анализ известных методов непосредственного спектрального определения рубидия и цезия в порошкообразных пробах показывает, что наиболее надежным является метод анодного возбуждения с использованием дуги постоянного тока и начального периода горения. С помощью этого метода удастся довести чувствительность определения до $1 \cdot 10^{-4}$ (Rb) и $2 \cdot 10^{-4}\%$ (Cs).

Для уменьшения ошибки, связанной с перемещением основания пламени дуги на поверхности электродов, а также для уменьшения фракционного испарения пробы и стабилизации режима горения дуги применяют горизонтальное расположение электродов либо с просыпкой порошкообразной пробы через пламя дуги под воздействием направленной струи воздуха [26, 853, 855], либо

с введением пробы на бумажных полосах [179]. В последнем случае для стабилизации режима горения дуги рекомендуют под электродами устанавливать постоянный магнит.

Для количественного определения рубидия и цезия в растворах в качестве источников возбуждения спектра используют высоковольтную и активизированную дугу переменного тока [26, 73, 74], а также искровой разряд [71], однако подобных работ немного. Обычно раствор вводят в зону разряда или пламя дуги при помощи электрода с углублением, специального пористого электрода или при помощи фульгуратора. Наиболее высокая чувствительность определения рубидия и цезия достигается при использовании графитового или угольного электрода [26, 73, 237].

Регистрация спектров излучения. Для регистрации спектров излучения анализируемых проб используют в зависимости от длины волны аналитических линий специальные фотопластинки. При работе в инфракрасной области спектра рекомендуют применять фотопластинки «инфрахром», или «кодак IN». При работе в фиолетовой и видимой областях спектра пригодны фотопластинки для спектральных целей, ортохроматические, изоортохроматические контрастные и другие. Для определения микропримесей рубидия и цезия рекомендуются фотопластинки с высокочувствительной эмульсией — «кодак 103-0» с границей чувствительности около 50 нм и «кодак 103-F» с границей 680 нм [73, 237].

Воспроизводимость и чувствительность. В настоящее время [26] непосредственное количественное определение рубидия и цезия в породах и минералах возможно с чувствительностью для рубидия до $3 \cdot 10^{-4}\%$, а для цезия $5 \cdot 10^{-4}\%$ (при использовании спектрографов со стеклянной оптикой или с дифракционными решетками с достаточно большой дисперсией). Если применять низкотемпературную дугу постоянного тока и использовать линии рубидия и цезия, лежащие в инфракрасной области спектра, то удастся довести чувствительность определения до $1 \cdot 10^{-4}\%$ для рубидия и до $2 \cdot 10^{-4}\%$ для цезия при средней квадратичной ошибке $\pm 4-12\%$ [26].

Чувствительность определения рубидия и цезия методом медной искры составляет соответственно [73]: $2 \cdot 10^{-8}$ г (780,0 нм) и $5 \cdot 10^{-8}$ г (852,1 нм).

При достаточно высоком содержании рубидия и цезия в пробе, когда интенсивность линий существенно превышает интенсивность фона, воспроизводимость анализа, характеризуемая средней квадратичной ошибкой, в лучшем случае (при соблюдении всех мер предосторожности) приближается к $\pm 4\%$. Однако достижение такой воспроизводимости связано с низкой производительностью труда спектроскопистов-аналитиков. Поэтому требования к воспроизводимости в случае серийных анализов по типовым методикам уменьшают до величины средней квадратичной ошибки $\pm (10-20)\%$.

Существенное влияние на результаты анализа оказывает химический состав основного компонента пробы, а также число компонентов примеси и форма их соединений. Показано [237], что при испарении образцов силикатного типа щелочные металлы поступают в плазму дуги одновременно с наиболее летучими составными частями пробы. Испарение фосфатов щелочных металлов не сопровождается явно выраженным фракционированием, а щелочные металлы поступают в пламя дуги одновременно с фосфором. По сравнению с хлоридами щелочноземельных металлов и магния хлориды щелочных металлов обладают более высокой летучестью.

Установлено, что присутствие в пробе значительных количеств щелочных элементов, преимущественно натрия и калия, в виде хлоридов, карбонатов или сульфатов увеличивает интенсивность излучения нейтральных атомов рубидия и цезия, уменьшает влияние состава пробы, стабилизирует работу источника возбуждения спектра и, как правило, повышает чувствительность и воспроизводимость определения. Такие вещества играют роль буфера, поэтому их часто используют в анализе в соотношениях с пробой, близких 1 : 1.

Показано, что среди всех исследованных буферных смесей наиболее благоприятное воздействие на результаты определения примесей рубидия и цезия в силикатных породах оказывают добавки к анализируемой пробе 20% CaF_2 [548] и 50% K_2SO_4 [854]. В присутствии этих веществ резко сокращается период испарения рубидия и цезия из пробы, увеличивается интенсивность аналитических линий, уменьшается интенсивность полос циапа и линий железа, титана, никеля и других элементов [854]. Средняя квадратичная ошибка определения рубидия и цезия при этом составляет $\pm 4,7-5,5\%$ [548].

Для устранения влияния различных факторов на конечный результат анализа и достижения возможно более высокой воспроизводимости при определении рубидия и цезия иногда в пробу вводят внутренний стандарт (элемент сравнения). В большинстве случаев в качестве внутреннего стандарта используют щелочной, щелочноземельный или какой-либо другой элемент с близким значением потенциала ионизации, уже присутствующий в составе пробы и имеющий линию, близкую по длине волны к аналитической и лежащую от нее на спектрограмме на относительно небольшом расстоянии. В большинстве случаев (при работе с анодным возбуждением и использованием для экспозиции начального периода горения дуги) в качестве внутреннего стандарта применяют различные соли калия [26]. Градуировочные графики строят в координатах

$$\lg \frac{I_{\text{Rb}}}{I_{\text{K}}} = f \left(\lg \frac{c_{\text{Rb}}}{c_{\text{K}}} \right),$$

где I_i и C_i — соответственно интенсивности линий и концентрации i -го элемента.

Применение метода. Известно значительное число методов спектрального определения рубидия и цезия, систематизации которых посвящены исчерпывающие обзоры [26, 237, 853]. Основная область применения метода — анализ горных пород и минерального сырья.

Определение рубидия и цезия в горных породах и минералах производят с использованием в качестве буфера KHCO_3 [863], CaF_2 [548], BaCO_3 [875], K_2SO_4 [237] и некоторых других соединений щелочных и щелочноземельных элементов. Применяют угольные (графитовые) электроды диаметром 3 мм. Анализируемую пробу либо помещают в канале электрода — анода [854], либо вдувают (150 мг, 25 сек.) в дуговой разряд [855], либо вносят вместе с внутренним стандартом на бумажных полосках между горизонтально расположенными угольными электродами [179]. Угольные электроды пропитывают для ослабления полос циана раствором KCl [815].

Дуговой разряд создают при помощи переменного тока (5—10 а). Для анализа используют аналитические линии Rb 780,0 и 794,7 нм [548, 850, 863, 875], 420,2 нм [237] и линии Cs 852,1 нм [548, 850, 867] и 455,5 нм [237]. Однако линия Rb 420,2 нм менее пригодна для анализа [875] из-за наложения на эту линию линий Fe 420,2 нм и Sr 421,5 нм. Внутренний стандарт — фон около аналитической линии. Спектр регистрируют на фотопластинках «инфра-760.» Градуировочный график строят в координатах $\Delta S - \lg c$. Относительная ошибка определения рубидия ($5 \cdot 10^{-3}$ —5,0%) составляет ± 8 —10%; ошибка определения цезия ($6 \cdot 10^{-3}$ —6,0%) равна $\pm 5,0\%$ [179, 548, 815]. Коэффициент вариации 6—8% [863]. Повышение чувствительности определения рубидия и цезия до $1 \cdot 10^{-4}$ масс.% достигнуто [867] при использовании двойной дуги переменного тока с камерным электродом.

Разработаны методы определения рубидия в особо чистых цинке [821] и алюминии [822] с чувствительностью $1,5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}\%$ и относительной ошибкой 10—13%, в особо чистом теллуре [864] с чувствительностью (с предварительным обогащением) $5 \cdot 10^{-6}\%$ и относительной ошибкой 15—30%, солях калия и натрия [184].

Для определения небольших количеств рубидия и цезия в силикатных рудах и минералах разнообразного состава предлагается следующая схема анализа [237, 853, 854].

Измельченный образец (200 меш) растирают в течение 3—4 мин. с равным весовым количеством K_2SO_4 (проба на отсутствие рубидия и цезия) и берут три параллельных навески по 40 мг каждая, помещая последние в отверстия нижних угольных электродов, служащих анодом. Система освещения щели (не менее 0,02 мм) спектрографа — трехлинзовая. Отверстием диафрагмы вырезают участок пламени дуги, прилегающий к аноду и составляющий приблизительно $\frac{2}{3}$ величины дугового промежутка. В этом случае излучение прикатодного слоя с высокой интенсивностью полос циана не будет попадать в щель спектрографа. Дугу поджигают искрой от активизатора, который включают на короткое время. Через 3—4 сек. после начала горения дуги от-

крывают затвор и в течение 2 мин. фотографируют спектр излучения пробы. Используют аналитические линии Rb 420,2 и 421,5 нм и Cs 455,5 нм, регистрируемые на изоортохроматических или панхроматических контрастных пластинках. Спектрограммы проявляют в метолгидрохиноновом проявителе до получения почернений фона в области 420—450 нм не менее 0,4—0,5. Эталонные образцы готовят на основе пустых пород, проверенных спектральным методом на отсутствие примесей рубидия и цезия, которые затем вводят в виде природных силикатов, например лепидолита или поллукита (содержание рубидия и цезия в последних должно быть предварительно надежно установлено). Если такие силикаты отсутствуют, то для приготовления эталонов можно использовать сернокислые или углекислые соли рубидия и цезия. Градуировочные графики строят в координатах ($S_{\text{дл}} - S_{\text{ср}} = f(\lg c)$), где $S_{\text{дл}}$, $S_{\text{ср}}$ — степень почернения на фотографической пластинке аналитических линий определяемого элемента и внутреннего стандарта соответственно.

При исходном содержании рубидия и цезия в пробах больше 0,2—0,3% их предварительно разбавляют кварцем или соответствующей пустой породой. Влияние железа устраняют также предварительным разбавлением пробы чистым кварцем или определением рубидия по менее интенсивной линии 421,5 нм. Относительная ошибка определения рубидия и цезия в интервале концентраций 0,01—0,1% составляет $\pm 8-9\%$ [237].

Эмиссионная пламенная фотометрия

В настоящее время для количественного определения рубидия и цезия, находящихся в различных веществах в виде микропримесей, преимущественно используют пламенную фотометрию. Фотометрия пламени, как это было сказано выше, является разновидностью метода эмиссионного спектрального анализа, тем его частным случаем, когда в качестве источника возбуждения спектра применяют какое-либо высокотемпературное пламя, а фотографическую регистрацию заменяют более точным, прямым способом измерения интенсивности излучения с помощью фотоэлектрических устройств. Пламя, как известно, отличается высокой стабильностью, а непосредственное измерение интенсивности излучения позволяет исключить ошибки, связанные со свойствами фотопластинки и условиями ее проявления.

Детальному изложению принципов метода эмиссионной пламенной фотометрии посвящены специальные монографии [38, 224, 472, 563, 632, 677]. Поэтому в настоящем разделе будут кратко рассмотрены лишь особенности этого метода применительно к определению рубидия и цезия.

В о з б у ж д е н и е а т о м о в. Рубидий и цезий определяют эмиссионным методом пламенной фотометрии преимущественно по их резонансным¹ линиям, расположенным в инфракрасной

¹ Термин «резонансная линия» обычно используют для линий, соответствующих переходам в невозбужденное состояние.

части спектра: рубидий — по линиям 780,023 и 794,760 нм, а цезий — по линии 852,110 нм [224, 677]. Обе линии вызваны переходом в атоме (рис. 9) электронов с энергетического уровня $n^2P_{3/2}^0$ на уровень $n^2S_{1/2}$ (n — главное квантовое число).

При использовании спектрофотометров, обладающих небольшой дисперсией, определение содержания рубидия производят по линии, отвечающей 794,760 нм. Хотя эта линия и обладает меньшей интенсивностью, чем линия 780,023 нм, но зато она расположена дальше от линий элемента-аналога — калия (766,491 и 769,898 нм), сплошной фон от которых накладывается на линии рубидия. При определении цезия помехи вызывает присутствие бария из-за наложения его молекулярной полосы (873 нм).

В качестве единственного источника возбуждения атомов применяют пламя. Очень важно, чтобы соединения рубидия и цезия, попадающие в пламя в виде аэрозоля, распались на атомы Rb и Cs, способные излучать свет при возбуждении. Поэтому температура пламени имеет огромное значение.

В табл. 26 приведены температуры пламен некоторых газовых смесей, используемых в практике количественного пламенно-фотометрического определения рубидия и цезия [224, 472, 632, 677].

Для достижения наибольшей чувствительности при определении рубидия и цезия желательно применение высокотемпературных пламен. Однако с увеличением температуры пламени возрастает и доля атомов, находящихся в ионизированном состоянии, вследствие чего интенсивность излучения свободных атомов Rb и Cs сильно понижается (табл. 27).

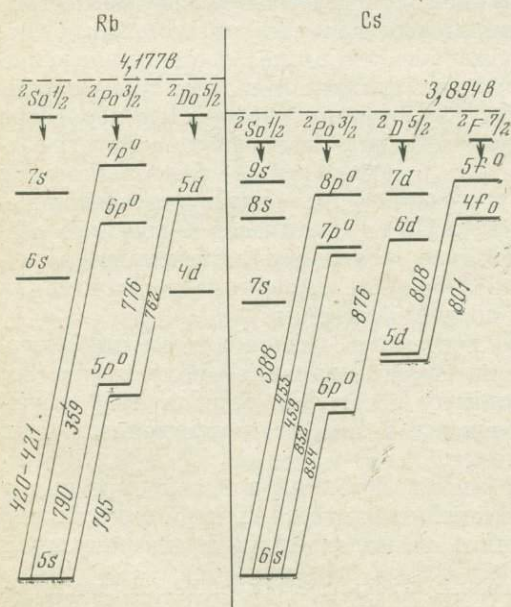


Рис. 9. Диаграмма энергетических уровней для рубидия и цезия [677]

Длины волн различных переходов приведены в нанометрах

Максимальная температура (в °C) пламен, используемых в анализе
[224, 472, 632, 677]

Горючий газ	Окислитель		Горючий газ	Окислитель	
	воздух	кислород		воздух	кислород
Светильный газ	1700—1800	2700	Бутан	1900	2900
Метан	1875	2680	Водород	2000—2100	2660—2780
Окись углерода	1960	2350	Ацетилен	2200—2300	3050—3100
Пропан	1925	2800	Дициан	—	4550—4800

Однако, помимо ионизации, в пламени протекают и другие эндотермические процессы, а именно: испарение, термическая диссоциация с атомизацией веществ и переход атомов из основного в возбужденное состояние. Кроме того, в пламени может происходить экзотермическая ассоциация и, наконец, самопоглощение или реабсорбция. Совокупность этих процессов приводит к сложной зависимости интенсивности излучения (I) данной спектральной линии от концентрации (c) определяемого элемента. График функции $I = f(c)$ приобретает форму S-образной кривой [289, 678, 680]. Из рис. 10 следует, что с уменьшением температуры характерная форма нижней части S-образной кривой, отвечающая области малых концентраций, исчезает и кривая из S-образной переходит в изгибающуюся кривую, имеющую характер насыщения.

Таким образом, при малых концентрациях рубидия и цезия, когда преобладающее значение имеет процесс ионизации, целесообразно для увеличения интенсивности излучения использовать низкотемпературное пламя (рис. 11). При более высоких концент-

Таблица 27

Содержание (в %) ионизированных атомов Rb и Cs в пламенах при парциальном давлении газообразных металлов около $1 \cdot 10^{-6}$ атм [472]

Элемент	Потенциал ионизации, эв	Пламя		
		воздух—C ₃ H ₈	H ₂ —O ₂	C ₂ H ₂ —O ₂
K	4,34	2,5	31,9	82,1
Rb	4,18	13,5	44,4	89,6
Cs	3,89	28,3	69,6	96,4

рациях рубидия и цезия (более $0,5 \text{ мг/мл}$) понижение температуры пламени вызовет уже уменьшение интенсивности излучения, так как большое число атомов будет потреблять на переход в возбужденное состояние более значительное количество энергии. Кроме того, при увеличении концентрации в пламени соединений рубидия или цезия все больше будет подавляться их термическая диссоциация и атомизация, что приводит к изгибу кривой функции $I = f(c)$. Наконец, явление самопоглощения в области повышенной концентрации вызовет спрямление [289, 678] кривой

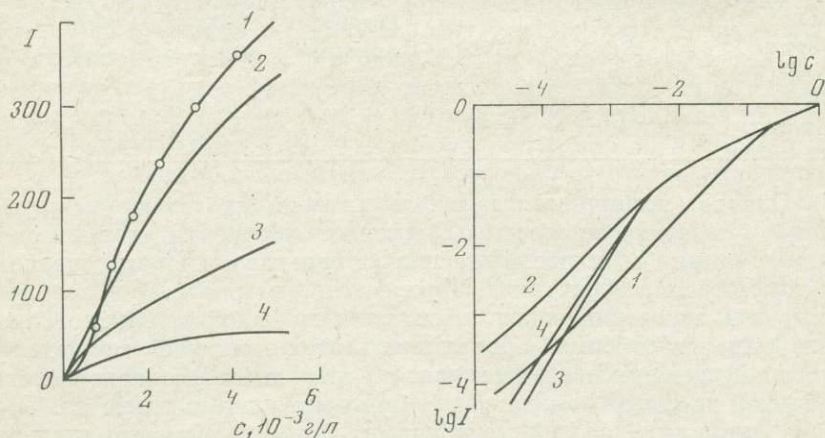


Рис. 10. График функции $I = f(c)$ для цезия при длине волны $852,1 \text{ нм}$ и различных температурах [678]

1 — 2660° ; 2 — 2180° ; 3 — 1850° ; 4 — 1430° C

Рис. 11. Зависимость интенсивности резонансных линий рубидия (2, 4) и цезия (1, 3) от концентрации ионов этих элементов в растворе [224]

1, 2 — пламя смеси светильного газа с воздухом; 3, 4 — пламя смеси ацетиленового газа с воздухом

$I = f(c)$, поэтому результирующий эффект при изменении температуры пламени трудно поддается расчету и необходимы экспериментальные исследования.

Подготовка пробы и стандартов. Проба может вводиться в пламя путем распыления как ее раствора [224, 632], так и порошка [183, 530]. В последнем случае рекомендуется либо применение сцинтилляционного метода регистрации световых вспышек, возникающих в пламени в момент попадания твердых частичек пробы [183], либо введение в кислородно-водородное или кислородно-ацетиленовое пламя суспендированной порошкообразной пробы [530] в умеренно вязком органическом растворителе (изопропанол, глицерин и т. д.). При этом можно применять обычные распылители, если исходная проба достаточно тонко измельчена. Зависимость степени дисперсности пробы от размера капилляра

распылителя устанавливается экспериментально. Однако использование порошкообразных проб даже в виде суспензии приводит к дополнительным ошибкам из-за неоднородности по составу отдельных частичек и различной летучести элементов из частичек данного размера. Следует заметить, что процесс истирания проб в порошок повышает вероятность загрязнений, особенно при определении микропримесей рубидия и цезия. Поэтому анализ проб в виде растворов является большим преимуществом эмиссионного метода пламенной фотометрии. Пробу растворяют полностью, а для анализа берут аликвотные части, снимая тем самым проблему неоднородности проб [38, 224, 472, 563, 654].

Существует целый ряд методов подготовки пробы и стандартов [38, 224, 472, 563, 632, 677]. При приготовлении растворов основное внимание следует обращать на то, чтобы состав проб и стандартов был возможно более близким. Чем ближе состав проб к составу стандартов, тем меньше при прочих равных условиях величина ошибки.

Влияние состава раствора на результаты анализа. Найдено [24, 172, 224, 325, 472, 500, 677, 680], что интенсивность излучения рубидия и цезия сильно возрастает, а затем становится постоянной при одной и той же температуре пламени с увеличением концентрации в анализируемых растворах примеси соединений, образованных легко ионизируемыми элементами (цезий, рубидий, калий). В присутствии легко ионизируемой примеси интенсивность излучения увеличивается с повышением температуры пламени (рис. 12). Влияние добавленного соединения щелочного элемента на усиление излучения возрастает при переходе от калия к цезию, т. е. по мере увеличения степени ионизации влияющего элемента. Одновременно с увеличением интенсивности излучения происходит выпрямление начального участка кривой функции $I = f(c)$ — обстоятельство весьма важное при определении рубидия и цезия.

Присутствие в водном растворе солей рубидия и цезия органических растворителей приводит в ряде случаев к увеличению интенсивности излучения. В частности, для воздушно-ацетиленового пламени при концентрации около 20 мкг Cs/мл присутствие в растворе 25% этанола увеличивает интенсивность излучения почти в 6 раз, а 5% бутанола — в 5 раз [224]. Поэтому в анализируемый раствор рекомендуется вводить либо бутанол, либо смесь метилэтилкетона с метанолом (в 100 мл раствора должно быть 70 мл метилэтилкетона и 10 мл метанола [703]).

Многие элементы, присутствующие в пробе, изменяют интенсивность излучения рубидия и цезия. Так, титан и цирконий уменьшают интенсивность излучения рубидия и цезия [371], образуя с последними труднолетучие соединения. Наоборот, кальций увеличивает интенсивность излучения рубидия [324]. По данным работы [704], кальций (до содержания 6% в пробе) не влияет на излучение рубидия и слегка увеличивает (в пределах ошибки опы-

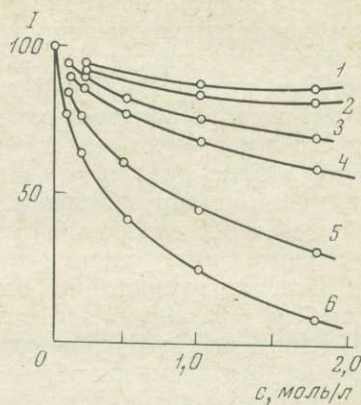
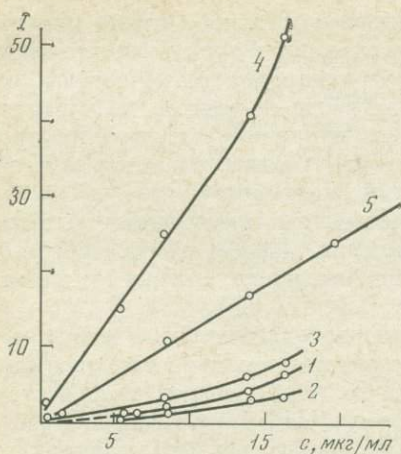


Рис. 12. График функции $I = f(c)$ для рубидия (794,8 нм) и цезия (852,1 нм) при различной температуре пламени [172]

Цезий: 1 — природный газ—воздух (без буфера); 2 — ацетилен—воздух (без буфера); 3 — природный газ—воздух (буфер K_2SO_4 , 2500 мкг К/мл); 4 — ацетилен—воздух (с тем же буфером)

Рубидий: 5 — ацетилен—воздух (с тем же буфером)

Рис. 13. Зависимость интенсивности излучения (I) рубидия (1, 3, 5) и цезия (2, 4, 6) от концентрации кислот в растворе [224]

1, 2 — H_2SO_4 ; 3, 4 — HCl ; 5, 6 — H_3PO_4 . Концентрация элементов 100 мкг/мл

та) интенсивность излучения цезия из-за наложения молекулярной полосы CaO (824 и 272 нм) на спектральную линию Cs . Эмиссия CaO частично подавляется в присутствии алюминия. Алюминий (до 15% в твердой пробе) не оказывает никакого влияния на излучение рубидия и цезия [704].

Анионный эффект. Интенсивность излучения рубидия и цезия также подвержена изменению в присутствии анионов различных кислот и их солей. Образующиеся в результате термической диссоциации беззарядные кислотные остатки легко приобретают электроны у атомов рубидия и цезия (например, по реакции $SO_4^0 + 2e \rightarrow SO_4^{2-}$) и тем самым увеличивают ионизацию, а, следовательно, уменьшают интенсивность излучения. Другая причина анионного эффекта (гашение излучения рубидия и цезия) заключается в образовании малодиссоциирующих в пламени продуктов (рис. 13). На интенсивность излучения рубидия и цезия меньше всего влияют щавелевая и азотная кислоты [323]. Соляная, серная, борная, винная и лимонная кислоты уже вызывают гашение излучения [323, 372], но наиболее сильно влияет фосфорная кислота, уменьшая концентрацию атомов рубидия и цезия в основном состоянии [224]. Уксусная и муравьиная кис-

лоты повышают интенсивность излучения рубидия и цезия на 50—60% [323, 372], что может быть использовано для повышения чувствительности определения этих элементов [372].

Исследование различных процессов, протекающих в пламени, показало, что влияние примесей соединений щелочных элементов и галогеноводородных кислот на интенсивность излучения рубидия и цезия не наблюдается при фотометрировании зоны пламени, прилегающей к внутреннему конусу [225]. Фотометрируя начальную зону пламени, можно практически полностью (ошибка 3—5%) исключить влияние галогеноводородных кислот (при концентрации 0,1—1,0 М) и 500—1000-кратного избытка примесей щелочных металлов [225].

Б у ф е р и р о в а н и е. Влияние состава пробы на воспроизводимость определения рубидия и цезия устраняют разными способами: подбором состава стандартного раствора, методом добавок и использованием буферного (стабилизирующего) действия солей, вводимых в анализируемую пробу и стандартные растворы. Так, ионизация малых количеств рубидия или цезия в воздушно-ацетиленовом пламени эффективно подавляется введением в анализируемый раствор NaCl (4—30 мг/мл) [224, 232, 326, 371]. В этом случае на излучение рубидия не влияют до 50 мкг Cs/мл, до 250 мкг K/мл и литий в любых количествах [324]. Поскольку буферные добавки вносятся в относительно больших количествах, вещества, используемые для этой цели, не должны содержать примесей рубидия и цезия.

Для стабилизации интенсивности излучения цезия в присутствии Fe, Al, Mn, Ca независимо от их содержания в пробе рекомендуют [324—326] в последнюю вводить до 2,5 мг K/мл (в виде сульфата или нитрата). Большое содержание калия нежелательно, так как его собственное излучение создает около линии цезия фон, снижающий чувствительность метода.

Следует заметить, что механизм влияния посторонних веществ на результаты анализа является крайне сложным и, несмотря на определенные успехи, полученные в этой области, до сих пор еще можно встретить противоречивые сведения о характере взаимного влияния элементов [224].

В л и я н и е ф о н а. Большие концентрации калия и цезия в пробах и стандартах при определении рубидия или калия и рубидия при определении цезия создают высокий фон в месте расположения соответствующих аналитических линий (рис. 14). Фон, обусловленный близко расположенными линиями элементов, уменьшается по экспоненте, поэтому не рекомендуют вычисление его величины производить в виде среднего арифметического значения от измерений, проводимых с двух сторон аналитической линии (как это предполагается в [224] для учета фона пламени). Для более правильного определения фона применяют либо метод непосредственного измерения величины $I_{\text{ф.л}}$ (см. рис. 14, линия Rb 780 нм), по данным потенциограммы [291], либо метод измере-

ния его в трех точках (см. рис. 14) с последующим вычислением из соотношений [145]: $I_{20} : I_{30} = I_{2x} : I_{3x}$ и $I_{10} : I_{30} = I_{1x} : I_{3x}$ (I_1 и I_{10x} — величины фона для стандарта и образца соответственно).

Воспроизводимость и чувствительность метода. Пламенно-фотометрический метод стал одним из основных в аналитической химии рубидия и цезия. Он обеспечивает надежное определение этих элементов в пределах $10^{-4}\%$ (навеска 5 г, точность $\pm 20\%$), обладает большой простотой, достаточной экспрессностью и воспроизводимостью.

В табл. 28 приведены пределы чувствительности эмиссионной пламенной фотометрии в сравнении с другими методами определения рубидия и цезия [654].

Используя угольный микрозонд, вводимый в воздушно-ацетиленовое пламя, можно увеличить абсолютный предел чувствительности до $5 \cdot 10^{-13}$ г (Rb 780,0 нм; Cs 852,1 нм). При этом анализируемая проба раствора наносится из микропипетки на кончик микрозонда [231]. Такая чувствительность позволяет определять до $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$ Rb и Cs в пробе массой 10 г.

Для оценки инструментальной ошибки определения рубидия и цезия в присутствии примесей, излучение которых вызывает появление спектральных линий вблизи аналитических, иногда используют условную величину, так называемый «фактор специфичности» (F). Фактор специфичности равен отношению концентрации примеси (c_2) к концентрации определяемого элемента (c_1) при получении одного и того же показания прибора (I): $F = (c_2/c_1)_I$. Так как получение от примеси показания прибора, равного показанию прибора от определяемого элемента означает увеличение измеряемого количества элемента на 100%, то величина фактора специфичности указывает, при какой концентрации при-

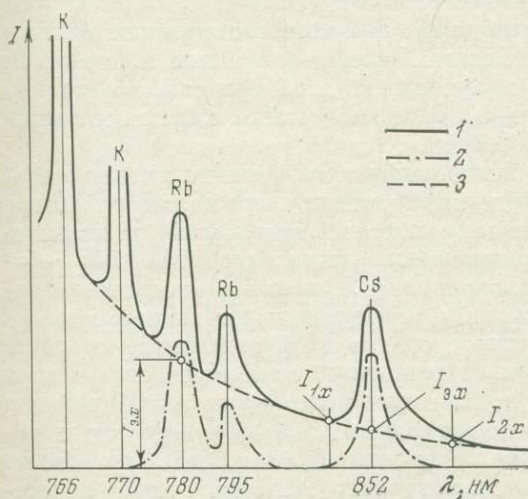


Рис. 14. Влияние фона на величину интенсивности спектральных линий Rb и Cs [291]

1 — контур спектральных линий при наличии фона; 2 — контур спектральных линий в отсутствие фона; 3 — правая часть контура спектральных линий калия, создающая фон в месте расположения линий Rb и Cs; I_{1x} — интенсивность фона в месте расположения линии цезия для образца

Таблица 28

Абсолютные пределы обнаружения ($n \cdot 10^{-9} \text{ г}$) рубидия и цезия различными методами [654]

Метод анализа	Rb	Cs
Пламенно-фотометрический	0,1	0,4
Атомно-абсорбционный	2,0	3,0
Эмиссионный спектральный		
дуга постоянного тока	30	10 000
метод медной искры	20	300
Масс-спектрометрический с искровым источником	0,1	0,1
Нейтронно-активационный	5,0	50

меси можно получить ошибку, равную 100%. В табл. 29 и 30 приведены значения факторов специфичности, полученных при использовании различных фотометров.

Из сопоставления табл. 29 и 30 следует, что уменьшение инструментальной ошибки в определении рубидия и цезия может быть

Таблица 29

Факторы специфичности при определении рубидия и цезия с использованием монохроматора УМ-2 (воздушно-ацетиленовое пламя, щель 0,1 мм) [224]

Элемент	$\lambda, \text{ нм}$	Фактор специфичности в присутствии примеси							
		Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
Rb	794,8	$9,3 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^2$	—	$7 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$	75
Cs	852,1	$5,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	—	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	40

Таблица 30

Факторы специфичности при определении рубидия и цезия с использованием дифракционных монохроматоров СД-2 и ДФС-12 (воздушно-ацетиленовое пламя, щель 0,1 мм) [231]

Элемент	$\lambda, \text{ нм}$	Фактор специфичности в присутствии примеси				
		Na	K	Ca	Ba	Fe
Rb	794,8	$2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^4$
Cs	852,1	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$

достигнуто при использовании в пламенной фотометрии приборов, обладающих большой разрешающей способностью в красной области спектра. В этом случае при определении $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$ Rb и Cs стандартное отклонение составит 20—30% и будет вызвано в основном приборной ошибкой [231]. В пробах, обогащенных калием (более 5%), дальнейшее повышение чувствительности определения цезия и особенно рубидия возможно либо путем увеличения разрешающей способности приборов, либо при помощи методов удаления избыточных количеств калия. В случае большого содержания рубидия и цезия в пробе (0,1—1,0%) погрешность определения в основном зависит от ошибок, допускаемых исполнителями анализа. Влияние состава пробы в этом случае невелико из-за малых навесок пробы и буферирования раствора. При содержании $1 \cdot 10^{-4}\%$ Rb и Cs точность и воспроизводимость определения ограничиваются ошибкой холостого опыта и инструментальной ошибкой [346].

А п п а р а т у р а. Используемая в эмиссионной пламенной фотометрии аппаратура подробно описана в ряде руководств [38, 224, 472, 563, 826]. Последнее время для уменьшения инструментальной ошибки и повышения чувствительности применяют спектрометры с высокой разрешающей способностью, в частности дифракционные спектрографы, специально термостатируемые селективные фотоэлектронные умножители и более совершенные (электростатические, ультразвуковые и т. д.) распыляющие устройства [231, 438, 826].

Современная пламенно-фотометрическая установка включает спектрограф ИСП-51, фотоэлектрическую приставку (типа ФЭП), снабженную фотоэлектронным умножителем, потенциометр и высоковольтный выпрямитель [146, 286]. Улучшение этой пламенно-фотометрической установки возможно в направлении замены одноканальных приборов на двухканальные и более с одновременным увеличением разрешающей способности и коэффициента усиления ее регистрирующей части. В частности, переход от спектрофотометра СФ-4 к комбинации монохроматора (ИСП-51) с интерферометром Фабри-Перо (ИТ-17) резко увеличивает реальную разрешающую способность и величину отношения сигнала к шуму [826]. Изменение чувствительности (в мкг/мл) определения рубидия (780,0 нм) и цезия (852,1 нм) при использовании спектрофотометров СФ-4, УМ-2, ИСП-51 с ФЭП-1 и дифракционного монохроматора по Фасти (600 штрих/мм) равно соответственно: 0,1 и 0,2; 0,03 и 0,08; 0,008 и 0,01; 0,005 и 0,01 [826].

Для серийных анализов образцов в ЦЗЛ и отделах технического контроля заводов приемлемыми являются более портативные установки, в которых монохроматоры заменены на селективные светофильтры, а в конструкции фотометра используют компенсационные и интегрирующие схемы [224, 507].

Необходимо отметить, что улучшение отношения полезного сигнала к шуму с целью увеличения чувствительности определе-

ния рубидия и цезия, достигаемое увеличением дисперсии прибора, ограничивается естественной шириной спектральных линий, обусловленной эффектом Доплера. Кроме того, с применением дифракционных спектрографов с дисперсией порядка $1 \text{ \AA}$ в 1 мм резко возрастает продолжительность и стоимость анализа.

Применение метода. Исчерпывающее рассмотрение областей применения метода не является задачей настоящего раздела. Имеется несколько превосходных обзоров на эту тему [224, 226, 489]. Как правило, число предлагаемых пламенно-фотометрических методов определения рубидия и цезия в промышленных материалах (исходное сырье, полуфабрикаты и конечные продукты) равно числу этих материалов. Очень мало типовых методов (приятное исключение представляют работы [224, 226, 326]) анализа и совершенно недостаточно методик, посвященных прямому определению микропримесей рубидия и цезия (менее $1 \cdot 10^{-6} \%$) в различных соединениях калия. Приводимые ниже примеры необходимы лишь для иллюстрации возможностей метода.

Определение микропримесей рубидия и цезия в породах, минералах, тканях растений и животных с использованием малых навесок пробы (около $0,1 \text{ г}$) осуществляется следующим образом [224, 226, 346].

Навеску пробы ($0,1 \text{ г}$) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 2 капли H_2SO_4 ($1:1$) и 3—5 мл конц. HF , оставляют на 30 мин., а затем упаривают на водяной бане. Сухой остаток прокалывают до прекращения выделения H_2SO_4 , добавляют 10 мл воды, 1 каплю H_2SO_4 ($1:1$) и повторяют выпаривание и прокалывание. К сухому остатку приливают 20 мл воды, 0,5 мл HCl ($1:1$), нагревают до $50\text{--}70^\circ \text{C}$ и после охлаждения фильтруют в мерную колбу на 50—100 мл. Вводимая в пробу соляная кислота необходима не только для выщелачивания рубидия и цезия, но и для буферирования раствора. Фотометрирование производят на спектрометрах типа СД-2 или ДФС-12 при щелях $0,1 \text{ мм}$. Применяют охлаждаемые фотоумножители (ФЭУ-38 для Rb и ФЭУ-28 для Cs), усилитель постоянного тока и микроамперметр М-198. Пламя — воздушно-ацетиленовое, распыление раствора производят нагретым воздухом. Рабочие стандарты содержат $1 \cdot 10^{-4}\text{--}0,1 \text{ мкг}$ Rb и Cs/мл и забуферированы соляной кислотой и KCl до содержания 500—700 мкг K/мл. Градуировочные графики прямолинейны. Используют резонансные линии рубидия и цезия. Учет фона мешающих элементов производят методом сканирования спектра на $5\text{--}7 \text{ \AA}$ от центра фотометрируемой линии в сторону меньших длин волн.

Предлагаемый метод анализа позволяет определять рубидий и цезий с относительной ошибкой $\pm 3\text{--}5\%$ при содержании элементов $> 1 \cdot 10^{-2}\%$ и с относительной ошибкой $\pm 20\text{--}30\%$ при содержании $< 1 \cdot 10^{-4}\%$ (до $1 \cdot 10^{-5}\%$). Увеличение навески до 1 г позволяет определять до $1 \cdot 10^{-6}\%$ Rb и Cs [224, 346].

Пламенно-фотометрическое определение примесей рубидия и цезия в различных солях рубидия и цезия описано в работах [142, 143, 371, 500]. Ниже приведена методика определения [371].

Пробу (0,2 г) растворяют при нагревании в 15 мл конц. H_2SO_4 с добавлением 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Полученный раствор переводят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 2 г NaCl, доводят водой до метки и фотометрируют со стандартными растворами, содержащими 2% NaCl, 3 М H_2SO_4 и 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

При определении малых количеств рубидия и цезия в солях калия рекомендуют [324] предварительное выделение рубидия и цезия с использованием различных соосадителей. Относительная ошибка определения в зависимости от содержания определяемого компонента, по данным [500], колеблется от $\pm 0,16$ до $\pm 2,8\%$.

Определение рубидия и цезия (0,001—0,1%) в рудах и минералах с использованием метода добавок и других способов подробно описано в ряде работ [145, 224, 226, 324, 326, 373, 499, 566, 571, 704].

Анализ рекомендуют проводить следующим образом [324, 326].

Навеску исходного образца (0,5—1,0 г) смачивают водой и разлагают смесью, содержащей 0,4—0,8 мл H_2SO_4 (95—98%), 10—15 мл HF (35—48%) и 0,5—1,0 мл HNO_3 (60—65%) при нагревании до 70—80° С. К высушенному досуха после обработки кислотами и охлажденному остатку добавляют 2 мл воды и 0,1 мл H_2SO_4 (96—98%) и вновь нагревают до появления паров серной кислоты. Для полной гарантии удаления фторид-ионов остаток упаривают несколько раз с водой (по 5 мл). К сухому остатку добавляют 25—30 мл воды, нагревают для более полного растворения сульфатов рубидия и цезия и раствор вместе с нерастворившейся частью переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки. Фильтруют раствор по частям через сухой фильтр в стакан. Отбрасывают первые 2—3 мл и берут из основной части отфильтрованного раствора 40 мл в мерную колбу на 50 мл. Сюда же добавляют 5 мл раствора K_2SO_4 (25 мг/мл), свободного от примесей рубидия и цезия, и воды до метки. После перемешивания раствор используют для фотометрирования рубидия (794,8 нм) и цезия (852,1 нм). Одновременно с анализируемым раствором при тех же условиях измеряют стандартный раствор определяемого элемента с добавкой раствора K_2SO_4 (2,5 мг/мл).

Содержание (x) цезия и рубидия в анализируемом материале вычисляют по формуле

$$x = \frac{c(I_x - I_{\text{фх}})}{I_0 - I_{\text{ф0}}} \cdot \frac{100 \cdot 50 \cdot 100}{40 \cdot m} \%,$$

где c — концентрация элемента в стандартном растворе, г/мл; m — навеска образца, г; I_x , I_0 — отклонение пера потенциометра от нулевой отметки для исследуемого и стандартного растворов соответственно; $I_{\text{фх}}$ и $I_{\text{ф0}}$ — поправка на фон для исследуемого и стандартного растворов по методу [145, 291].

При определении рубидия в присутствии калия, когда его содержание в пробе превышает 1,5 мг/мл, следует производить буферирование с Na_2SO_4 , чтобы избавиться от слишком большого фона.

В тех случаях, когда образцы (сподумен, берилл, турмалин и другие) не поддаются кислотному разложению, вскрытие пробы производят по методу Смита [326].

Определение цезия в ниобии, хроме, молибдене, вольфраме и в нержавеющей стали с относительной ошибкой $\pm 15-20\%$ при концентрации $7,5-90,0$ мкг Cs/мл описано в работе [108].

Определение цезия в металлическом рубидии рекомендуют проводить следующим образом [500, 808].

Пробу металла (около $3-5$ г), отобранную в тонкостенную стеклянную ампулу с капилляром, взвешивают и капилляр вскрывают в полиэтиленовом стакане под слоем охлажденного петролейного эфира. Затем металл растворяют в спирте, полученный раствор алкоголята рубидия подкисляют соляной кислотой. Промытую стеклянную ампулу с осколками взвешивают и направляют по разности вес пробы. Солянокислый раствор упаривают в кварцевом стакане до удаления петролейного эфира и спирта и разбавляют водой в мерной колбе (концентрация $\text{Rb } 1,0 \pm 0,05$ мг/мл). Фотометрирование ведут по линии $852,1$ нм , используя эталонные растворы.

Чувствительность определения цезия составляет $0,05$ мкг/мл . Относительная ошибка анализа не превышает $\pm 4,0\%$ [808].

При малом содержании рубидия и цезия в пробах (например, в горных породах и природных водах) производят предварительное концентрирование определяемых элементов, соосаждая последние с кремнемолибдатом или фосформолибдатом аммония [324], или осаждая их в виде тетрафенилборатов [370, 457, 507, 703]. В последнем случае определение проводят следующим образом.

К 100 мл анализируемого раствора добавляют 2 мл свежеприготовленного 2% -ного раствора тетрафенилбората натрия (примерно на каждый 1 мг Rb или Cs 1 мл раствора осадителя), осадок растворяют затем на фильтре смесью метанола, метилэтилкетона и воды (соотношение по объему $1:7:2$). Раствор собирают в колбу на 50 мл , добавляют 4 мл буферного раствора (30 мг NaCl (KCl)/ мл до концентрации 2 мг/мл), доводят объем раствора смесью органических растворителей до метки и фотометрируют, используя метод добавок.

В этом случае относительная ошибка определения не превышает $\pm 6\%$.

При определении рубидия и цезия в различных подземных водах предлагалось производить не осаждение, а экстракцию тетрафенилборатов этих элементов нитроэтаном, который по сравнению с такими органическими растворителями, как нитробензол, 1-нитропропан и 2-нитропропан, наиболее полно экстрагирует тетрафенилбораты рубидия и цезия [457].

В анализируемый раствор добавляют цитратный буферный раствор (такой буферный раствор более эффективен, чем ацетатный) и рН устанавливают около $6,6$ введением NaOH или HCl . Затем к полученной смеси приливают свежеприготовленный $0,05$ M раствор $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$ и нитроэтан в соотношении $1:5$ по объему. После встряхивания и отстаивания нитроэтановую фазу фильтруют через фильтр (ватман № 4) и распыляют в кислородно-ацетиленовое пламя. Количество рубидия и цезия в образце устанавливают по калибровочной кривой, полученной в аналогичных условиях.

При использовании соосаждения с кремнемолибдатом аммония определение рубидия и цезия проводят следующим образом [324].

Пробу 5 г гранита (или другой горной породы) разлагают смесью, содержащей 40—50 мл HF , 10 мл H_2SO_4 и 1 мл HNO_3 . Затем к высушенной досуха массе добавляют дополнительно 5 мл H_2SO_4 для полного удаления HF , затем пробу снова нагревают до появления паров H_2SO_4 . Остаток после охлаждения обрабатывают водой, отфильтровывают нерастворившуюся часть, фильтрат и промывные воды упаривают до объема 50 мл. Для выделения цезия в полученный раствор (после подкисления с 3 мл H_2SO_4) приливают при перемешивании 15 мл ярко-желтого раствора кремнемолибдата натрия (способ приготовления приведен в [324]), а затем добавляют 10 г сухого NH_4Cl . При этом выпадает желтый осадок обогащенного цезием кремнемолибдата аммония. Осадок отфильтровывают, промывают 15%-ным раствором NH_4Cl (100 г NH_4Cl , 30 мл H_2SO_4 , 500 мл H_2O) и переносят в стакан вместе с фильтром и обрабатывают 25—30 мл раствора гидроокиси аммония (1 : 1) до полного растворения желтого осадка. Раствор сразу же фильтруют в мерную колбу на 50 мл, добавляют 5 мл раствора K_2SO_4 с содержанием 25 мг $\text{K}/\text{мл}$ и воду до метки. Фотометрирование цезия проводят по одной из предложенных методик [224, 226, 326, 499]. Стандартный раствор сравнения обрабатывают аналогичным образом. При определении рубидия вместо K_2SO_4 добавляют такое же количество Na_2SO_4 .

Относительная ошибка определения цезия в гранитах указанным выше методом составляет около $\pm 16\%$ [324]. Степень соосаждения цезия с осадком кремнемолибдата аммония не зависит от содержания калия в растворе и близка к 100% [324].

Разработан [846] также метод прямого (без предварительного концентрирования или отделения от других солевых компонентов) определения рубидия и цезия в морской воде и грунтовых растворах с использованием стеклянного спектрографа ИСП-51 и фотоэлектрической приставки ФЭП-1. Определение рубидия проводят следующим образом.

К трем аликвотным частям пробы, объемом по 5 мл каждая, добавляют 5 мл воды (1-я проба), 5 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мкг $\text{Rb}/\text{мл}$ (2-я проба) и 5 мл стандартного раствора, содержащего 0,25 мкг $\text{Rb}/\text{мл}$ (3-я проба). Проводят 3—5-кратное фотометрирование каждой пробы, используя линию 780,0 нм и кислородно-водородное турбулентное пламя. Содержание рубидия находят графическим путем, применяя метод добавок. Коэффициент вариации составляет $\pm 8\%$ [846].

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционный метод определения рубидия и цезия уступает по своей простоте эмиссионному пламенно-фотометрическому методу и отличается от последнего только тем, что при использовании этого метода измеряют не интенсивность излучения света возбужденными атомами, а степень поглощения падающего

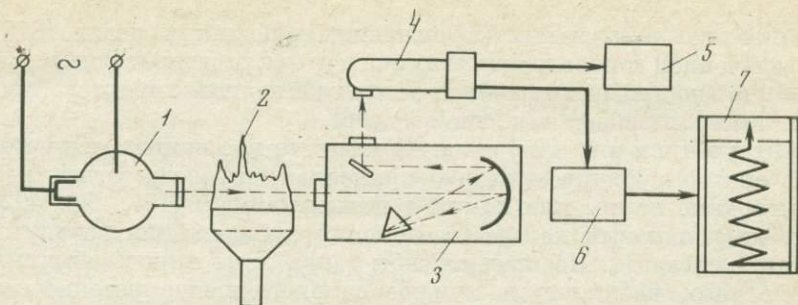


Рис. 15. Общая схема атомно-адсорбционного спектрофотометра [154]

1 — высокочастотная безэлектродная лампа с паром Rb или Cs; 2 — пламя газовой горелки, в которое поступают капли распыленного анализируемого раствора; 3 — монохроматор; 4 — фотоэлектронный умножитель; 5 — источник постоянного высокого напряжения; 6 — усилитель; 7 — электронный потенциометр (тип ЭПП)

света неионизированными свободными атомами, находящимися в основном состоянии. Во многих случаях в атомно-абсорбционном и эмиссионном пламенно-фотометрическом методах применяют одну и ту же аппаратуру (рис. 15) и используют одни и те же аналитические спектральные линии.

К числу достоинств атомно-абсорбционного метода следует прежде всего отнести отсутствие взаимного наложения резонансных линий калия, рубидия и цезия, а также наложения на спектральные линии рубидия и цезия молекулярных спектров излучения оксидов железа и щелочноземельных элементов; чрезвычайно малый фон, менее жесткие требования к юстировке выходных щелей спектрометров, качеству приемников излучения и т. д. [154, 161]. Кроме того, в атомно-абсорбционном методе с увеличением толщины поглощающего слоя (ширины пламени) возрастает чувствительность определения.

Детальному изложению принципов метода атомно-абсорбционной спектроскопии посвящены специальные монографии [94, 154, 224, 266, 492].

В настоящем разделе рассмотрены только особенности метода применительно к определению рубидия и цезия.

Аналитические спектральные линии. Исследования показали [80, 224], что лучше всего поглощается излучение резонансных линий рубидия (780,02 нм) и цезия (852,11 нм). Чувствительность определения по составляющей дублета $S_{1/2}-P_{1/2}$ в 2 раза выше, чем по составляющей $S_{1/2}-P_{3/2}$ [492]. Если необходимо проводить определения рубидия и цезия с меньшей чувствительностью, то следует использовать линии Cs 894,34 нм и Rb 794,76 нм

Зависимость оптической плотности пламени (D) от концентрации рубидия и цезия в растворе (c) не является прямо пропорциональной. Прямолинейная форма функции $D = f(c)$ сохраня-

ется только при малых содержаниях рубидия и цезия [877]. С увеличением концентрации этих элементов в растворе зависимость $D = f(c)$ постепенно приобретает криволинейный характер (прямая линия изгибается к оси абсцисс).

Источники света. В качестве источников, излучающих спектр рубидия и цезия, применяют высокочастотные безэлектродные лампы или лампы с полым катодом [154, 266, 492]. В лампах с полым катодом соединения рубидия (или цезия) наносятся на катод. Но срок службы таких ламп короче обычных, кроме того, наблюдается сильное самопоглощение резонансных линий. Лампы с полым катодом излучают более слабый свет. В качестве высокочастотных безэлектродных ламп при определении цезия и рубидия применяют лампы типов «Осрам» фирмы «Перкин Эльмер», или ДЦЗС (лампа ДЦЗС-16 или ДЦЗС-2 содержит цезий с примесью рубидия, поэтому в ее спектре излучения находится резонансный дублет рубидия 780, 02—794,76 нм) и ДРБС. Для последних двух ламп наибольшая чувствительность достигается в случае определения цезия при токе 0,5 а и для рубидия при 1,5—1,6 а [224]. Сравнительная оценка обоих источников света показывает, что чувствительность определения рубидия и цезия при использовании высокочастотных безэлектродных ламп выше и позволяет определять до 0,005 мкг Rb/мл (в присутствии 500 мкг К/мл) [266]. Поэтому наиболее перспективными источниками света считают высокочастотные безэлектродные лампы, содержащие в кварцевом баллоне небольшое количество рубидия или цезия. Безэлектродные лампы с высокочастотным разрядом обладают большой стабильностью излучения и дают интенсивные и достаточно узкие резонансные линии рубидия и цезия.

Применение многоэлементных высокочастотных ламп (К, Na, Rb, Cs или Rb, Cs) позволяет проводить определение почти всех щелочных металлов из одного раствора, что значительно увеличивает экспрессность анализа.

Атомизаторы. В большинстве случаев при проведении атомно-абсорбционного анализа вещества используют его раствор в каком-либо растворителе, а для получения атомного пара — открытое пламя. Раствор вводят в пламя при помощи обычных распылителей, конструкции которых достаточно подробно описаны [94, 154, 224]. Из других атомизаторов следует выделить графитовую кювету и импульсный лазер [154]. С помощью графитовой кюветы удается обнаружить $1 \cdot 4 \cdot 10^{-13}$ г Cs (количество пробы порядка 100 мкг) и $1 \cdot 10^{-12}$ г Rb [266]. Что касается импульсного лазера, то в будущем он может стать эффективным средством изучения небольших участков поверхности твердых образцов методом атомно-абсорбционной спектроскопии [266]. Наиболее

¹ 1%-ная абсорбция в кювете диаметром 2,5 мм при давлении аргона 2 атм для линий 852,1 и 780,0 нм.

удобным для определения рубидия и цезия остается пока пламенный метод атомизации.

При использовании пламени фотометрирование целесообразно проводить в зоне его внутреннего конуса или прилегающих к нему участках. В этом случае устраняется эффект искажения формы графиков зависимости оптической плотности от концентрации [162].

Введение пробы в пламя возможно не только в виде раствора, но и путем механического распыления предварительно измельченного образца [26, 154, 593]. Однако из-за сравнительно низкой температуры пламени образование атомов Rb и Cs из порошкообразных проб (особенно горных пород и минералов) происходит плохо [26]. Поэтому для увеличения чувствительности определения рубидия и цезия к порошкообразным пробам и стандартам рекомендуют добавлять соответствующие плавни (NaCl , Na_2CO_3 с 20% буры и т. д.), способствующие разложению силикатных пород и образованию более летучих соединений рубидия и цезия [26, 543].

Применение сцинтилляционного способа регистрации поглощения позволяет производить прямое определение микропримесей рубидия и цезия в порошкообразных пробах.

Влияние состава раствора на результаты анализа. Этот вопрос изложен в разделе, посвященном пламенной фотометрии. В дополнение следует отметить, что азотная и уксусная кислоты не влияют на определение рубидия и цезия; соляная, бромистоводородная, серная и особенно фосфорная кислоты уменьшают оптическую плотность пламени [877]. Заметное снижение поглощения излучения рубидия и цезия наблюдается в случае соляной и серной кислот при концентрации последних 0,1—0,5 N, в случае фосфорной кислоты при 0,005—0,03 N [9]. Фтористоводородная кислота резко увеличивает оптическую плотность пламени. Поэтому рекомендуется анионы F^- и PO_4^{3-} удалять при подготовке проб к анализу [15].

Влияние кислот на оптическую плотность пламени (так называемый «анионный эффект») вызвано совокупным действием целого ряда факторов: сдвигом равновесия диссоциации и ионизации, следовательно, связыванием электронов радикал-анионами кислот с образованием отрицательно заряженных ионов, изменением степени поступления атомов металла в пламя из аэрозоля и т. д. [162].

Присутствие в анализируемом растворе (1 мкг Rb (Cs)/мл) нитратов (до 500 мкг/мл); Li, Sr, Mg, Cd, Ba, Mn, Fe, Zn, Ca (до 300 мкг/мл) и Cu, U — элементов, вызывающих появление собственных молекулярных спектров оксидов в области аналитических линий рубидия и цезия, не оказывает существенного влияния на оптическую плотность пламени [15, 161, 753]. Соли алюминия, титана и циркония, образующие в пламени труднолетучие соединения, снижают поглощение рубидия и цезия [15, 161, 773]. Это

Чувствительность обнаружения калия, рубидия и цезия методами атомно-абсорбционной и эмиссионной фотометрии пламени [154]

Элемент	λ , нм	Атомно-абсорбционный метод		Эмиссионная пламенная фотометрия *
		Длина пламени, см	Чувствительность, %	Чувствительность, %
K	766,491	12 *1	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Rb	780,023	10 *2	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cs	852,110	10 *2	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$

*1 Воздушно-пропановое пламя.

*2 Воздушно-светильное пламя.

*3 Кислородно-водородное пламя, органический растворитель.

влияние частично или полностью можно устранить добавкой (до 1 мг/мл) в анализируемый раствор кальция или стронция. Для повышения чувствительности определения рубидия и цезия рекомендуется [161] в исходную пробу вводить нитрат калия (1 мг/мл) и 5% бутанола. Однако к оценке влияния органических растворителей на процесс распыления с точки зрения чувствительности измерения следует подходить осторожно, так как данные различных исследователей не всегда совпадают [154].

Чувствительность метода. Чувствительность определения рубидия и цезия атомно-абсорбционным методом меньше, чем методом эмиссионной пламенной фотометрии (табл. 31.). Однако применение последнего метода, например, для определения рубидия в солях калия, затруднено вследствие наложения фона линии калия (766,6—769,9 нм) на аналитическую линию рубидия. Атомно-абсорбционный метод свободен от этого недостатка.

В среднем чувствительность определения рубидия атомно-абсорбционным методом в различных солях калия (KCl ; K_2CO_3 , KJ , K_2SO_4 , KNO_3) составляет $2 \cdot 10^{-4}\%$ при относительной ошибке $\pm 5\%$ [161]. В отдельных случаях применяя специальную технику (повышение чувствительности гальванометров и потенциометров, увеличение длины пламени и т. д.), можно чувствительность определения рубидия и цезия довести до 0,01—0,025 мг/мл и 0,03—0,2 мг/мл соответственно [15, 161, 634].

Факторы специфичности при использовании атомно-абсорбционного фильтрового фотометра (табл. 32) значительно выше (правда, при несравнимых условиях) факторов специфичности метода эмиссионной пламенной фотометрии на основе монохроматора УМ-2. Фактор специфичности в случае примеси калия и рубидия выражен условно отрицательным числом. В присутствии этих элементов наблюдается не поглощение в пламени, а незначительное излучение, накладывающееся на резонансное излучение

Факторы специфичности при определении рубидия и цезия с использованием атомно-абсорбционного фильтрового фотометра [81]

Элемент	λ , нм	Фактор специфичности в присутствии примеси				
		Na	K	Rb	Cs	Ca
Rb	780,023	25 000	—3900	—	3570	5250
Cs	852,110	32 000	—1450	—2900	—	∞

определяемого элемента. Поэтому фактор специфичности рассчитывался не по оптическим плотностям, а по отсчетам в делениях шкалы гальванометра [81]. Условия атомно-абсорбционного определения рубидия и цезия следующие: воздушное пропан-бутановое пламя; высокочастотные безэлектродные лампы ДР6С-2 (анодное напряжение 170 в, ток 70 ма) и ДЦЗС-2 (анодное напряжение 160 в, ток 65 ма); для выделения линии рубидия использован калиевый интерференционный светофильтр; неодимовое стекло толщиной 5 мм — для поглощения линии Rb 794,8 нм; для выделения линии цезия — натриевый интерференционный светофильтр и дополнительный стеклянный светофильтр КС-19 [8].

Техника вычисления концентрации рубидия и цезия в растворе. Вычисление содержания рубидия и цезия в растворе практически не отличается от аналогичных вычислений при использовании пламенно-фотометрического метода [224]. В атомно-абсорбционном методе применяются методы калибровочной кривой (зависимость оптической плотности от концентрации), добавок и ограничивающих стандартов.

Применение метода. Атомно-абсорбционная спектроскопия постепенно находит все более широкое применение для определения рубидия и цезия в самых различных объектах. Этот метод предложен для анализа горных пород и минералов [16, 80, 386, 543, 635]. Атомно-абсорбционный метод позволяет [642] определить элементы в их смеси с относительной ошибкой $\pm 2,5\%$ (K), $\pm 2\%$ (Rb) и $\pm 5\%$ (Cs). Много работ посвящено определению рубидия и цезия в различных биологических материалах [620, 753, 796]. В частности, содержание рубидия в плазме крови колеблется в пределах 0,12—0,21 мкг/мл при средней квадратичной ошибке $\pm 0,03$ мкг/мл [796].

Определение рубидия в горных породах рекомендуют, например, проводить следующим способом [161].

Около 1 г мелко измельченной горной пробы обрабатывают смесью серной и фтористоводородной кислот. Остаток после разложения растворяют в 2 мл HNO_3 , раствор разбавляют водой до объема 25 мл. Затем аликвотную пробу (5 мл) смешивают с 0,5 мл бутанола и 1 мл раствора KNO_3 (10 мг/мл)

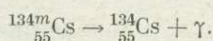
и разбавляют водой до объема 10 мл, после чего вводят в пламя и сравнивают с серией стандартных растворов. Используют спектрофотометр на основе монохроматора УМ-2, воздушное пропан-бутановое пламя, лампу ДЦзС-16 и аналитическую линию Rb 780 нм.

РАДИОАКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД

Радиоактивационный анализ основан на активации ядер рубидия и цезия во взятом образце бомбардировкой соответствующими ядерными частицами (чаще всего нейтронами) с последующим выделением определяемых элементов и количественным измерением излучения образовавшихся радиоактивных изотопов с помощью либо счетчика Гейгера — Мюллера, либо сцинтилляционного спектрометра с Ge(Li)-детектором [4, 144, 226, 422]. Характеристики ядер, применяемых для определения рубидия и цезия, приведены в табл. 33 [434, 525, 731, 746].

По данным работ [191, 746], определение содержания микропримеси цезия в образцах лучше производить с использованием изотопа ^{134m}Cs , обладающего интенсивным γ -излучением, образующим фотопик (кристалл NaJ, Tl) при 31 кэв (линия K_α).

Активность, соответствующая излучению изотопа ^{134m}Cs , после 6 час. облучения ^{133}Cs потоком 10^{12} нейтрон/см²·сек примерно в 350 раз больше активности изотопа ^{134}Cs [746]. Использование ядерного изомера ^{134m}Cs для γ -спектроскопического определения цезия связано с ядерной реакцией изомерного перехода



Основные стадии анализа. Радиоактивационный анализ рубидия и цезия производят следующим образом. Облучают взвешенные количества образца и стандарта в контейнерах, затем об-

Таблица 33

Ядерные характеристики рубидия и цезия [434, 525, 731, 746]

Облучаемое ядро	Содержание в естественной смеси, %	Образующийся изотоп	Вид излучения; его энергия, Мэв	Период полураспада	Сечение захвата, барн
^{85}Rb	72,8	^{86}Rb	β^- ; 1,20 γ ; 1,08	18,7 дня	0,85
		^{86m}Rb *	γ ; 0,56	61 сек.	—
^{87}Rb	27,2	^{88}Rb	β^- ; 5,0 γ ; 3,0	17,8 мин.	0,14
		^{134m}Cs *	β^- ; 2,4 γ ; 0,031	3,15 часа	3,0
^{133}Cs	100,0	^{134}Cs	β^- ; 0,66 γ ; 0,60	2,07 года	30,0

* Ядерный изомер.

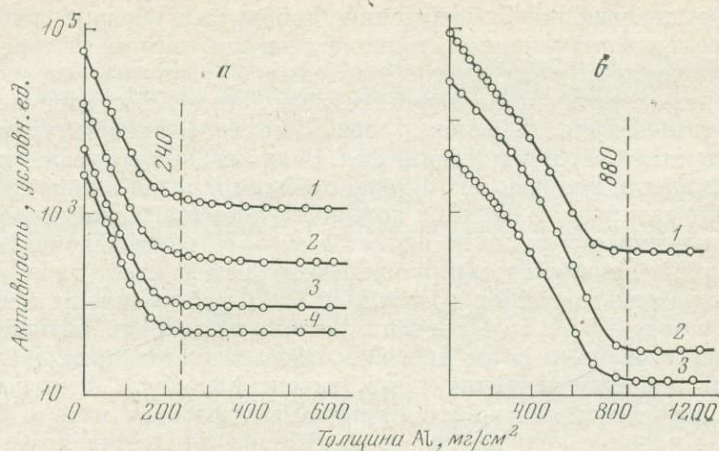


Рис. 16. Абсорбционные кривые поглощения β -излучения цезия (а) и рубидия (б) [434]

а: 1, 2 — цезий с примесью рубидия, отношение β -активностей рубидия и цезия равно: 1 — 0,014; 2 — 0,005; 3 — чистый цезиевый стандарт; 4 — цезий, выделенный из анализируемого образца

б: 1 — рубидий с примесью цезия, отношение β -активностей цезия и рубидия равно 0,15; 2 — рубидий, выделенный из анализируемого образца; 3 — чистый рубидиевый стандарт

лученные образцы и стандарты растворяют (горные породы и минералы разлагают, используя методы Берцелиуса и Смита, см. гл. VI), после чего отделяют рубидий и цезий от других элементов [4, 144, 226, 422]. При совместном присутствии в образце калия, рубидия и цезия (в частности, при соотношении $\text{Rb} : \text{Cs} \leq 1 : 10$) последние разделяют [434, 561, 746] ионообменным методом (катиониты цеокарб-315 и КУ-1, вольфрамат и фосфат циркония, фосфомолибдат аммония и др.). Стандартные растворы хлоридов рубидия и цезия обрабатывают аналогичным способом. Если хлорид рубидия, используемый в качестве эталона, содержит цезий только в виде микропримеси (и наоборот), то ионообменную обработку растворов не производят [434]. Рекомендуют [3] для извлечения цезия из облученного образца, содержащего Rb, K, Tl, применять экстракцию тетрафенилбората цезия нитробензолом при субстехиометрической концентрации тетрафенилбората натрия в растворе. Отделение рубидия и цезия от других элементов заканчивают получением радиохимически чистых соединений определяемых элементов. Радиохимическую чистоту образцов контролируют снятием кривых распада и поглощения [144, 422]. Из наиболее типичных кривых поглощения (рис. 16) следует, что алюминиевым фильтром толщиной 240 мг/см^2 (Cs) и 880 мг/см^2 (Rb) можно полностью поглотить β -излучение с энергией 0,66 Мэв (Cs) и 1,8 Мэв (Rb). В то же время из рис. 16 видно, что подобие

кривых поглощения β -излучения стандарта и образца рубидия еще не свидетельствует о радиохимической чистоте последнего. В этом случае прибегают к исследованию γ -спектра отделенного препарата. После этой стадии анализа определяют выход реакции химического рубидия и цезия по соотношению удельных активностей твердых и жидких фаз. Величина выхода реакции позволяет внести поправку на потерю рубидия и цезия в конечное измерение активности. Поэтому количественное выделение элементов из облученного образца не является обязательным. Окончательно для измерения активности рубидий и цезий осаждают либо в виде перхлоратов и гексахлороплатинатов [731], либо в виде их тетрафенилборатов [525, 761]. Наконец, сравнивают активность подготовленного указанным выше способом образца и стандарта (эталона) при идентичных условиях счета, вносят поправки, если необходимо, на самопоглощение, потери за счет распада и т. д. [191]. Отсюда искомое количество (m , g) рубидия или цезия можно вычислить из соотношения

$$m = m_0 \frac{a_{\text{обр}}}{a_0},$$

где m_0 — масса рубидия (цезия) в эталоне, g ; $a_{\text{обр}}$, a_0 — активности образца и эталона соответственно, *имп/мин*.

В некоторых случаях, например при использовании изотопа ^{134m}Cs [191], отдельные стадии анализа опускают и после облучения образца производят γ -спектроскопическое определение цезия. Влияние на определение цезия других элементов устраняют, проводя измерение по истечении некоторого времени (до 1 часа) после активации.

А п п а р а т у р а. Для проведения радиоактивационного определения рубидия и цезия применяют источник ядерных частиц (например, источник нейтронов) и многоканальный γ -спектрометр [4, 144, 191, 745]. В настоящее время при нейтронном активационном анализе применяют два основных типа источников нейтронов: ядерные реакции, дающие потоки тепловых и быстрых нейтронов в пределах 10^{11} — 10^{14} *нейтрон/см²·сек*, и ускорители (нейтронные генераторы) типа Кокрофта — Уолтона на 100—200 *кэв*, позволяющие получить потоки медленных нейтронов порядка 10^8 *нейтрон/см²·сек* [546, 775]. В отдельных случаях [191] применяют $\text{Ra} - \text{Be}$, $\text{Po} - \text{Be}$ и $\text{Sb} - \text{Be}$ -источники нейтронов с потоком 10^2 — 10^4 *нейтрон/см²·сек*.

Ч у в с т в и т е л ь н о с т ь и о ш и б к и м е т о д а. По своей чувствительности нейтронно-активационный анализ сопоставим только с пламенной фотометрией, а при облучении анализируемого образца нейтронным потоком, превышающим 10^{12} *нейтрон/см²·сек*, чувствительность рассматриваемого метода может значительно превышать чувствительность метода пламенной фотометрии. К сожалению, нейтронно-активационный анализ связан с длительными трудоемкими операциями (в лучшем случае общее

**Рассчитанная чувствительность определения рубидия и цезия
при облучении различным потоком тепловых нейтронов**

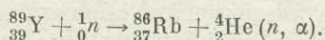
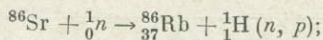
Элемент	Изотоп	Чувствительность, г	
		β -счет после химического выделения элемента	γ -спектрометрия
Поток $1 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см ² ·сек, 24 часа [78]			
Rb	⁸⁶ Rb	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
Cs	¹³⁴ Cs	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Поток $1,8 \cdot 10^{12}$ нейтрон/см ² ·сек, 1 час [546]			
Rb	⁸⁶ Rb	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Cs	¹³⁴ Cs	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$

время анализа, включая облучение образца, последующее химическое разделение и измерение излучения составляет 20—21 час. [746]), требует наличия источника мощного потока нейтронов и специально оборудованных помещений, что, естественно, ограничивает возможность более широкого применения этого вида анализа для определения рубидия и цезия. Чувствительность нейтронно-активационного определения рубидия и цезия приведена в табл. 34.

Как следует из табл. 34, чувствительность определения рубидия и цезия возрастает при использовании более мощных потоков (до 10^{14} нейтрон/см²·сек) тепловых нейтронов и увеличении продолжительности облучения и измерения. Чувствительность определения цезия при использовании сцинтилляционной спектрометрии зависит [746] в значительной степени от концентрации рубидия в образце (влияние γ -излучения ⁸⁶Rb с энергией 1,08 Мэв на измерение γ -излучения ¹³⁴Cs с энергией 0,6 Мэв). С другой стороны, было найдено, что на измерение γ -излучения ⁸⁶Rb с энергией 1,08 Мэв не оказывает существенного влияния излучение примесей, обычно присутствующих в щелочных элементах, так что определение рубидия с чувствительностью большей, чем $1 \cdot 10^{-8}$ г, вполне возможно [746]. Чувствительность радиоактивационного определения рубидия по его короткоживущему изотопу ^{86m}Rb составляет $1,1 \cdot 10^{-8}$ — $6 \cdot 10^{-7}$ г [150, 803]. Поэтому радиоактивационный анализ наиболее целесообразно применять для определения микропримесей рубидия и цезия в особо чистых веществах. По данным [731, 803], чувствительность определения рубидия может достигать $1 \cdot 10^{-8}$ — $6 \cdot 10^{-10}$ г, а цезия — $5 \cdot 10^{-10}$ г. Использование Ge (Li)-детектора и химическое выделение рубидия и цезия из образцов позволяют довести чувствительность определения рубидия до $1 \cdot 10^{-4}\%$, а цезия — до $5 \cdot 10^{-7}\%$ [761].

Приводим следующие основные источники ошибок в нейтронно-активационном определении рубидия и цезия: самоэкранирование потока нейтронов образцом, саморассеяние и поглощение γ -излучения, невоспроизводимость условий активации и геометрии счета, неточность поправок на распад и статистика счета [144, 422, 546]. Заметное самоэкранирование потока нейтронов наблюдается при определении цезия в сравнительно больших образцах (1—10 г). При размере образца более 10 г и высокой его плотности (более 5 г/см³) возрастает саморассеяние и самопоглощение γ -излучения. При соответствующих предосторожностях относительная ошибка определения рубидия и цезия не превышает $\pm 6\%$.

Ошибки могут быть вызваны наложением на основную ядерную реакцию других ядерных реакций, также приводящих к образованию определяемого элемента. Если приходится определять рубидий в солях стронция, иттрия и урана, а цезий — в солях бария, лантана и урана, то следует учитывать возможность образования ^{86}Rb и ^{134}Cs из указанных выше элементов, например, по реакциям



В этом случае преимущества радиоактивационного метода теряются из-за необходимости введения в результаты анализа различного рода поправок, связанных с определением количеств рубидия и цезия, образовавшихся по указанным выше ядерным реакциям [434, 731]. Так, при концентрации стронция в образцах $2 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}\%$ образуется около $2 \cdot 10^{-8}\%$ рубидия, а при содержании $7 \cdot 10^{-4}$ — $2,5 \cdot 10^{-2}\%$ Ba образуется $2,5 \cdot 10^{-7}$ — $7 \cdot 10^{-9}\%$ Cs [434]. Естественная радиоактивность рубидия влияет на результаты анализа лишь тогда, когда определяемая концентрация этого элемента приближается к предельной чувствительности метода.

Применение метода. Нейтронно-активационный метод используют для определения рубидия и цезия в самых различных объектах: в морской воде [672, 731], в воде различных источников [611], в горных породах, минералах и метеоритах [191, 434, 525, 745, 746, 761], в вольфрамовых бронзах [775], в солях и рудах калия [269, 746], органических материалах [425, 550, 561, 609], в чистом алюминии [519, 615], в натриево-калиевых сплавах и солях аммония [746].

Наиболее сложным является анализ горных пород и минералов, содержащих примеси рубидия и цезия. В качестве примера ниже приводится схема такого анализа [525, 761].

Анализируемый образец горной породы или минерала (не более 500 мг) и стандарты помещают в кварцевые ампулы и подвергают облучению нейтронным потоком в течение определенного времени. После выдерживания в течение недели ампулы вскрывают и взвешенное количество образца сплавляют с Na_2O_2 в никелевом тигле. Расплав растворяют в воде, содержащей носитель (5,0—10,0 мг Rb и Cs). Раствор подкисляют соляной кислотой,

осаждают гидроксиды алюминия, железа и других металлов добавлением 6 М раствора NaOH. Осадок после центрифугирования выбрасывают, маточный раствор подкисляют соляной кислотой, добавляют около 2 мл раствора FeCl_3 (5 мг Fe^{3+} на 1 мл) для осаждения метагидроксида железа, который центрифугируют и отбрасывают. Прозрачный раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой и осаждают калий, рубидий и цезий в виде их гексанитрокобальтатов. Осадок отделяют центрифугированием, тщательно промывают дистиллированной водой и растворяют в 10 мл HNO_3 (1 : 2).

Затем этот раствор вводят в ионообменную колонку (100×10 мм), содержащую фосфомолибдат аммония (1,5 г), нанесенный на асбестовое волокно (0,75 г). Для разделения калия, рубидия и цезия элюирование (скорость 0,5 мл/мин) производят сначала раствором HNO_3 (1 : 2) и первую фракцию в 20 мл, содержащую калий, удаляют. Затем через колонку пропускают 3 М раствор NH_4NO_3 и собирают вторую фракцию (30 мл), содержащую рубидий. Наконец, колонку обрабатывают концентрированным раствором NH_4NO_3 и собирают третью фракцию (около 50 мл), содержащую цезий. Из второй и третьей фракции NH_4NO_3 удаляют путем повторного выпаривания раствора с царской водкой. Остаток обрабатывают 50 мл 0,1 М HNO_3 , после чего рубидий и цезий осаждают в виде их тетрафенилборатов и отделяют от раствора центрифугированием. Тетрафенилбораты рубидия и цезия растворяют в минимальном количестве ацетона и производят переосаждение добавлением 15 мл 0,5%-ного раствора тетрафенилбората натрия в абсолютном этаноле с охлаждением раствора льдом. Осадки отфильтровывают через бумажный диск (ватман № 42), промывают 3 раза абсолютным этанолом, высушивают при 110°C (около 20 мин.), охлаждают, взвешивают и используют для измерения активности. Активность β -излучения ^{86}Rb измеряют при помощи соответствующих счетчиков, а γ -активность ^{134}Cs определяют на γ -спектрометре.

В стандартных пробах горных пород, содержащих $2,2 \cdot 10^{-2}$ и $2,13 \cdot 10^{-3}\%$ Rb, указанным выше методом было найдено [525] соответственно $(2,19 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ и $(2,14 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}\%$. Аналогично при содержании цезия $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $1,08 \cdot 10^{-4}\%$ было найдено соответственно $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ и $(0,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}\%$.

Для определения микропримеси цезия в солях и рудах калия, содержащих рубидий, предложен радиоактивно-ионообменный метод, основанный на использовании короткоживущего изомера ^{134m}Cs [746]. Методика определения (см. схему 1) заключается в следующем.

Анализируемый образец (0,5 г) растворяют в 2 мл 0,4 М HCl, раствор вводят в верхнюю часть ионообменной колонки. Сначала элюирование осуществляют 0,4 М раствором HCl со скоростью $1,2\text{--}2,7$ мл/см 2 ·мин, при этом цезий сорбируется катионитом, а Na^+ , K^+ и Rb^+ почти полностью удаляются с фильтратом. Затем 1,5—1,6 М раствором HCl из колонки элюируют цезий, содержащий примесь бария. Для удаления последнего элемента прибегают также к ионообменному способу (см. схему 1). Цезиевую фракцию выпаривают досуха в кварцевой ампуле и запаивают. Ампулы образца и стандартного раствора облучают потоком нейтронов (10^{13} нейтрон/см 2 ·сек).

Радиоактивационно-ионообменное определение цезия [746]

АНАЛИЗИРУЕМЫЙ ОБРАЗЕЦ, РАСТВОРЕННЫЙ В HCl

Ионообменная колонка (14,3 см × 0,486 см²);
фенолсульфокатионит в H⁺-форме (фракция 0,032—0,118 мм)

Элюирование 1,5M HCl

Cs, Ba, микропримеси
других элементов

Выпаривание

Растворение в 0,3M HCl

Ионообменная колонка (1,0 см × 0,0415 см²);
амберлит IR-120 в H⁺-форме (фракция 0,014—0,045 мм)

Элюирование 1,5M HCl

Ba (сброс)

Элюирование 0,4M HCl

Макроколичества
Rb, K и Na

Сброс

Элюирование 0,3M HCl

Cs-фракция

Выпаривание

Облучение в реакторе вместе с Cs-стандартом (10¹³ нейтрон/см²·сек)

Растворение в 0,1M HCl

Ионообменная колонка (2,0 см × 0,033 см²);
фенолсульфокатионит в H⁺-форме (фракция 0,012—0,026 мм)

Элюирование 1,5M HCl

^{134m}Tl, ¹³⁴Cs, ⁵⁴Mn, ⁶⁴Cu, ⁶⁵Ni, ¹⁵³Sm

Выпаривание

Комплексообразование (этилендиаминтетраацетат натрия)

Ионообменная колонка (3 см × 0,1018 см²);
дауэкс (фракция 0,10—0,20 мм)

Элюирование

^{134m}Tl, ¹³⁴Cs, следы ⁶⁵Ni → Выпаривание → γ-спектрометр

Элюирование 0,1M HCl

³²P, ³⁵S, ²⁴Na, ⁴²K

Сброс

Облученный образец растворяют в 0,1 M HCl, переносят в кварцевый тигель, выпаривают досуха и снова растворяют в 7,5·10⁻² мл 0,1 M HCl; 2,5·10⁻² мл полученного раствора переносят в ионообменную микроколонку. Элюирование 0,1 M раствором HCl производят при скорости 0,8—1,0 мл/см²·сек, при этом вместе с фильтратом удаляются остатки ²⁴Na, микропримесь ⁴²K, а также ³²P и ³⁵S, образовавшиеся по реакциям: ³⁵Cl(n, α)³²P; ³⁵Cl(n, p)³⁵S. Последние два элемента находятся в растворе в виде анионов. Ионооб-

меняющую колонку промывают 1,5М HCl, вымывающей ^{134}Cs , ^{134m}Cs и другие радиоактивные примеси (см. схему 1). Фильтрат выпаривают досуха в кварцевом тигле, растворяют в 0,3 мл 0,1 М-раствора этилендиаминтетраацетата натрия ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$), образующего прочные анионные комплексы с Cu, Mn, Sm, Ni. Раствор пропускают через ионообменную колонку с катионитом дауэкс в H^+ -форме. Затем колонку промывают 0,6 мл деионизированной воды, собирая весь фильтрат в сосуд из органического стекла.

Сухой остаток (после выпаривания) подвергают анализу на γ -спектрометре. Детектором излучения служит тонкий кристалл NaJ(Tl) размером $25,4 \times 1$ мм, элиминирующий влияние примеси ^{65}Ni , остающейся в цезиевой фракции (такой кристалл пропускает излучение ^{65}Ni , обладающее энергией в 360 кэв). На γ -спектрометре измеряется слабое излучение ^{134m}Cs , образующее более сильный фотопик 31 кэв, в γ -спектре, чем излучение ^{134}Cs .

Указанным выше методом в образце, содержащем $2,2 \cdot 10^{-8}$ г Cs, было найдено $(2,09 \pm 0,11) \cdot 10^{-8}$ г Cs. Методика гарантирует чувствительность определения цезия $4 \cdot 10^{-11}$ г, т. е. $8 \cdot 10^{-9}\%$ при степени вероятности 0,95. Необходимыми условиями получения подобной чувствительности являются: облучение образца потоком 10^{13} нейтрон/см²·сек в течение 6 час., химическая обработка после облучения в течение 9 час. и время измерения 5,7 часа [746].

Определение рубидия и цезия в двуокиси кремния радиоактивно-ионообменным методом изложено в работе [78].

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Масс-спектрометрическое определение рубидия и цезия производят почти исключительно в варианте изотопного разбавления (см. стр. 106). Искровую масс-спектрометрию [344] в аналитической химии рубидия и цезия почти не применяют. Ее использованию, несмотря на большую чувствительность (до $1 \cdot 10^{-9}$ г), препятствует высокая стоимость аппаратуры и ее эксплуатации, недостаточная воспроизводимость. Однако потенциальные возможности метода побуждают исследователей искать пути его применения [384, 599, 654, 696, 772].

ЭМИССИОННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД

Рентгеновская спектроскопия среди других аналитических методов количественного определения рубидия и цезия занимала одно из последних мест. Однако последние успехи приборостроения позволили использовать этот метод для определения не только макроколичеств рубидия и цезия при их совместном присутствии, но и для определения следов этих элементов. Из числа эмиссионных методов рентгеноспектрального анализа ниже будет рассмотрен только рентгенофлуоресцентный метод. Количественный рентгенофазовый анализ рубидия и цезия [112] в химических

исследованиях и технологии этих элементов практически не применяется.

Рентгенофлуоресцентный метод определения рубидия и цезия целесообразно использовать в тех случаях, когда требуется высокая экспрессность при воспроизводимости 5—10% и чувствительности анализа, составляющей около 0,01% (Rb) и 0,1—0,5% (Cs). Таким условиям анализа удовлетворяет прежде всего определение рубидия и цезия в разнообразных порошкообразных материалах и растворах сложного состава, получаемых при технологических исследованиях, а также определение рубидия и цезия в их смесях при высокой концентрации двух элементов.

Особенностью рентгенофлуоресцентного метода, выгодно отличающей его от других физических методов анализа, является его высокая помехоустойчивость. Как правило, интенсивность рентгеновского характеристического излучения не зависит от того, в виде какого соединения рубидий и цезий находятся в анализируемом образце, и сравнительно мало зависит от присутствия в этом образце других элементов. Высока экспрессность метода. Если не учитывать время подготовки проб, то длительность определений в зависимости от требуемой точности и чувствительности составляет от 10 сек. до 2—5 мин. [151, 193].

П р и н ц и п м е т о д а. При облучении анализируемого вещества монохроматическим рентгеновским излучением более высокой энергии, чем критический потенциал возбуждения атомов Rb и Cs, появляется характеристическое рентгеновское излучение (флуоресценция) и возникают фотоэлектроны. Исследование спектрального состава флуоресценции и позволяет определять содержание рубидия и цезия. Рассеянные рентгеновские лучи создают фон, который во многих случаях ограничивает пороговую чувствительность анализа. В качестве источника первичного рентгеновского излучения применяют обычную рентгеновскую трубку с водяным охлаждением, а для исследования спектрального состава идущего от образца вторичного рентгеновского излучения используют его дифракцию от монокристаллов. Предложен также новый вариант метода рентгеноспектрального анализа, основанный на возбуждении характеристического рентгеновского излучения элементов пробы подходящим радиоизотопным источником и выделении аналитических линий с помощью фильтров или специальных электронных схем. Этот вариант рентгеноспектрального анализа получил название рентгенорадиометрического анализа [193]. Для определения рубидия и цезия рентгенорадиометрический анализ пока не использовался.

В рентгенофлуоресцентном спектрометре параллельный пучок вторичного рентгеновского излучения диффрагируется кристаллом в соответствии с законом Брэгга: $n\lambda = 2d \sin \theta$, где n — порядок спектра (порядок отражения), λ — длина волны, d — расстояние между плоскостями решетки кристалла, Å, θ — угол между падающим лучом и поверхностью кристалла. Для кристалла

Параметры аналитических линий рубидия и цезия

Параметр	Рубидий		Цезий	
	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{α_1}	L_{α_1}
Рентгеновские характеристические линии				
Длина волны, kX [278]	0,9336	0,9278	0,39953	2,8861
Угол дифракции для кристалла LiF, 2θ [151, 549, 608]	26,58	—	11,41	91,57
Длина волны, $\text{\AA}$ [151]	0,8155	—	0,3447	2,1672
Энергия краев поглощения, $k\text{эВ}$ [151]	15,197	—	35,949	5,719

LiF $2d = 4,0267 \text{ \AA}$ [151]. Оптимальная область использования этого кристалла при определении рубидия отвечает K -линиям, а при определении цезия L -линиям элемента.

В качестве детекторов применяют сцинтилляционные счетчики NaJ (Tl), превращающие вторичное рентгеновское излучение в световое, преобразуемое затем фотоумножителем в электрические импульсы. Сцинтилляционные счетчики наиболее просты в обращении и надежны в работе.

Аналитические линии. Аналитическими линиями при определении рубидия и цезия рентгенофлуоресцентным методом служат, как правило, линии K_{α_1} и K_{α_2} (Rb) и L_{α_1} (Cs), данные о которых приведены в табл. 35.

Отношение интенсивностей характеристических линий $K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2}$ всегда близки к 0,5, а $L_{\alpha_1} : L_{\alpha_2}$ равно 0,1 [151, 379].

Несмотря на то, что L -линии цезия менее интенсивны, чем K -линии, первые линии располагаются на непрерывном спектре меньшей интенсивности, что улучшает в ряде случаев отношение сигнала к фону.

Мешающими элементами при анализе рубидия по линии Rb $K_{\alpha_{1,2}}$ могут быть бром (Br K_{β_1}), висмут (Bi L_{β_1} и Bi L_{β_2}), полоний (Po L_{β_2}), торий (Th L_{α_1}), протактиний (Pa L_{α_1}) и уран (U L_{α_1} и U L_{α_2}) [278, 447]. Для аналитической линии Cs L_{α_1} близких линий и рентгеновских спектрах других элементов нет.

Приготовление образцов. Для получения воспроизводимых результатов рентгенофлуоресцентный метод, как впрочем и другие аналитические методы, требует пристального внимания ко всем деталям эксперимента. Подробное обсуждение этих деталей не имеет смысла, так как частные случаи сильно отличаются друг от друга. Одним из источников ошибок при определении рубидия и цезия является гетерогенность образца и непредставительность его поверхности. Если измельчение твердой пробы (порошки руд, горных пород, продукты обогащения, сырьевые смеси,

соли и т. д.) достигает 100 меш и меньше, то такие пробы можно считать вполне гомогенными [549] из-за большой проникающей способности жесткого излучения, отвечающего $K_{\alpha_{1,2}}$ -линиям рубидия или L_{α_1} -линии цезия.

Для уменьшения эффектов поглощения и возбуждения, искривляющих калибровочные графики, анализируемую пробу разбавляют прозрачным для рентгеновских лучей веществом (полистирол, борная кислота, крахмал, гидроксид алюминия, вода и т. д. [151]). Степень разбавления определяется экспериментально. Порошкообразную пробу с равномерно распределенным разбавителем и внутренним стандартом брикетируют или растворяют. Толщина брикета (таблетки) должна быть достаточно большой (около 1—2 мм), чтобы интенсивность излучения образца не зависела от величины навески. Приготовленные брикеты (таблетки) пригодны для многократных измерений.

Иногда [10, 104] образцы помещают в спектрометр без предварительного брикетирования, используя для этой цели круглые алюминиевые кюветы (диаметр 25—32 мм, глубина 0,5—0,7 мм, навеска 300 мг).

При определении микропримеси цезия иногда анализируемый раствор фильтруют через диск из ионообменного материала (амберлит IR-120 в Na^+ -форме), а затем диск вставляют в спектрометр [439].

Чувствительность и воспроизводимость метода. Максимальная точность, достигаемая на современных приборах при правильно выбранных интервалах счета, соответствует средней квадратичной ошибке, равной примерно 0,02%. В большинстве случаев определения рубидия и цезия средняя квадратичная ошибка выше 1%, а относительная ошибка колеблется от 0,2 до 8% [10, 104, 549, 608], достигая иногда и 10%. Такое резкое различие обусловлено в основном приготовлением образцов, установкой их в спектрометре и нестабильностью работы приборов.

Определение концентрации рубидия и цезия производят с использованием методов внешнего и внутреннего стандартов. В первом случае либо строят калибровочные кривые, отражающие зависимость интенсивности аналитической линии (скорость счета, *имп/мин*) от весовой концентрации элемента в пробе, либо концентрацию рассчитывают из простого соотношения

$$\frac{I_{\text{об}}}{I_{\text{ст}}} = \frac{c_{\text{об}}}{c_{\text{ст}}},$$

где $I_{\text{об}}$ и $I_{\text{ст}}$ — интенсивности (исправленные с учетом фона) аналитических линий образца и стандарта соответственно, *имп/мин*, а $c_{\text{об}}$ и $c_{\text{ст}}$ — концентрации определяемого элемента в образце и стандарте соответственно, %.

Для получения надежных результатов необходимо, чтобы стандарты и пробы были однородны и близки по химическому составу

и были приготовлены одним способом. При этом требуется производить измерение стандарта и пробы одновременно, либо быстро менять их местами [151].

Прямолинейность калибровочных кривых ограничивается их начальным участком, протяженность которого зависит от многих причин. Найдено [10], что при определении рубидия по линиям $K_{\alpha_1,2}$ прямолинейный ход графика нарушается уже при концентрациях, превышающих 2—3%, а при использовании K_{β_1} -линии прямолинейный участок простирается до концентрации 10—11% Rb в пробе. Вне этих пределов анализы уже считают полуколичественными [10]. Относительная ошибка определения рубидия по K_{α_1} -линии составляет 6,3%, а по линии K_{β_1} — 5,5% (при содержании в пробе 0,05—7,2% Rb).

Метод внутреннего стандарта приводит к получению более воспроизводимых результатов из-за уменьшения ошибок, связанных с флуктуациями напряжения и тока рентгеновской трубки, изменениями характеристик детектора, различиями в установках образца и гониометра и т. д. [151]. Так, при напряжении около 50 кВ изменение отношения интенсивностей линий Cs $K_{\alpha_1,2}$ и Ba $K_{\alpha_1,2}$ не превышает 0,005 на 1 кВ [394]. Внутренний стандарт выбран удовлетворительно, если отношение интенсивностей подчиняется уравнению: $I_{об} : I_{ст} = c_{об} : c_{ст}$. Например, при определении рубидия и цезия в металлическом цезии, содержащем примеси калия и натрия, в качестве внутреннего стандарта использована MoO_3 (линии K_{α_1} , $2\theta = 20,32^\circ$) [608]. Содержание рубидия и цезия устанавливалось графически из зависимости отношения интенсивностей $I_{Rb} : I_{Mo}$ или $I_{Cs} : I_{Mo}$ от весовой концентрации определяемого элемента. Аналитические кривые Rb оказались линейными на участке от 1 до 10% Rb в чистом цезии [608].

Определение рубидия и цезия в микроклинах, лепидолитах, бериллах, биотитах и других минералах проводят [394] с использованием $SrCO_3$ в качестве внутреннего стандарта для рубидия и $J(AgJ)$ в качестве внутреннего стандарта для цезия.

Чувствительность рентгенофлуоресцентного метода значительно уступает чувствительности таких аналитических методов, как эмиссионный спектральный анализ, пламенная фотометрия, радиоактивационный анализ, радиохимические методы. Расчеты показывают [193], что пороговая чувствительность метода имеет величину порядка $1 \cdot 10^{-3}\%$. Эта чувствительность может быть достигнута в отсутствие мешающих элементов и при использовании пропорциональных счетчиков и полупроводниковых детекторов. Более эффективен рентгенофлуоресцентный метод при определении малых абсолютных количеств рубидия или цезия, в частности, на площади в 1 см^2 можно обнаружить 10^{-6} — 10^{-7} г вещества. Поэтому при анализе микропримесей рубидия и цезия следует использовать метод предварительного их концентрирования в малом объеме. Особенно удобно для такой цели применять ионообменные материалы в виде тонких пластин (мембраны), которые

можно затем помещать в рентгеновский спектрометр [151]. Предел определения, например, цезия таким методом составляет около $1,5 \cdot 10^{-7}$ г [439].

Аппаратура и условия возбуждения спектра подробно изложены в ряде специальных руководств [151, 193, 379]. Определение рубидия и цезия производят с использованием автоматического 10-канального вакуумного рентгеновского квантометра типа РК-5975 (СССР), спектрометра Гейгер-флекс фирмы «Ригаку Дэнки» (Япония), спектрометра КРУС-3 с изогнутым кристаллом кварца и некоторых других. Напряжение на рентгеновской трубке (W- или Mo-антикатод) колеблется от 30 до 50 кВ, а ток от 5 до 20 мА. В качестве кристалла-анализатора применяют в большинстве случаев LiF, а скорость счета устанавливают в пределах 0—30 000 имп/мин (для фона не более 6000 имп/мин).

Применение метода. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии применен для определения рубидия и цезия в различных рудах, минералах, метеоритах [10, 394, 447, 549, 643], в металлическом цезии [608], солях рубидия и цезия [104, 250, 251, 328, 470].

Глава V

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В аналитической химии рубидия и цезия наиболее сложной является проблема отделения этих элементов от калия и таллия. Тесная геохимическая связь рубидия и калия, основанная на близости кристаллохимических характеристик их соединений, предопределяет постоянное совместное нахождение рубидия с калием в природе. Цезий же не способен к такому четкому и широкому изоморфизму с калием, как рубидий, хотя он также иногда выступает заместителем калия в изоморфном ряду его соединений [206]. Рубидий по размеру своего ионного радиуса близок также к таллию, барию и свинцу. Однако таллий не образует своих собственных минералов в литофильном процессе, а замещение бария и свинца не выгодно энергетически [113]. Цезий обнаруживает (несмотря на резкие различия в размере ионных радиусов) заметное тяготение в природе к магнию, литию, натрию, барию, железу [113]. Тем не менее наибольших усилий при проведении аналитических определений все-таки требует отделение цезия и прежде всего рубидия от калия.

Для разделения калия, рубидия и цезия используют в основном методы осаждения, кристаллизации комплексных соединений, хроматографические методы, экстракцию, экстракционную расщепительную хроматографию и некоторые электрохимические методы [206].

ОСАЖДЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Большинство простых соединений калия, рубидия и цезия образует между собой изоморфные смеси (твердые растворы). Изоморфизм соединений этих элементов значительно снижает эффективность метода кристаллизации (или осаждения) из раствора как метода разделения этих элементов вследствие близости коэффициента сокристаллизации к единице [206, 282, 284].

Систематический анализ основных физико-химических факторов, определяющих сокристаллизацию соединений цезия, рубидия

и калия из растворов, показал, что термодинамический коэффициент сокристаллизации (D^0) уменьшается с увеличением молекулярной массы кристаллизующегося соединения, размеров общего аниона, различия между структурами растворителя и аниона, а также с ослаблением химических связей в сокристаллизующихся соединениях [859, 860]. Правило носит общий характер и затрагивает не только метод кристаллизации, но и метод экстракции.

Отсюда следует, что для разделения цезия, рубидия и калия методом кристаллизации (осаждения) из растворов надо использовать такие их соединения, в которые входят наиболее тяжелые элементы (теллур, иод, бром, висмут, сурьма, свинец и т. п. [281а, 860]).

К числу последних соединений прежде всего относят гексагалогенотеллулаты состава $\text{Me}_2[\text{Te}\Gamma_6]$; анионгалогенааты состава $\text{Me}[\Gamma'_n \cdot \Gamma''_m]$ и многоядерные комплексные соединения с общей формулой $\text{Me}_n[\Theta_m \Gamma_{n+3m}]$. В этих комплексных соединениях $\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}$ или Cs , Γ —различные галогены, а $\Theta=\text{Sb}$ или Bi .

В табл. 36—40 приведены величины термодинамических и практических коэффициентов сокристаллизации простых и комплексных соединений цезия, рубидия и калия. Практический

Таблица 36

Термодинамический и практический коэффициенты сокристаллизации галогенидов калия, рубидия и цезия при 25° С

Система	m_2	Коэффициент сокристаллизации		Литература
		$D_{2,1}^0$	$D_{2,1}^n$	
(K, Rb*)Cl—H ₂ O	$(1,9-2,1) \cdot 10^{-5}$	0,411	$0,10 \pm 0,02$	[6, 18]
(K, Cs*)Cl—H ₂ O	—	—	$0,004 \pm 0,0006$	[167]
(K, Cs*)Cl—CH ₃ CN	—	—	$0,19 \pm 0,03$	[167]
(K, Rb*)Cl—CH ₃ CN	—	—	$0,37 \pm 0,02$	[167]
(Cs, Rb*)Cl—H ₂ O	$1 \cdot 10^{-3}$	1,868	$0,16 \pm 0,005$	[6, 234]
(Rb, K*)Cl—H ₂ O	$1 \cdot 10^{-3}$	2,43	$0,86 \pm 0,01$	[6, 234, 328]
(Rb, Cs*)Cl—H ₂ O	$1 \cdot 10^{-3}$	0,536	$0,05 \pm 0,005$	[6, 234]
(K, Rb*)Br—H ₂ O	$1 \cdot 10^{-5}-0,1$	—	$0,42 \pm 0,01$	[155, 156, 234]
(Rb, K*)Br—H ₂ O	1,510	0,98	0,41	[6, 156]
(K, Rb*)Br—H ₂ O	$1 \cdot 10^{-5}$	1,02	0,40	[6, 156]
(K, Rb*)J—H ₂ O	$1 \cdot 10^{-5}-0,1$	1,36	$1,02 \pm 0,04$	[6, 234]
(Cs, Rb*)J—H ₂ O	10^{-3}	0,267	$0,048 \pm 0,005$	[6, 234]
(Rb, K*)J—H ₂ O	$6 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-3}$	0,513	$0,23 \pm 0,01$	[234, 328]
(Rb, Cs*)J—H ₂ O	10^{-3}	3,75	$0,34 \pm 0,04$	[6, 234]

Примечание. В данной таблице и в табл. 37—40 звездочкой (*) обозначен сокристаллизующийся микрокомпонент; m_2 — его молярная концентрация в жидкой фазе в условиях равновесия.

коэффициент сокристаллизации определяют [234] из соотношения

$$D_{2,1}^n = \frac{x_{2T} \cdot m_{1Ж}}{x_{1T} \cdot m_{2Ж}},$$

где x — мольная доля; m — моляльная концентрация; индексы 1, 2, «Т» и «Ж» означают соответственно макрокомпонент, удаляемую примесь, твердую и жидкую фазы (стрелка указывает, что при кристаллизации примесь размещается в кристаллической решетке макрокомпонента).

Термодинамический коэффициент сокристаллизации вычисляют из уравнения [6]

$$D_{2,1}^0 = D_{2,1}^n \exp \left[\int x_1 d \ln D_{1,2}^n - \int x_2 d \ln D_{2,1}^n \right],$$

где x_1 — мольная доля i -го компонента в твердой фазе, а интегрирование ведется от $\ln D_{1,2}^n (x_1 = 0)$ до $\ln D_{1,2}^n (x_1 = x)$.

Из данных табл. 36—40 следует, что для отделения примесей рубидия и калия от цезия методом кристаллизации и осаждения

Таблица 37

Практический коэффициент сокристаллизации нитратов и сульфатов калия, рубидия и цезия при 25° С

Система	m_2	Коэффициент сокристаллизации, $D_{2,1}^n$	Литература
(Rb, K*) ₂ SO ₄ —H ₂ O	0,15	2,45±0,15	См.**
(Rb, NH ₄ *) ₂ SO ₄ —H ₂ O (35° С)	0,72	0,28	[436]
(NH ₄ , Rb*) ₂ SO ₄ —H ₂ O (35° С)	0,32	3,44	[436]
(Cs, NH ₄ *) ₂ SO ₄ —H ₂ O	1,78	0,27	[436]
(NH ₄ , Cs*) ₂ SO ₄ —H ₂ O	0,33	0,06	[436]
(Cs, Rb*)NO ₃ —H ₂ O	В исходной соли 0,13—5,52%	0,17±0,05	[53, 65]
(Rb, Cs*)NO ₃ —H ₂ O	—	0,74	[20, 53]
(Rb, Cs*)NO ₃ —H ₂ O — этанол (10—30%)	—	0,7—0,8	[20]
(Rb, Cs*)NO ₃ —H ₂ O — диоксан (10—30%)	—	0,7±0,06	[20]
(Rb, Cs*)NO ₃ —H ₂ O — ацетон (10—30%)	—	0,9—1,0	[20]
(Cs, K*)NO ₃ —H ₂ O (20° С)	В исходной соли 0,001—1,0%	0,02—0,10	[53]
(Rb, K*)NO ₃ —H ₂ O	0,61	0,08	[110]
(K, Rb*)NO ₃ —H ₂ O	0,53	0,15	[110]
(Rb, NH ₄ *)NO ₃ —H ₂ O	0,64	0,2	[105]
(NH ₄ , Rb*)NO ₃ —H ₂ O	0,73	0,37	[105]

** Данные авторов настоящей книги.

Практический коэффициент сокристаллизации соединений калия, рубидия и цезия при 25° C

Система	m_2	$D_{2,1}^n$	Литература
(K, Rb*)ClO ₃ —H ₂ O	0,219	0,30	[109, 364]
(K, Cs*)ClO ₃ —H ₂ O	0,207	0,03	[109]
(Cs, Rb*)ClO ₃ —H ₂ O	0,047	0,15	[65, 109, 364]
(Cs, K*)ClO ₃ —H ₂ O	0,149	0,08	[109]
(Rb, Cs*)ClO ₃ —H ₂ O	0,057	0,20	[109, 364]
(Rb, K*)ClO ₃ —H ₂ O	0,112	0,20	[109, 364]
(Cs, Rb*)JO ₄ —H ₂ O	—	0,10	[364]
(Cs, Rb*)HCO ₃ —H ₂ O (20° C)	В исходной соли 0,001—1,0%	0,40—0,65	[53]
(Cs, K*)HCO ₃ —H ₂ O (20° C)	В исходной соли 0,01—1,0%	0,12—0,30	[53]
(K, Rb*)ClO ₃ —H ₂ O	—	2,03—0,06	[644]
(Rb, K*)H ₃ (C ₂ O ₄) ₂ —H ₂ O	0,01	5,3	[287, 510]
(Rb, K*) ₂ Ni(SO ₄) ₂ —H ₂ O	0,16	0,61	[287]
(Rb, K*)Al(SO ₄) ₂ —H ₂ O	0,24	0,32	[287]
(Cs, Rb*)Al(SO ₄) ₂ —H ₂ O	В исходной соли 1,5—3,3%	0,05	[65]
(Rb, K*)MnO ₄ —H ₂ O	0,59	0,08±0,01	[287]
(Cs, Rb*)MnO ₄ —H ₂ O	В исходной соли 0,57—1,30%	0,045	[65]
(Rb, K*) ₇ [Sb ₃ Cl ₁₆]—HCl—H ₂ O	В исходной соли 0,5—9,0%	0,38±0,05	См.*2
(Rb, K*) ₃ [Bi ₂ J ₉]—H ₂ O	0,05	0,002	См.*2
(Cs, Rb*) ₃ [Bi ₂ J ₉]—HJ(5%)—H ₂ O	0,01	0,0006	См.*2
(Rb, K*)Fe[Fe(CN) ₆]—H ₂ O	24,3	2,6·10 ⁻⁴	[72]

*2 Данные авторов настоящей книги.

из растворов следует прежде всего использовать диiodoиодааты, гексаиодотеллулаты и эннеаиододивисмутаты этих элементов [281a]. Очистка тем же методом солей рубидия от микропримеси калия лучше всего происходит при использовании эннеаиододивисмутата, хлоробромоиодаата, гексацианоферрата, а также перманганата и нитрата рубидия. Наконец, наиболее эффективное выделение из солей калия микропримесей рубидия и цезия наблюдается при кристаллизации хлорида, хлората и нитрата калия.

Следует заметить, что кристаллизацию (осаждение) из растворов используют в аналитической практике в основном в различных операциях разделения и предварительного концентрирования. В строго определенных условиях осаждают либо микропримеси рубидия и цезия, либо элемент-основу, как правило калий. После

Термодинамический и практический коэффициенты сокристаллизации
анионгалогенаатов калия, рубидия и цезия при 25° С

Система	m_2	Коэффициент сокристаллизации		Литература
		$D_{2,1}^0$	$D_{2,1}^n$	
(Cs, Rb*)[JCl ₂]-H ₂ O	0,287	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$3,66 \cdot 10^{-2}$	См.*2
(Rb, Cs*)[JCl ₂]-H ₂ O	0,035	—	19,5	См.*2
(Cs, Rb*)[JBr ₂]-H ₂ O	0,151	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	См.*2
(Rb, Cs*)[JBr ₂]-H ₂ O	0,004	—	68,0	См.*2
(Cs, Rb*)[J(J ₂)]-H ₂ O	1,50—4,05	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$(4-9) \cdot 10^{-4}$	[6,255]
(Rb, Cs*)[J(J ₂)]-H ₂ O	0,053	70,9	23,4	[6,304]
(Cs, Rb*)[JCl ₄]-HCl (13%) — —H ₂ O	0,013	$6,92 \cdot 10^{-2}$	0,153	[6]
(Rb, K*)[JCl ₄]-HCl(13%)-H ₂ O	0,397	—	0,05	См.*2
	В исходной соли			
	0,03—0,8%	0,289	$0,014 \pm 0,002$	[328]
(Rb, Cs*)[JCl ₄]-HCl (13%) — —H ₂ O	0,016	14,48	6,00	[6]
	В исходной соли			
	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ %	—	$0,52 \pm 0,02$	[206, 282]
(Cs, K*)[JCl ₄]-HCl(13%)-H ₂ O	В исходной соли			
	0,03—0,5%	—	0,0005	См.*2
(Rb, K*)[J(BrCl)]-H ₂ O	В исходной соли			
	0,02—2,5%	—	$0,017 \pm 0,002$	См.*2
(Cs, Rb*)[J(BrCl)]-H ₂ O	В исходной соли			
	0,006—19,0%	—	0,037	[65]
(Cs, Rb*)[J(JBr)]- —C ₂ H ₅ OH (50%)-H ₂ O	В исходной соли			
	0,04—0,6%	—	$0,040 \pm 0,009$	[148, 215]
(Cs, Rb*)[Br(BrCl)]- HCl(5%)-H ₂ O	0,89	—	0,03	См.*2

*2 Данные авторов настоящей книги.

кристаллизации (или осаждения) осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием или центрифугированием. Используемые в качестве фильтра материалы (бумага, пористое стекло и пористый фторопласт) иногда являются серьезными источниками потерь, обусловленных адсорбцией. При кристаллизации и осаждении целесообразно осуществлять радиохимический контроль за распределением либо микропримесей, либо элемента-основы.

Термодинамический и практический коэффициенты сокристаллизации
гексагалогентеллуридов при 25° С

Система	m_2	Коэффициент сокристаллизации		Литература
		$D_{2,1}^0$	$D_{2,1}^n$	
(Cs, Rb*) ₂ [TeCl ₆]-4 <i>m</i> HCl-H ₂ O	0,022	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,01	[250]
(Rb, Cs*) ₂ [TeCl ₆]-4 <i>m</i> HCl-H ₂ O	$1,9 \cdot 10^{-4}$	—	78,6	[250]
(Cs, Rb*) ₂ [TeBr ₆]-2 <i>m</i> HBr-H ₂ O	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,05	См.*2
(Rb, Cs*) ₂ [TeBr ₆]-2 <i>m</i> HBr-H ₂ O	$5,7 \cdot 10^{-4}$	—	>5	См.*2
(Rb, K*) ₂ [TeBr ₆]-4,7 <i>m</i> HBr-H ₂ O	В исходной соли 0,1%	—	$0,029 \pm 0,004$	См.*2
(Cs, Rb*) ₂ [TeJ ₆]-2 <i>m</i> HJ-H ₂ O	0,007	$8 \cdot 10^{-6}$	$< 1,9 \cdot 10^{-3}$	См.*2
(Rb, Cs*) ₂ [TeJ ₆]-2 <i>m</i> HJ-H ₂ O	$1 \cdot 10^{-4}$	—	>4	См.*2

*2 Данные авторов настоящей книги.

Микропримеси рубидия и цезия (1 мкг/мл и менее) выделить из раствора простыми методами осаждения, используемыми в гравиметрии, очень трудно. К тому же при малой растворимости осадка (например, гексаиодотеллуридов или энеиододивисмутатов рубидия и цезия) может происходить образование пересыщенных растворов. Поэтому микропримеси рубидия и цезия обычно соосаждают с небольшим количеством другого осадка (коллектора). Такому осаждению способствуют процессы образования твердых растворов, адсорбции и окклюзии.

Для отделения микропримесей калия, рубидия и цезия от натрия и лития приемлемым является осаждение этих элементов тетрафенилборатом натрия [17, 374, 528, 596] с использованием носителя — тетрафенилбората аммония.

Осаждение энеиододивисмутата цезия. Осаждение $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ впервые предложено [320] для разделения цезия и рубидия. Впоследствии был разработан новый вариант [198] осаждения цезия из растворов его солей, содержащих Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} и Rb^+ (последний при соотношении $\text{Cs} : \text{Rb}$ не менее 1 : 3). Согласно [554], для осаждения цезия из растворов, содержащих смесь CsCl и RbCl в весовом соотношении $\text{RbCl} : \text{CsCl} \leq 20$, поступают следующим образом.

Сухую пробу растворяют в смеси равных объемов конц. CH_3COOH и насыщенного раствора KJ в этой же кислоте при нагревании (на 2—100 мг смеси CsCl , RbCl требуется 3—10 мл растворителя). Затем к нагретому раствору приливают нагретый до 60—80° С раствор KBiJ_4 (45 г KJ растворяют в 78 мл H_2O , добавляют 18 г мелкодисперсной Bi_2O_3 и 225 мл конц. CH_3COOH ,

нагревают смесь до растворения Bi_2O_3 без доступа воздуха и фильтрат используют), общий раствор охлаждают льдом в течение 1 часа. Затем осадок отфильтровывают, используя стеклянный микрофильтр [554], промывают охлажденной конц. CH_3COOH (по 0,5 мл) до исчезновения оранжевого цвета у фильтрата и высушивают в течение 1 часа при 140—145° С.

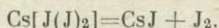
При весе исходной пробы не более 45 мг и весовом отношении $\text{RbCl} : \text{CsCl} \leq 2$ количество соосадившегося хлорида рубидия не будет превышать 0,5 мг. Для пробы весом 50—150 мг и весовом отношении $\text{RbCl} : \text{CsCl} \leq 20$ соосаждение рубидия (в пересчете на RbCl) возрастает до 1,3—4,4 мг [554].

Разложение выделенного $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ с целью получения CsJ осуществляют путем его нагревания до 700° С в вакууме. Иодид висмута отгоняют и концентрируют в ловушке. В процессе разложения происходит полная регенерация осадителя и его можно использовать повторно без какой-либо обработки.

Разделение цезия и калия путем осаждения $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ происходит с еще большей полнотой. При весе исходной пробы (CsCl и KCl) не более 80 мг и весовом отношении $\text{KCl} : \text{CsCl} \leq 10$ количество соосадившегося KCl не превышает 0,08 мг.

Кристаллизация диодоиодаата цезия. Для выделения цезия из его смеси с рубидием и калием рекомендовано применение метода кристаллизации $\text{Cs}[\text{J}(\text{J})_2]$ [253].

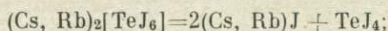
Кристаллизацию диодоиодаата цезия производят путем охлаждения льдом нагретого до 80—85° С 85%-ного водного раствора CsJ , содержащего J_2 в количестве 1 г на каждые 1,02 г CsJ , что отвечает стехиометрическому соотношению CsJ и J_2 в диодоиодаате цезия. Кристаллы отфильтровывают (стеклянный фильтр № 4), промывают 5—10%-ной HJ (0,5 мл на 1 г осадка) и нагревают до 200° С для выделения CsJ по реакции



Полученный таким образом иодид цезия будет содержать $1 \cdot 10^{-3}\%$ К и $7 \cdot 10^{-3}\%$ Rb, если концентрация этих элементов в исходном CsJ не превышает 0,05% К и 0,6% Rb.

Осаждение гексаиодотеллуридов рубидия и цезия. Выделение Rb^+ и Cs^+ из их смеси с калием путем осаждения $(\text{Cs}, \text{Rb})_2[\text{TeJ}_6]$ производят следующим образом [5, 259, 281a].

Исходную сухую пробу весом около 200 мг растворяют в 4 мл ледяной уксусной кислоты при нагревании на водяной бане. Затем к полученному раствору добавляют 3 мл нагретого до 80—90° С осадителя (профильтрованный раствор 1,88 г TeO_2 в 100 мл 20—23%-ной HJ). Выпавший осадок $(\text{Cs}, \text{Rb})_2[\text{TeJ}_6]$ отстаивают в течение 30 мин. при температуре водяной бани, после чего его охлаждают до 18—20° С, отфильтровывают, промывают 25 мл ледяной уксусной кислоты и прокаливают, постепенно повышая температуру до 400—450° С. Разложение $(\text{Cs}, \text{Rb})_2[\text{TeJ}_6]$ происходит по уравнениям



Давление пара твердых CsJ и TeO_2 при 450°C меньше $0,005$ и $1,8 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. соответственно.

Остаток от прокаливания, содержащий подиды рубидия и цезия, а также TeO_2 , обрабатывают водой при нагревании; нерастворимый оксид теллура (растворимость TeO_2 при $25-60^\circ\text{C}$ меньше $0,0007$ г в 100 г H_2O) отфильтровывают и повторно используют для осаждения $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$.

Разложение $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$ можно осуществить также путем фильтрации через промытый осадок нагретой до $70-80^\circ\text{C}$ воды. Гидролиз гексаиодотеллурата цезия протекает практически полностью. В фильтрате будет находиться CsJ , а на фильтре останется гидратированный оксид теллура.

Из пробы, содержащей $20,7$ мг Cs и $20,0$ мг K , осаждение $\text{Cs}_2[\text{TeJ}_6]$ позволяет выделить $20,7 \pm 0,05$ мг Cs .

Осаждение гексанитровисмутатов серебра и рубидия. Для разделения Rb^+ и K^+ (или Cs^+ и K^+) предложен метод [579] осаждения $\text{Rb}_2\text{Ag} [\text{Bi} (\text{NO}_2)_6]$ или $\text{Cs}_2\text{Ag} [\text{Bi} (\text{NO}_2)_6]$. Состав малорастворимых желтых кристаллических осадков не является постоянным, и осаждение этих комплексных соединений не применяют для непосредственного гравиметрического определения рубидия (или цезия).

Разделение Rb^+ и K^+ производят при помощи микрометода следующим образом [579].

Образец, содержащий около 5 мг Rb и до 500 мг K в виде их нитратов, растворяют в 4 мл воды и к полученному раствору добавляют сначала 2 мл раствора 1-го реагента, а затем 3 мл раствора 2-го реагента. Стакан закрывают стеклом и охлаждают льдом. Выпавший желтый осадок отфильтровывают при помощи микрофильтра, охлажденного до 0°C , промывают $4-5$ раз охлажденной до 0°C промывной жидкостью, порциями по $0,5-1,0$ мл, извлекают из фильтра, добавляют 7 мл промывной жидкости и нагревают на водяной бане до растворения, затем повторяют осаждение и промывку осадка. Осадок растворяют в минимальном количестве HNO_3 и упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в подкисленной соляной кислотой воде (10 мл) и осаждают Bi_2S_3 и Ag_2S . Осадок сульфидов отфильтровывают, а фильтрат упаривают досуха при 150°C . Сухой остаток является чистым RbCl , содержание примеси калия в котором не превышает $1 \cdot 10^{-3} \%$.

Раствор 1-го реагента является 9 М водным раствором NaNO_2 . Раствор 2-го реагента состоит из 100 мл 6 М CH_3COOH , $2,5$ г AgNO_3 и $20,5$ г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Оба раствора хранят в темных склянках с притертой пробкой при температурах не выше $10-15^\circ\text{C}$. Промывную жидкость готовят смешиванием двух объемов раствора 1-го реагента, трех объемов раствора 2-го реагента и трех объемов воды.

Осаждение хлорида калия. Один из наиболее старых методов отделения K^+ от Rb^+ и Cs^+ , утративший в настоящее время свое былое значение, основан на осаждении хлорида калия из этанольных растворов. Отделение K^+ от Rb^+ и Cs^+ этим методом производят следующим образом [170, 206, 377, 718].

Смесь KCl , RbCl и CsCl (100 мг KCl , $1-6$ мг RbCl и $1-9$ мг CsCl) растворяют при нагревании в $0,4$ мл H_2O , раствор после охлаждения насыщают га-

зообразным HCl , затем к нему добавляют 8—10 мл 100%-ного этанола, насыщенного также HCl . После тщательного перемешивания осадок (K , Rb) Cl отделяют центрифугированием и переосаждают таким же образом еще несколько раз. Все растворы, остающиеся после удаления осадка, объединяют и упаривают. Полученный сухой остаток состоит главным образом из RbCl и CsCl .

Если в исходной смеси хлоридов будет не более 3 мг RbCl и 3 мг CsCl , то отброшенный осадок KCl (трехкратное переосаждение) содержит около 0,3 мг RbCl и менее 0,1 мг CsCl [377].

Осаждение сульфата рубидия. Осаждение сульфата рубидия из его раствора в этаноле также принадлежит к числу первых методов разделения рубидия и цезия, как правило, применяется вместе с методом осаждения KCl в гравиметрическом определении рубидия и цезия [377, 718]. Процесс разделения рубидия и цезия производят следующим образом.

Смесь RbCl и CsCl , содержащую по 5—8 мг каждого хлорида, растворяют в 0,1 мл 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, затем к полученному раствору добавляют порциями по 1 мл насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 97%-ном этаноле до появления осадка $(\text{NH}_4, \text{Rb})_2\text{SO}_4$. После отстаивания осадок отделяют центрифугированием и снова переосаждают. Маточные растворы, остающиеся от операций переосаждения, объединяют и упаривают досуха. Сухой остаток будет состоять преимущественно из Cs_2SO_4 .

Из табл. 38 следует, что $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Rb_2SO_4 образуют твердые растворы. В условиях разделения в твердую фазу выделяется $(\text{NH}_4, \text{Rb})_2\text{SO}_4$, а Cs_2SO_4 остается в маточном растворе, так как его соосаждение с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ происходит в очень небольшой степени. Однако даже после двух переосаждений осадка $(\text{NH}_4, \text{Rb})_2\text{SO}_4$ в растворе остается 10—20% Rb , а в осадок переходит до 3% Cs [377].

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ионообменная хроматография

Разделение калия, рубидия и цезия при помощи метода ионообменной хроматографии с использованием органических ионитов достаточно широко применяется в аналитической практике при определении рубидия и цезия [206, 258]. Последнее время все большее внимание начинает уделяться неорганическим ионитам, особенно после того, как удалось преодолеть трудности на пути получения этих сорбентов в гранулированной форме [49].

Оказалось, что величины коэффициентов разделения калия, рубидия и цезия для неорганических ионитов много больше, чем для органических смол (см. табл. 41); кроме того, последние в меньшей степени выдерживают современные требования по термической и радиационной устойчивости [70]. В табл. 41 коэффициент разделения $\alpha_{2,1} = \bar{m}_2 \cdot m_1 / m_2 \cdot \bar{m}_1$, где $m_1(\bar{m}_1)$ и $m_2(\bar{m}_2)$ — молярные концентрации противоионов компонентов 1 и 2 в растворе и в фазе

Коэффициенты разделения (α) К, Rb и Cs на органических ионитах и неорганических сорбентах при 25° С

Система	Ионит	$\alpha_{2,1}$	Литература
(К, Rb*)Cl—H ₂ O	KУ-1 KУ-2	1,4—1,3	[78, 117, 137]
(Rb, Cs*)Cl—H ₂ O	KУ-1 KУ-2	1,5—1,7	[78, 117, 137]
(К, Cs*)Cl—H ₂ O	KУ-2	2,0	[117]
(К, Rb*)Cl—HCl(1M)—H ₂ O	Дуолит С-3	1,9	[70]
(К, Rb*)Cl—HCl(1M)— H ₂ O (80%)	Дуолит С-3	2,2	[70]
(К, Rb*)Cl—HCl(1M)—CH ₃ ОН (80%)	Дауэкс-50	2,0	[70]
(Rb, Cs*)Cl—HCl(1M)—H ₂ O	Дуолит С-3	4,2	[70]
(К, Rb*)Cl—H ₂ O	ФЦН-К	1,5·10 ¹	[49]
(Rb, Cs*)Cl—H ₂ O	ФЦН-Rb	300	[49]
(К, Rb*)NO ₃ —NH ₄ NO ₃ (0,1M)—H ₂ O	АМР	68	[8, 602]
(Rb, Cs*)NO ₃ —NH ₄ NO ₃ (0,1 M)—H ₂ O	АМР	30—260	[8, 770]
(К, Rb*)NO ₃ —H ₂ O	АВР	25	[8, 602]
(Rb, Cs*)NO ₃ —H ₂ O	АВР	24—26	[8, 602, 770]
(К, Rb*)Cl—HCl—H ₂ O	ЦР-4	2,2	[8]
(Rb, Cs*)Cl—HCl—H ₂ O	ЦР-4	1,4—1,5	[8]
(К, Cs*)Cl—HCl—H ₂ O	ЦР-Н	2,4	[8]
(Rb, Cs*)Cl—NH ₄ Cl(1M)—H ₂ O	ЦВ	3,0	[78]
(К, Rb*)Cl—NH ₄ Cl(1M)—H ₂ O	ЦВ	3,0	[78]

Примечание. Звездочкой (*) обозначен компонент 2; ФЦН-К — гранулированный ферроцианид никеля в К-форме; АМР — фосфомолибдат аммония; АВР — фосфоровольфрамат аммония; ЦР-Н — фосфат циркония в Н⁺-форме; ЦВ — вольфрамат циркония.

ионита соответственно, причем значения $\bar{m}_1$ и $\bar{m}_2$ — рассчитаны на свободный растворитель. При $\alpha_{2,1} > 1$ ионит предпочтительнее поглощает компонент 2. Если коэффициент распределения $K_{pi} = \bar{m}_i/m_i$, то $\alpha_{2,1} = K_{p2}/K_{p1}$.

Из табл. 41 следует, что неорганические сорбенты типа гранулированных гексацианоферратов переходных металлов являются эффективными ионообменными материалами для разделения калия, рубидия и цезия.

Разделение калия и рубидия с применением гексацианоферрата (II) никеля. Гексацианоферрат(II) никеля обладает по сравнению с гексацианоферратами ряда других элементов — Cd, Co, Zn, Cu, Mn и Fe(II) — более высоким значением обменной емкости и повышенной устойчивостью к пептизации даже в воде. Для получения [50, 365] гексацианоферрата (II) никеля в гранулированной форме поступают следующим образом.

При непрерывном перемешивании сливают 0,1 М растворы $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Реагенты берут в таком количестве, чтобы весовое отношение $Ni^{2+} : K_4[Fe(CN)_6]$ на 10—20% превышало стехиометрическое значение, отвечающее составу $K_4Ni_4[Fe(CN)_6]_3$. Выпавший в осадок гексацианоферрат отстаивают, отмывают от растворимых солей водой (декантацией) и замораживают при температуре от -5 до $-2,5^\circ C$. В этом интервале температур образуются наиболее крупнозернистые осадки (0,5—2,0 мм). Затем осадок оттаивают.

Для разделения ионов K^+ и Rb^+ используют приведенную ниже методику [50, 52, 365].

Гранулированный гексацианоферрат никеля в смешанной $NH_4^+ - Rb^+$ -форме (около 12—13 г) помещают в хроматографическую колонку ($55\text{ см} \times 0,56\text{ см}^2$), через которую фильтруют со скоростью 1,5 м/час раствор, содержащий хлориды рубидия и калия [50, 52, 365]. Ионы K^+ поглощаются в колонке лишь в небольшой степени, а концентрация $RbCl$ в фильтрате незначительна. Так, при фильтрации раствора, содержащего 2,5 г $RbCl/л$, 14,9 г $KCl/л$ и 10,7 г $NH_4Cl/л$, концентрация $RbCl$ и KCl в фильтрате (240 мл) составляет 0,058 и 16,38 г/л соответственно [50]. Более высокая концентрация KCl в фильтрате по сравнению с исходным раствором обусловлена десорбцией K^+ , содержащегося в качестве примеси в фазе ионита. Десорбцию Rb^+ производят концентрированным водным раствором NH_4Cl . После упаривания раствора и удаления NH_4Cl путем прокаливании сухого остатка получают $RbCl$ с содержанием 0,1—0,2 % KCl .

Разделение рубидия и цезия с применением гексацианоферрата (II) никеля. Методика разделения рубидия и цезия с применением гранулированного $Rb_4Ni_4[Fe(CN)_6]_3$ заключается в следующем [51].

Колонку с внутренним сечением $0,5\text{ см}^2$ заполняют на высоту 45 см гранулированным гексацианоферратом(II) никеля и пропускают раствор, содержащий разделяемые элементы, со скоростью 1,5 м/час. Предварительно раствор подготавливают таким образом, чтобы концентрация $RbCl$ не была выше 10 г/л. В этом случае содержание цезия падает с 0,3% в исходном растворе до 0,001% в фильтрате (по отношению к $RbCl$). Однако концентрация KCl и $NaCl$ в $RbCl$ при такой фильтрации не изменяется и сохраняется на уровне исходного раствора; кроме того, фильтрат обогащается хлоридом никеля (до 0,01—0,25 г/л). Выход Rb^+ в фильтрат приближается к 100%. Каждый 1 г гексацианоферрата(II) никеля обеспечивает очистку от цезия до 12 г $RbCl$.

Распределительная хроматография на бумаге и в тонком слое

Распределительную хроматографию относят к группе методов разделения веществ. Однако вариант распределительной хроматографии на бумаге и в тонком слое для калия, рубидия и цезия приобрел черты метода определения, так как количественное опреде-

ление этих элементов производят, как правило, без их выделения из твердого носителя, удерживающего разделяемые компоненты и жидкие фазы.

В зависимости от рода носителя и характера его использования в аналитической распределительной хроматографии рубидия и цезия выделяют два основных метода: бумажную (носитель — полоски бумаги) и тонкослойную хроматографию (носитель — тонкий слой сорбента, нанесенный на какую-либо инертную поверхность, например, стеклянную или металлическую пластинку). Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое для разделения и определения рубидия и цезия весьма перспективна ввиду ее простоты. Этот метод в принципе должен быть достаточно точным, поскольку в идентичных условиях количество вещества в зоне всегда будет определяться количеством вещества, нанесенным в точку на линии старта.

Бумажная хроматография

Бумажная хроматография является одним из немногих методов, позволяющих осуществить полное разделение смеси катионов всех щелочных элементов. Последующее качественное и количественное определение рубидия или цезия можно проводить двумя способами: либо непосредственно на бумаге, либо после извлечения подходящим растворителем локализованных в зонах элементов.

Общие рекомендации. Бумага. Чаще всего в бумажной хроматографии применяют бумагу ватман № 1 и 4. В ряде случаев используют также ватман № 3, 7, 20, 54 и 541 и фильтровальную бумагу «Мунктелл» или «Шлейхер и Шюлл» различных типов. Пока не установлено какого-либо преимущества одной бумаги перед другой [103, 226]. Большинство анализов проводят на необработанной бумаге, хотя в некоторых случаях для увеличения избирательности полезно применять пропитанную бумагу, причем импрегнирование бумаги производят гетерополисоединениями, органическими ионообменными материалами, гексаацианоферратами никеля и других металлов [383, 681].

Импрегнирование бумаги состоит в выдерживании ее в определенном растворе с последующим высушиванием на воздухе, промывании растворителем и повторном высушивании [103, 383]. Последнее время выпускают [103] ионообменную бумагу, полученную путем введения порошкообразных ионообменных материалов в бумажную массу перед получением бумажного листа.

Растворители. Выбор системы растворителей для целей хроматографического разделения элементов на бумаге до настоящего времени проводят главным образом эмпирически [103]. Видимо, для бумажной хроматографии калия, рубидия и цезия пригодны также те органические растворители, использование которых при экстракционном разделении этих элементов оказалось вполне оп-

Значения R_f для катионов щелочных элементов и иона аммония в различных растворителях при 18—25° С

Растворитель	Ион				Литература
	K ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	
Фенол, насыщенный 20%-ной HCl	0,19	0,11	0,27	0,43	[511,624], 744]
Фенол, насыщенный водой (разделение хлоридов)	0,19	0,25	0,26	0,40	—
м-Крезол — CH ₃ COOH — вода (50 : 2 : 48 по объему)	0,15	0,0	0,07	0,14	[744]
Окись мезитила — муравьиная кислота — вода (1 : 1 : 2 по объему)	0,09	0,12	0,11	0,14	[744]
HCl (35%-ная) — метанол — н.бутанол — изобутилметилкетон (55 : 35 : 5 : 5 по объему)	0,47	0,63	0,51	0,60	[624]
м-Крезол — 35%-ная HCl (90 : 10 по объему)	0,04	—	0,09	0,31	[624]
Фенол (50 г) — метанол (30 мл) — 35%-ная HCl (20 мл)	0,10	0,30	0,16	0,30	[624]
Метил — н.пропилкетон, содержащий 25% 8 M HCl	0,08	—	0,10	0,16	[442]
Нитробензол, насыщенный водой (разделение пикратов)	0,07	0,05	0,11	0,20	[562]
HCl (пл. 1,19) — метанол — бутанол (58 : 36,5 : 5,5 по объему)	0,10—0,37	—	—	0,52	[462]

равдаемым (см. стр. 171). Для полного разделения ионов K⁺, Rb⁺ и Cs⁺ различие в величинах R_f ¹ должно составлять по крайней мере 0,05. Значения R_f для различных систем растворителей приведены в табл. 42.

Проявители. Для обнаружения на хроматограмме зон, содержащих рубидий и цезий, и количественного определения последних непосредственно на бумаге применяют различные проявители — реагенты, образующие с Rb⁺ или Cs⁺ окрашенные, как правило, малорастворимые соединения. Наиболее распространенным проявителем является 10%-ный раствор Na₃[Co(NO₂)₆] в 5%-ной CH₃COOH; используется также 1%-ный раствор пикрата натрия в ацетоне, растворы дипикриламидата натрия и NaPb[Co(NO₂)₆] и некоторые другие. Один из наиболее удобных и чувствительных методов количественного определения рубидия и цезия в зонах хроматограмм — метод денситометрии. Хромато-

¹ Величина R_f равна отношению смещения центра зоны (пятна) данного элемента от исходного положения, места старта, к смещению фронта растворителя (подвижной фазы).

грамму сканируют лучом или пятном монохроматического света и измеряют фотоэлектрическим способом долю отраженного бумаги или проходящего через бумагу монохроматического потока лучистой энергии [362].

Проявление и количественная оценка содержания калия, рубидия и цезия в зонах хроматограммы возможна также при использовании радиоактивных изотопов [103, 362, 383]. Сканирование радиохроматограмм осуществляют движением счетчика Гейгера — Мюллера вдоль бумаги, начиная от стартовой линии. Для ускорения процесса локализации зон радиоактивных веществ на хроматограммах и измерения активности этих зон сравнительно недавно предложены устройства с искровыми камерами [362].

В ряде случаев после проявления хроматограммы перед количественным определением рубидия и цезия проводят извлечение соединений этих элементов из хроматограммы. Хроматограмму разрезают и обрабатывают элюирующим раствором [103]. После элюирования, разумеется, можно применить любой физический или физико-химический метод определения.

Камеры. Основным прибором для бумажной хроматографии служит полностью герметичная хроматографическая камера, насыщенная парами всех составных частей системы растворителей. В качестве камеры применяют любой сосуд подходящей формы и размера, который можно легко герметизировать [103]. Как стандартный метод для разделения ионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ следует рекомендовать нисходящую хроматографию, позволяющую вести разделение на относительно более длинных хроматограммах.

Чувствительность и ошибки метода. Общим недостатком метода бумажной хроматографии является то, что с помощью этого метода можно анализировать лишь смеси, содержащие заметные количества рубидия или цезия (не менее 100—200 мкг каждого элемента), причем достигнутая чувствительность химического обнаружения рубидия и цезия в зонах составляет всего 1—5 мкг [226, 383, 740].

Одной из нерешенных пока задач метода количественной бумажной хроматографии является точное и воспроизводимое определение концентрации катионов Rb^+ и Cs^+ непосредственно по полученной хроматограмме. Способ визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятна проявленной хроматограммы с соответствующими пятнами стандартных хроматограмм приводит к большим ошибкам и требует многократных анализов при различных разведениях. Способ измерения площади четко ограниченных (окрашенных) пятен (или взвешивания вырезанных пятен) также связан с необходимостью проведения не менее 6—10 анализов для анализируемого и стандартного растворов. Однако и в этом случае относительная ошибка может превышать $\pm 5\%$. К тому же стабильность многих окрашенных (проявленных) пятен (зон) незначительна [103].

Главный источник ошибок метода — измерение объемов ра-

бтворѧ при нанесеніи пробъ в точки на линіи старта. Коэффициент вариации (стандартное отклонение индивидуальных результатов от среднего, выраженное в процентах) при нанесении пробы колеблется от 3 до 12% [362] даже в случае использования шприца «Агла» (Чехословакия) и специальных микропипеток. На этой операции ошибки индивидуальных измерений могут достигать $\pm 20\%$. Поэтому для нанесения проб на бумагу рекомендуют специальный прибор «Хромаплот», позволяющий снизить коэффициент вариации до $\pm 2,5\%$ [362]. Для уменьшения других ошибок необходимо принять все меры по созданию постоянных условий в камере в процессе развития хроматограмм.

Применение метода. Известно несколько основных вариантов использования метода бумажной хроматографии для определения рубидия и цезия. Варианты различаются по составу растворителя и условиям проявления полученных хроматограмм. Наиболее распространенной является следующая методика развития и проявления хроматограммы [646].

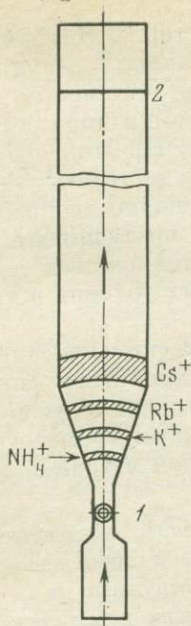
Определенное количество анализируемого раствора, содержащего по 5—1000 мкг K, Rb, Cs, наносят в одну точку стартовой линии полоски бумаги (ватман № 1) шириной 4 см, которую затем погружают на 17 час. в растворитель — смесь конц. HCl, метанола, н.бутанола и метилизобутилкетона в весовом отношении 55 : 35 : 5 : 5. Для обнаружения зон катионов рубидия и цезия бумагу после высушивания опрыскивают водным раствором $\text{NaPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Рубидий и цезий при небольших количествах образуют слабые желтые пятна, при высоких концентрациях зоны K^+ , Rb^+ и Cs^+ окрашены соответственно в оранжево-желтый, коричнево-черный и оранжево-коричневый цвет. Количественную оценку содержания элементов в каждом пятне производят путем сравнения полученных хроматограмм с набором стандартных хроматограмм.

Тот же предел чувствительности (5 мкг) был достигнут при разделении рубидия и цезия с использованием в качестве растворителя фенола, насыщенного 20%-ной соляной кислотой. Обнаружение зон Rb^+ и Cs^+ производят в этом случае опрыскиванием полученной хроматограммы 10%-ным раствором $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в 5%-ной уксусной кислоте [744]. Этот метод дает удовлетворительные результаты при разделении Rb^+ и Cs^+ [511, 744].

По данным [649], более экспрессным (и с лучшей воспроизводимостью) является следующий способ развития хроматограммы.

Одну-две капли анализируемого раствора, содержащего 0,1—0,5% смеси нитратов или хлоридов калия, рубидия и цезия, наносят на узкую часть бумажной полоски (ватман № 4). Пятно высушивают при 60° С, затем смачивают каплей 1%-ного раствора пикрата натрия в ацетоне, не содержащего определяемых элементов. После этого бумажную полоску обрабатывают нитробензолом, насыщенным водой до тех пор, пока фронт растворителя не поднимется до 16—17 см (рис. 17.). Затем хроматограмму вынимают из растворителя и высушивают при 60° С. Пикраты калия, рубидия и цезия образуют желтые полосы. Окрашенную часть хроматограммы

1 — место нанесения капли анализируемого раствора (место старта); 2 — фронт растворителя (16,7 см от точки 1); стрелкой указано движение растворителя



Метод бумажной хроматографии был использован также для разделения смеси лития, калия и цезия с последующим пламенно-фотометрическим определением каждого элемента [462]. По данным работы [462], в искусственной смеси хлоридов лития (500 мкг), калия (2000 мкг) и цезия (100 мкг) было найдено лития 490 мкг, калия 1995 мкг и цезия 100 мкг.

Применение бумаги, импрегнированной молибденофосфатом аммония, иллюстрирует следующий вариант бумажной хроматографии [382, 383].

В анализируемый раствор, содержащий нитраты всех щелочных элементов, вводят радиоактивные изотопы ^{86}Rb и ^{137}Cs [383].

Определенное количество такого раствора наносят на стартовую линию бумажной полоски (45×4 см) сорта ватман №1, импрегнированной молибденофосфатом аммония ($3,2 \text{ мг/см}^2$). Метод импрегнирования описан в [382, 383]. Для развития хроматограммы полоску опускают на 2 часа в раствор $0,2 \text{ M HNO}_3 - 3,5 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$. Количество рубидия и цезия оценивают радиометрически. Проявление зоны Cs^+ производят также 10%-ным раствором эквимолекулярных количеств AuCl_3 и PdCl_2 (в табл. 43 приведены значения R_f для различных систем растворителей).

Таблица 43

Значения R_f ионов щелочных элементов для бумаги ватман № 1, импрегнированной молибденофосфатом аммония (3,2 мг/см²) при 20–25° С [382, 383]

Растворитель	Ион			
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
0,1 M HNO ₃ — 0,5 M NH ₄ NO ₃	0,80	0,69	0,07	0,0
0,2 M HNO ₃ — 3,5 M NH ₄ NO ₃	0,89	0,86	0,60	0,10
10 M NH ₄ NO ₃	0,90	0,90	0,80	0,14

Метод бумажной хроматографии находится в состоянии дальнейшего совершенствования. На его основе возможно не только создание индикаторных бумаг для количественного экспрессного определения рубидия и цезия, но и различных аналитических автоматических устройств для контроля технологических процессов получения рассматриваемых элементов.

Тонкослойная хроматография

Принцип метода тонкослойной хроматографии заключается в следующем. Поверхность небольшой стеклянной пластинки покрывают тонким слоем сорбента, а затем на стартовую линию такого сорбента наносят раствор анализируемого вещества и край пластинки ниже стартовой линии погружают в систему растворителей. По мере продвижения жидкости по пластинке происходит разделение элементов. Границу подъема жидкости или линию фронта жидкой фазы отмечают, пластинку сушат и проявляют подобно бумажной хроматограмме [12, 76, 103, 362].

Сорбенты и их нанесение на пластинку. В качестве носителя для неподвижной фазы (сорбента) в тонкослойной хроматографии рубидия и цезия применяют оксид кремния (силикагель), органические ионообменные материалы, целлюлозные порошки (карбоксиметилцеллюлоза, фосфорилированная и ацетилированная целлюлозы), гетерополисоединения и гексацианоферраты различных металлов, прежде всего никеля. Для закрепления на стеклянной пластинке сорбент смешивают иногда с каким-либо фиксатором (особо чистый гипс, крахмал и т. д.). Наносят сорбент в виде суспензии в воде или другом растворителе на тщательно обезжиренную поверхность стекла так, чтобы слой перед сушкой имел толщину порядка 0,3 мм [76, 531]. После высушивания на воздухе пластинки сушат 30 мин. при 105—110° С и хранят в эксикаторе над SiO_2 .

Техника нанесения раствора анализируемого вещества на стартовую линию пластинки, развития хроматограммы и ее проявления аналогична технике, применяемой в бумажной хроматографии. Следует только заметить, что малейшие изменения во влажности слоя сорбента очень сильно и различно изменяют скорость продвижения K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Поэтому получить постоянные значения R_f очень трудно.

Применение метода. Определение рубидия и цезия производят пока в варианте тонкослойного ионофореза, больше уделяя внимание процессу разделения, чем количественного определения элементов.

Известно [616—618] применение в качестве носителя малорастворимых гетерополисоединений: фосфомолибдата аммония (АФМ), германооксомолибденовой кислоты (ОГМ) и германолибдата пиридина (ПГМ). В табл. 44 приведены данные о длине перемещения ионов от стартовой линии. Из табл. 44 следует, что

Степень электромиграции (в см) ионов щелочных элементов при использовании в качестве носителя гетерополисоединений (градиент потенциала 50 в/см, время 20 мин.) [617]

Носитель	NH ₄ NO ₃ , М	Ион		
		K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
АФМ	0,001	8,0	0,5	0,5
	0,01	9,0	1,0	0,5
	0,1	9,2	1,2	0,5
ОГМ	0,001	5,0	0,5	0,5
	0,01	5,5	1,0	0,5
	0,1	5,5	2,0	0,5
ПГМ	0,001	3,0	1,0	0,0
	0,01	4,0	1,0	0,0
	0,1	4,5	1,5	0,0

наиболее эффективное разделение ионов K⁺, Rb⁺ и Cs⁺ наблюдается при использовании ОГМ и 0,1 М раствора NH₄NO₃. Разделение и определение калия, рубидия и цезия производят следующим образом.

Слой (10—15 мг/см²) гетерополисоединения смачивают (обрызгивают) водным раствором NH₄NO₃ (0,001—0,1 М), на стартовую линию пластинки наносят (1—2)·10⁻³ мл водного раствора смеси хлоридов или нитратов рубидия, цезия и калия, содержащих радиоактивные изотопы ⁴²K, ⁸⁶Rb, ¹³⁷Cs. На концы пластинки накладывают электроды и включают напряжение (градиент потенциала 50 в/см). После 20—30 мин. напряжение с пластинки снимают и местонахождение K⁺, Rb⁺ и Cs⁺ устанавливают автордиографически, путем соприкосновения (экспозиция 12—14 час.) хроматограммы с чувствительной фотопластинкой, накрытой тонкой пленкой слюды или алюминиевой фольгой для предохранения от химического действия раствора и радиоактивного загрязнения. Количественное определение рубидия и цезия производят радиометрически без извлечения определяемых элементов из хроматограммы.

Рассмотренный выше метод можно назвать также тонкослойным ионофорезом или методом ионных подвижностей (частный случай электрофореза). Однако миграция ионов в электрическом поле имеет в данном случае второстепенное значение, а основным механизмом происходящего процесса является ионный обмен в слое твердого носителя.

Определение калия, рубидия и цезия можно также произвести, применяя в качестве сорбента SiO₂ (силикагель), а жидкой фазы — 0,1 М раствор иода в нитробензоле [581].

Анализируемый раствор (5—50 мкг смеси иодидов калия, рубидия и цезия) наносят на стартовую линию, покрывают тонкий слой сорбента дру-

гой стеклянной пластинкой, не имеющей слоя, и погружают на глубину 1 см в раствор J_2 (0,1 М) в нитробензоле. Исходный анализируемый раствор должен приблизительно содержать 5,2 г Cs/л, 3,5 г Rb/л и 1,5 г K/л. Развитие хроматограммы заканчивают после того, как жидкая фаза поднимется на высоту 10 см (30 мин.). Расположение зон легко устанавливают без применения специальных проявителей. Зоны Cs^+ , Rb^+ и K^+ имеют темно-коричневый цвет на слегка коричневом фоне. Если поверхность тонкослойной хроматограммы подвергнуть воздействию потока воздуха для частичной сублимации иода, то контрастность пятен возрастает. Цезий можно отличить от Rb^+ и K^+ также путем обработки хроматограммы $KBiJ_4$ [553]. Пятно, содержащее Cs^+ , будет иметь в этом случае ярко оранжевый цвет на желтом фоне.

Значения R_f для Cs^+ , Rb^+ и K^+ равны соответственно 0,55, 0,47 и 0,36 [581]. Чувствительность обнаружения цезия составляет 5—10 мкг. Найдено, что 10-кратный избыток цезия по отношению к рубидию и калию, так же как и 10-кратный избыток калия и рубидия по отношению к цезию, не способствуют развитию хроматограммы, приводят к частичному слиянию зон [581].

Разработан [872] метод радиального тонкослойного ионофореза для определения рубидия и цезия с использованием в качестве сорбента силикагеля.

Хроматограмму развивают при напряжении 450—500 в и токе 40—45 ма в течение 30—40 мин. при 20—22° С с использованием в качестве электролита смеси, содержащей 33,3 объемн. % пропиленгликоля и 66,7 объемн. % водного буферного раствора, состоящего из 25 мл 0,2 М NH_4Cl , 3,37 мл 0,2 М HCl и 71,63 мл воды. После высушивания диска при 160° С слой сорбента опрыскивают раствором дипикриламиноват натрия, а затем для более четкого выделения зон ионов Rb^+ и Cs^+ обрабатывают 0,1 М раствором HNO_3 . В этом случае зона Rb^+ имеет фиолетовый цвет, а зона Cs^+ —желто-оранжевый.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Экстракционное разделение калия, рубидия и цезия

Экстракционный метод в аналитической химии рубидия и цезия используют в большинстве случаев для предварительного концентрирования этих элементов из различных по составу растворов. Как правило, рубидий и цезий после экстракции находятся в органической фазе [202, 204, 282]. Удаление органического растворителя производят либо путем выпаривания с последующим разрушением оставшегося комплексного соединения нагреванием, либо реэкстракцией рубидия и цезия в водный раствор, содержащий другие реагенты, в условиях, когда экстрагируемые комплексные соединения разрушаются. В некоторых пламенно-фотометрических, спектрофотометрических или радиохимических методах удаление органического растворителя не обязательно.

Коэффициенты разделения калия, рубидия и цезия для различных экстракционных систем приведены в табл. 45. Коэффициент

Коэффициенты разделения (α) калия, рубидия и цезия для некоторых экстракционных систем при 25° С

Экстракционная система	α			Литература
	Cs/Rb	Rb/K	Cs/K	
2- α -Метилбензил-4-этилфенол (1 М), керосин; хлориды, H ₂ O, pH 13	13,3	12,0	160	[235]
2- α -Метилбензил-4-трет. бутилфенол (0,5 М), керосин; хлориды, H ₂ O, pH 12	18,2	5,5	105	[235]
2- α -Метилбензил-4-хлорфенол (1 М), керосин; хлориды, H ₂ O, pH 13	21,2	14,0	296	[235]
2- α -Метилбензил-4-втор. бутилфенол (1 М), керосин; хлориды, H ₂ O, pH 12,5	20	—	300	[202]
Нитробензол; NH ₄ J (0,1 М), J ₂ (0,04 М); хлориды, H ₂ O	2,7—3,0	—	30—40	[139, 202]
Нитробензол, дипикриламид (1,3·10 ⁻³ М); NaOH (0,02 М), хлориды, H ₂ O	7,5—8,1	—	—	[202]
Монододецилфосфорная кислота (0,01 М), гексан; хлориды, H ₂ O, pH 5	3,0	3,2	9,4	[202, 738]
m-Крезол (1 М), ксилол; NaOH (0,1 М), хлориды, H ₂ O	10,2	—	—	[597]

разделения определяют из соотношения $\alpha = D_2/D_1$, где D_1 — коэффициент распределения 1-го компонента, равный отношению концентраций этого компонента в органической (c_0) и водной (c_v) фазах.

Из данных табл. 45 следует, что наиболее эффективными экстрагентами для разделения калия, рубидия и цезия являются различные производные фенолов, особенно те из них, в структуре которых в орто-положении относительно группы —ОН находится бензильный радикал с одной метильной группой в α -положении. Сравнительно высокие коэффициенты разделения получены при экстракции нитробензолом диiodoидоаатов и дипикриламинов.

Для разделения рубидия и цезия методом экстракции диiodoидоаатов предложена следующая методика [139, 729].

В делительную воронку наливают 5 мл исходного водного раствора, содержащего RbCl и CsCl (до 0,025 М) и NH₄J (0,12 М) и 5 мл раствора J₂ в нитробензоле (0,04 М). Смесь тщательно перемешивают в течение 10 мин. и затем оставляют на 30 мин. для расслаивания. После разделения фаз к органическому раствору для реэкстракции цезия добавляют 20 мл H₂O и 50 мл CCl₄; смесь тщательно перемешивают, отделяют водный слой, содержащий основное количество Cs⁺ и NH₄⁺. Примесь ионов NH₄⁺ удаляют любым известным методом, лучше всего обработкой реэкстрактной смесью HCl и HNO₃.

Разделение рубидия и цезия экстракцией их диодиодоаатов нитробензолом в присутствии NH_4J на автоматической установке типа Крейга [139] позволяет из смеси с содержанием 72,22% Cs получить продукт с концентрацией 99,93% Cs и выделить Rb-фракцию с концентрацией 99,23% Rb.

Экстракционная распределительная хроматография

В экстракционной распределительной хроматографии или распределительной хроматографии с обращенными фазами используются принципы распределительной хроматографии и жидкостной экстракции. В качестве носителя неподвижной органической фазы применяют инертные материалы типа фторопласта-4, политрифторхлорэтилена и кизельгура. Благодаря многократному обмену разделяемых ионов между фильтрующимся раствором и неподвижной органической фазой, удерживаемой инертным носителем, получают более полное разделение элементов, чем при обычной жидкостной экстракции или ионном обмене с использованием органических ионитов. Применение данного метода особенно целесообразно для разделения элементов с близкими свойствами, в частности калия, рубидия и цезия. Разделение калия, рубидия и цезия в виде их диодиодоаатов методом экстракционной распределительной хроматографии предлагают авторы [381] осуществлять следующим образом.

Хроматографическую колонку (из кварцевого или другого бесцелочного стекла) длиной 23 см и диаметром 0,98 см, имеющую в нижней части фильтрующую пластинку (тоже из кварцевого стекла), заполняют до высоты 17,5 см порошкообразным (42—80 меш) политрифторхлорэтиленом (Kel-F, США), смешанным предварительно с жидкой стационарной фазой (органическим растворителем). Для смешения берут 6 г Kel-F, предварительно высушенного при 80° С и охлажденного в эксикаторе над CaCl_2 , и 4,5 мл жидкой стационарной фазы. Смесь встряхивают до тех пор, пока она не станет однородной, и затем дают ей постоять 3 часа, после этого добавляют около 1 мл соответствующего элюирующего раствора. Для разделения K^+ и Rb^+ применяют первый элюирующий раствор, содержащий в 1 л 1 М HCl , насыщенной нитробензолом, 0,78 г J_2 и 0,61 г NH_4J . Для разделения Rb^+ и Cs^+ — применяют второй элюирующий раствор, содержащий в 1 л 6 М HCl , насыщенной нитробензолом, 1,51 г J_2 и 0,04 г NH_4J .

Чтобы приготовить жидкую стационарную фазу, встряхивают в делительной воронке 6,1 г J_2 , 1 г NH_4J , 40 г нитробензола и 40 мл 1 М HCl (при разделении K^+ и Rb^+) или 6 М HCl (при разделении Rb^+ и Cs^+). После отстаивания водный слой отделяют, а органический растворитель используют в качестве жидкой стационарной фазы.

Для разделения K^+ и Rb^+ сухой образец (хлориды или сульфаты рубидия и калия) растворяют в таком количестве 1-го элюирующего раствора, чтобы в 3 мл полученного раствора содержание элементов колебалось от 12 мг К и 0,5 мг Rb до 0,5 мг К и 10 мг Rb. Анализируемый раствор (3 мл) фильтруют через хроматографическую колонку со скоростью 0,25 мл/мин, после чего с

той же скоростью пропускают через колонку первый элюирующий раствор. Первая фракция фильтрата (57—62 мл) содержит K^+ , вторая фракция (160—180 мл) фильтрата — только Rb^+ .

Для разделения рубидия и цезия в хроматографическую колонку вводят 3 мл раствора образца в первом элюирующем растворе (0,5 мг Rb и 25 мг Cs) и затем элюируют (скорость 0,25 мл/мин) первым элюирующим раствором. Первую фракцию (45 мл) отбрасывают, вторая фракция (145 мл) будет содержать только Rb^+ . После отбора второй фракции элюирование проводят вторым элюирующим раствором с той же скоростью. В собираемом фильтрате (105—115 мл) концентрируется все исходное количество цезия.

Для разделения Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ в хроматографическую колонку вводят 3 мл раствора образца (2 мг) в первом элюирующем растворе (по 0,5 мг каждого щелочного металла) и затем фильтруют первым элюирующим раствором (скорость 0,25 мл/мин). Первая фракция (25 мл) содержит Na^+ вторая фракция (50—60 мл) — K^+ , третью фракцию (150 мл) отбрасывают, четвертая фракция (200—210 мл) содержит Rb^+ . После отбора 460 мл в колонку вводят второй элюирующий раствор и собирают фильтрат объемом 100—110 мл, содержащий Cs^+ [381].

Чтобы выделить микропримесь цезия из смеси, содержащей значительные количества натрия, калия и рубидия (по 100 мг каждого элемента), 50 мл раствора образца (растворитель — первый элюирующий раствор) вводят в хроматографическую колонку и фильтруют со скоростью 0,25 мл/мин. После того как уровень раствора в колонке понизится до уровня твердой стационарной фазы, через колонку начинают пропускать первый элюирующий раствор. Первую фракцию (400—450 мл), содержащую Na^+ , K^+ и Rb^+ , отбрасывают, после чего первый элюирующий раствор заменяют вторым элюирующим раствором и собирают вторую фракцию (125—140 мл), содержащую только Cs^+ .

Экстракционную распределительную хроматографию дипикриламинатов производят аналогичным образом. В качестве инертной стационарной твердой фазы применяют [606] порошкообразный (размер зерен 0,04—0,06 мм) фторопласт и полифторхлорполиэтилен (Тефлекс). Жидкая стационарная фаза представляет собой 0,01 M раствор дипикриламината аммония в нитробензоле. Перед заполнением колонки 1,8 г порошкообразного фторопласта смешивают тщательно с 1 мл жидкой стационарной фазы. Разделение рубидия и цезия производят следующим образом [606].

Образец, содержащий около 0,5 мг Rb (хлорид, нитрат, сульфат и т. п.) и 0,5—15,0 мкг Cs, меченного изотопом ^{137}Cs , выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в 0,5 мл 0,003 M раствора $(NH_4)_2CO_3$, предварительно насыщенного (путем встряхивания в делительной воронке) жидкой стационарной фазой. Раствор вводят в хроматографическую колонку (диаметр 5 мм, высота твердой стационарной фазы 7—8 см) и затем пропускают со скоростью 3 капли в 1 мин. 3 мл 0,15 M раствора $(NH_4)_2CO_3$, также насыщенного стационарной жидкой фазой. Как только в фильтрате будет обнаружена активность ^{137}Cs , начинают пропускать 0,5 M раствор $(NH_4)_2CO_3$, насыщенный стационарной жидкой фазой, и одновременно собирать филь-

рат, содержащий Cs^+ . Удаление $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ из фильтрата производится при упаривании последнего.

Предложены также методы разделения калия, рубидия и цезия с использованием 2,6,8-триметилнонил-4-фосфорной кислоты (монододецил фосфорной кислоты) и кизельгура как твердого носителя [738]. Колонка длиной 10 см и диаметром 3 мм содержала 0,5 г кизельгура, 75 мг экстрагента и 75 мг н. гексана как разбавителя. Элюирование производят водой или 0,5 М раствором HNO_3 со скоростью 3—4 капли в 1 мин. (0,3—0,5 мл/см²·мин).

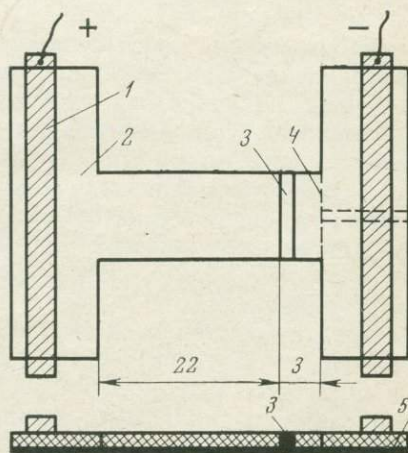
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электрохимические методы разделения рубидия и цезия и отделения их от сопутствующих элементов, прежде всего щелочных, не являются эффективными [206]. Исключение представляет только метод электрохроматографии, общие принципы которого изложены в работах [497, 724]. Сущность этого метода заключается в следующем.

После нанесения 0,5 мл пробы (0,05 М) на полоску 3 (рис. 18) включают напряжение порядка 11 в/см бумаги. Миграция катионов Rb^+ и Cs^+ к катоду обычно заканчивается через 6 час. Затем электроды удаляют, правую часть ячейки по месту 4 (см. рис. 18) отрезают, высушивают, и места концентрирования Rb^+ и Cs^+ определяют радиометрически (для этого в исходную пробу вводят соответствующие радиоактивные изотопы). Перед наложением электродов левую анодную часть ячейки (до вставленной полоски 3) увлажняют водным раствором, содержащим 0,0125 моль/л нитрилтриацетата аммония, 0,05 М HCN и 0,1 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а правую (катодную) часть пропитывают нитрометаном, содержащим 0,2 моль/л формиата аммония и 0,4 моль/л трихлоруксусной кислоты.

Рис. 18. Схема электрохроматографической ячейки для отделения рубидия и цезия от калия [497, 724]

1 — графитовые или платиновые электроды; 2 — хроматографическая бумага; 3 — вставляющаяся полоска бумаги (место старта ионов); 4 — место разреза бумаги; 5 — стеклянная пластина. Размеры даны в сантиметрах



С использованием этого метода достигают хорошее отделение рубидия и цезия от 200-кратного избытка калия. Дальнейшее разделение рубидия и цезия производят уже при помощи метода бумажной хроматографии (см. стр. 164).

Показано [545], что при помощи электрофореза на бумаге (ватман № 3, толщина 3 мм; градиент потенциала 100 в/см) можно полностью отделить Rb^+ (или Cs^+) от K^+ , Na^+ и Li^+ , если бумагу пропитать 0,1 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а электрофорез вести при температуре около 9° С в течение 23 мин. В этих условиях относительная скорость миграции ионов составляет для K^+ 0,962, для Rb^+ 1,000 и для Cs^+ 0,988.

По данным работы [353], достигнуто полное разделение Rb^+ и Cs^+ методом электрофореза в растворе, содержащем 0,034 моль/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 0,052 моль/л KNO_3 при градиенте потенциала 8,5 в/см и температуре $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Исходная концентрация RbNO_3 и CsNO_3 не превышала $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Электрофоретическая ячейка в качестве неподвижной твердой фазы содержала SiO_2 [671]. Предложена [671] конструкция электрофоретической ячейки для разделения таких пар ионов, как $\text{Rb}^+ - \text{Na}^+$ (электролит 0,1%-ный раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ (тот же электролит), $\text{Cs}^+ - \text{La}^{3+}$ (0,1 М лактоновая кислота).

Глава VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Рубидий и цезий содержатся в разнообразных природных и промышленных объектах. Анализ этих объектов требует в большинстве случаев их разложения (вскрытия) с переводом рубидия и цезия в водорастворимое или другое аналитически доступное состояние, а также удаления из полученного раствора таких примесей, как калий и таллий. Среди всех подготовительных операций наиболее опасной (из-за возможных потерь рубидия и цезия) является операция разложения пробы и отделения рубидия (или цезия) от остальных элементов. Особое внимание следует обращать на возможность адсорбции рубидия и цезия поверхностью посуды и аналитической аппаратуры, особенно стеклянной.

Подготовка пробы материала к анализу

В пробах многих рубидий- и цезийсодержащих руд и минералов присутствуют различные органические примеси, попадающие из месторождения и мест хранения материала. Эти примеси при растворении навески образуют в ряде случаев малорастворимый серовато-черный остаток, который может абсорбировать определенное количество элементов. Поэтому после взятия требуемой навески рекомендуют разрушать в последней органические примеси прокаливанием при 500—700° С. При таком прокаливании некоторые компоненты пробы либо улетучиваются (вода, CO_2 , As, S, Sb и др.), либо изменяют свой состав и степень окисления. Поэтому при определении в той же навеске указанных выше компонентов прокаливание недопустимо.

Следующая стадия подготовки пробы к анализу заключается в большинстве случаев в разложении алюмосиликатов и переводе содержащихся в них рубидия и цезия в растворимые в воде хлориды, нитраты или сульфаты.

Известны два классических метода разложения алюмосиликатов, почти не претерпевших до сих пор изменений — методы Берцелиуса и Смита [58, 230].

Метод Берцелиуса. Разложение пробы смесью фтористоводородной и серной кислот наиболее распространен при пламенно-фотометрическом и атомно-абсорбционном определении рубидия и цезия. Процедура перевода указанных элементов в раствор в соответствии с этим методом заключается в следующем [58, 230, 326, 459, 527, 566, 571, 605].

Увлажненную навеску измельченной пробы (0,5—1,0 г) обрабатывают при осторожном нагревании в платиновом тигле или чашке 0,4—0,8 мл конц. H_2SO_4 , 10—15 мл 40—45%-ной HF и 2—3 каплями конц. HNO_3 . Иногда H_2SO_4 заменяют 70%-ной хлорной кислотой [605] или ведут разложение пробы (0,1 г) смесью 0,5 мл 60%-ной HClO_4 , 1 мл конц. H_2SO_4 и 5 мл 48%-ной HF [459]. Нагревание сначала ведут на водяной бане, а затем на газовой горелке или электрической плитке до начала испарения серной кислоты (контроль за полнотой удаления HF). Если при перемешивании платиновым шпателем еще ощущаются крупные зернышки породы, то повторяют нагревание, добавив к пробе 5—8 мл HF той же концентрации, пока минерал полностью не разложится. После разложения пробы нагревание усиливают для удаления большей части H_2SO_4 . Остаток в чашке охлаждают, смачивают 2 мл воды и 0,1 мл конц. H_2SO_4 , вновь нагревают до появления пара, и для полной гарантии удаления всех фторидов упаривают третий раз с водой. Остаток заливают 25—30 мл H_2O , нагревают для растворения водорастворимых солей, охлаждают и раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки. Дальнейший ход анализа определяется уже характером применяемого метода.

После выпаривания с H_2SO_4 и разбавления раствора водой может остаться нерастворимый остаток (BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , SnO_2 , CaSO_4 и т. д.). Если есть уверенность, что проба алюмосиликата полностью разложилась (в большинстве случаев это имеет место), то нерастворимый остаток дальнейшему анализу не мешает, он может быть отфильтрован, промыт и отброшен.

Когда обнаруживают остаток неразложившегося алюмосиликата, то его отфильтровывают, прокаливают в фарфоровом тигле до полного сгорания угля фильтра, переносят в платиновый тигель и сплавляют с 4—5-кратным количеством NH_4F . Избыток фторида аммония удаляют нагреванием, прибавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до появления пара H_2SO_4 . Остаток растворяют в небольшом количестве воды, раствор присоединяют к основному раствору.

Основные потери рубидия и цезия при вскрытии алюмосиликатов по методу Берцелиуса связаны с разбрызгиванием, распылением раствора. В случае открытого тигля потери могут составлять 1,5%, при закрытом тигле — не более 0,3% [527]. Когда в остатке от разложения пробы находится BaSO_4 , то потери рубидия и цезия сильно возрастают за счет соосаждения этих элементов. Каждый 1 г BaSO_4 может соосадить до 320 мкг Rb и 63 мкг Cs, причем выделить рубидий и цезий из осадка путем его промывки или простого повторного осаждения BaSO_4 очень трудно [527].

Полезным для разложения ряда минералов, руд и горных пород является метод с использованием только одной фтористоводородной кислоты [1, 230, 527, 595].

Навеску (10—30 мг) смачивают в платиновом тигле двумя каплями воды, прибавляют 2 мл 40%-ной HF и выдерживают (закрыв тигель крышкой) 10 мин. на водяной бане. Затем полученный раствор упаривают досуха, добавляют новую порцию HF и снова упаривают. Остаток смачивают двумя каплями конц. HCl, нагревают 1—2 мин. и приливают 2 мл конц. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, не содержащего K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Раствор щавелевой кислоты должен покрывать все частицы, приставшие к стенкам тигля. После двукратного упаривания содержимого тигля досуха (второй раз с добавлением 1—2 мл воды) можно использовать остаток для определения рубидия и цезия.

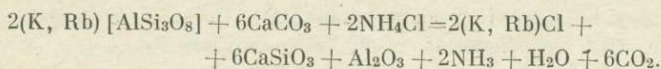
Применение одной фтористоводородной кислоты для разложения алюмосиликатов снижает потери рубидия и цезия до величин, которыми можно пренебречь [527]. Однако этот метод применим не ко всем природным объектам, поскольку ряд силикатных минералов не разлагается при воздействии только одной HF [230].

Метод Смита. Этот метод применяют для разложения силикатных пород и минералов, не поддающихся воздействию смеси HF и H_2SO_4 (или HF и HClO_4). К числу таких пород относятся боро-алюминиевые силикаты (турмалин), берилл, силлиманит, шпинели, топаз, андалузит и некоторые другие.

Считают [58, 230], что метод Смита может быть эффективно использован для всех пород и минералов, содержащих рубидий и цезий, так как многие элементы (Mg, B, Ba, Pb) не переходят в раствор, вследствие чего уменьшаются аналитические ошибки. В силу этих причин метод Смита применяют даже для анализа силикатов, растворимых в соляной кислоте. Правда, некоторые исследователи [26, 527] считают, что метод Смита требует более значительных затрат времени по сравнению с кислотными методами и связан с более значительными потерями рубидия и цезия за счет испарения их хлоридов. Эти потери уже при 900°C могут составить до 5% Cs и 2% Rb [527]. Если для обычных анализов подобные размеры потерь еще приемлемы, то для точных определений рубидия и цезия они недопустимы. Поэтому при использовании метода Смита следует обращать особое внимание на форму и размеры платинового сосуда, в котором производят разложение пробы. Методика разложения заключается в следующем [527].

Пробу (0,5 г) растирают в агатовой ступке, смешивают с 0,5 г NH_4Cl , добавляют при тщательном перемешивании 4 г CaCO_3 и полученную смесь переносят в платиновый тигель удлиненной формы. Если проба богата железом, то количество CaCO_3 увеличивают. Для получения хорошо выщелачиваемого спека рекомендуют в смесь добавлять 1 г особо чистой двуокиси кремния. Прокаливание проводят при медленном (в течение 45 мин.) подъеме температуры во избежание быстрой сублимации NH_4Cl . Когда температура

достигает 800—900° С, прокаливание продолжают в течение 60—90 мин. Увеличение температуры спекания до 1000° С нежелательно, так как это приводит к повышенной сублимации CsCl. Вместо смеси CaCO₃ и NH₄Cl для разложения алюмосиликатных пород можно использовать смеси CaO и CaCl₂, Na₂CO₃ и NaCl, CaCO₃ и CaCl₂ и некоторые другие. Разложение, например, алюмосиликата (микроклина) происходит по схеме [230]



Закончив прокаливание, тигель охлаждают, спек обрабатывают горячей водой (если необходимо, тигель вместе с содержимым помещают в фарфоровую чашку, приливают 50 мл воды и нагревают на водяной бане до полного распада спека) и, используя декантацию, собирают фильтрат, содержащий RbCl, CsCl, CaCl₂ и Ca(OH)₂ в мерную колбу на 250 мл. К остатку добавляют еще 30—50 мл H₂O, растирают кусочки платиновым шпателем и снова декантируют через тот же фильтр. Такое выщелачивание повторяют 3 раза. Остаток на фильтре промывают горячей водой. Прозрачный вначале фильтрат от действия CO₂ воздуха на содержащийся в растворе Ca(OH)₂ постепенно мутнеет.

При тщательной работе остаток после выщелачивания полностью растворяется в соляной кислоте, выделяя кремневые кислоты в виде беловатых хлопьев и не оставляя следов неразложившейся горной породы (на небольшое количество черных частиц внимание не обращают). В сомнительных случаях остаток следует выпарить, смешать еще раз с NH₄Cl и CaCO₃ (взятых в меньшем количестве) и повторить обработку.

Если из фильтрата перед определением рубидия и цезия необходимо по каким-либо причинам выделить основное количество кальция, то к нагретому до 60—80° С фильтрату добавляют 25%-ный раствор аммиака и 10%-ный раствор (NH₄)₂CO₃ и кипятят при непрерывном перемешивании в течение 5 мин. (на 100 мл фильтрата требуется 6—8 мл раствора NH₃·H₂O и 25 мл раствора (NH₄)₂CO₃). Горячий раствор фильтруют в платиновую чашку, осадок промывают 4—5 раз горячей водой (порциями по 10 мл) и, так как он мог увлечь с собой примеси рубидия и цезия, его переосаждают. Для этого осадок смывают с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, растворяют осторожно в конц. HCl, приливая ее по каплям, разбавляют раствор водой до 60—70 мл, нагревают и повторяют осаждение. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр, что и при первом осаждении, промывают горячей водой и отбрасывают. Объединенные фильтраты выпаривают в платиновой чашке досуха и удаляют аммонийные соли путем многократной обработки остатка смесью HNO₃ и HCl.

Выпаривание смеси кислот производят, закрыв чашку часовым стеклом или платиновой пластинкой. В этом случае существенных потерь рубидия и цезия не наблюдается.

Не рекомендуют удалять из остатка соли аммония путем прокаливания сухого остатка. По данным работы [527], такое удаление NH₄Cl или (NH₄)₂CO₃ приводят к потере рубидия, составляющей на 1 г удаленного хлорида или карбоната аммония 0,1—1,4%.

Следует отметить, что при определении рубидия и цезия в огнеупорных и других материалах с высоким содержанием Al_2O_3 или Fe_2O_3 спекшаяся масса с трудом распадается под воздействием воды.

Соединения (ниобаты, цирконаты, титанаты, карбонаты и другие), малорастворимые в воде, разлагают при помощи кислот. В частности, предлагают [371] перед пламенно-фотометрическим определением рубидия и цезия 0,2 г пробы обрабатывать при нагревании 15 мл концентрированной серной кислоты с добавлением 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Озоление органических и биологических образцов. Органические объекты перед определением рубидия и цезия разлагают двумя методами: сухим и мокрым озолением. В методе сухого озоления образец окисляют на воздухе при постепенном повышении температуры до его обугливания. Затем температуру поднимают до 450°C и при этой температуре образец выдерживают до полного озоления. Остатки углерода окисляют обработкой 12 М HNO_3 полученную таким образом золу растворяют в минимальном количестве нагретой 6 М HCl . Недостаток метода сухого озоления — возможность улетучивания рубидия и цезия в виде оксидов, хлоридов или органических соединений. При мокром озолении образец обрабатывают азотной или серной кислотой при нагревании, действуя иногда смесью этих кислот. Можно использовать и другие жидкие окислители.

Окончательный выбор способа и средств для разложения пробы требует от химика-аналитика определенного опыта и решается в каждом случае в зависимости от ряда факторов, главным из которых является полное вскрытие горной породы, минерала или соединения, делающее рубидий и цезий аналитически доступными для их количественного определения.

Методы концентрирования. Концентрирование также входит в операцию подготовки пробы к анализу. Методы концентрирования применяют для повышения содержания рубидия и цезия в пробе до пределов, доступных определению тем или иным методом. Чаще всего используют соосаждение рубидия и цезия с кремнемолибдатом и фосформолибдатом аммония [324] или тетрафенилборатом аммония [370, 457, 507, 703]. Прибегают также к экстракции тетрафенилборатов, дипикриламинов нитроэтаном [457] или нитробензолом. Представляет определенный интерес концентрирование рубидия и цезия перед их пламенно-фотометрическим определением путем направленной кристаллизации расплава анализируемого образца [21]. В частности, при определении рубидия и цезия в иодиде натрия пламенно-фотометрическим методом предварительное кристаллизационное концентрирование позволяет увеличить чувствительность определения этих элементов с $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-6}\%$ при навеске NaI порядка 50 г и весе концентрата 0,5 г [21].

Методы определения рубидия и цезия в природных и промышленных объектах

Определение микропримесей рубидия и цезия в природных объектах производят в настоящее время почти исключительно при помощи физических и физико-химических методов, среди которых первое место занимают (учитывая совместное присутствие К, Rb и Cs) пламенно-фотометрический, атомно-абсорбционный, рентгено-флуоресцентный и метод изотопного разбавления. Эти методы не требуют предварительного количественного разделения калия, рубидия и цезия, обладают высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью [402]. Однако для анализа объектов, содержащих более 15—20% Rb и Cs (например, солей рубидия и цезия), эти методы малоприменимы, так как связаны с сильным разбавлением основы, увеличивающим ошибки анализа. Поэтому в последнем случае приходится прибегать к старым классическим методам, гравиметрическим и титриметрическим. Тем не менее физические и физико-химические методы могут быть использованы и для определения основных компонентов пробы, если величину навески уменьшить до 0,001—1,0 мг и определение рубидия и цезия вести способами микроанализа, микротехники.

Определение рубидия и цезия в солях натрия, лития и щелочно-земельных элементов гравиметрическим методом. Метод основан на осаждении тетрафинил- или цианотрифенилбората рубидия (или цезия). Как правило, метод применяют только в том случае, если содержание рубидия (или цезия) в пробе превышает 10 мг.

Для осаждения тетрафинилбората рубидия $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ пробу растворяют в уксусной, соляной или азотной кислоте [17, 374, 528, 596]. Содержание RbCl (или CsCl) в анализируемой пробе должно быть в пределах 10—100 мг [17]. Наилучшей средой для осаждения была признана уксуснокислая (0,5—1,0%-ный раствор, или pH 4—5), однако осадок $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ выделяется полностью и без разложения также в среде 0,1—1,5 М HCl и даже 2 М HNO_3 . При более высокой концентрации минеральных кислот, особенно HNO_3 , происходит частичное разложение осадителя. Непременным условием получения небольших относительных ошибок (0,5—0,7%) при использовании очень кислых растворов (1,5 М HCl , 2 М HNO_3) является возможно быстрое фильтрование осадка (в пределах 2—5 мин. после осаждения). При более длительном стоянии избыток осадителя начинает разлагаться.

В качестве раствора осадителя используют свежеприготовленный 0,1 М (3,4%-ный) или 0,6%-ный водный раствор тетрафинилбората натрия (х. ч., ч. д. а.). Для получения 0,6%-ного раствора осадителя растворяют при 20—25° С 1,5 г $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ в 250 мл воды при перемешивании. При этом образуется более или менее мутный раствор. К такому раствору добавляют 0,5—1,0 г особо чистого $\text{Al}(\text{OH})_3$, перемешивают 5 мин. и фильтруют, отбрасывая первые 20—30 мл фильтрата или повторно пропуская их через фильтр. Аналогичным образом готовят 3,4%-ный раствор.

В качестве промывной жидкости можно применять либо охлажденную до 10°C особо чистую воду, не содержащую примесей ионов K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Tl^+ (с такой водой осадок и избыток осадителя не должны давать помутнения), либо охлажденный до той же температуры раствор, содержащий в 100 мл осадитель (3 мл) и 0,5 мл ледяной CH_3COOH [528].

При осаждении рубидия из пробы, содержащей 10 мг Rb, придерживаются следующей методики [528]. См. также стр. 83.

Сухой остаток растворяют в 40—50 мл воды, добавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты (к концу осаждения концентрация CH_3COOH должна быть около 1%) или 1 мл конц. HCl (к концу осаждения концентрация HCl должна быть около 0,1 М) и к полученному раствору (20°C) приливают 30 мл 0,6%-ного раствора $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (осадитель берут с избытком для того, чтобы его концентрация в растворе после выпадения осадка составляла 0,1—0,2%, в этом случае осаждение рубидия будет наиболее полным). Через 10 мин. осадок тетрафенилбората рубидия отфильтровывают, используя стеклянный фильтр № 4, промывают 2—3 раза по 5—10 мл специальной жидкостью, затем 1—2 раза — охлажденной до 10°C водой (порциями по 3—4 мл), тщательно отсасывают последние порции и высушивают при $120\text{--}125^{\circ}\text{C}$ до постоянного веса (начало разложения $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ и $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ отвечает 240 и 210°C соответственно [374]. Фактор пересчета на содержание рубидия — 0,2112, цезия — 0,2936.

Определение цезия (в отсутствие K, NH_4 , Rb, Ag, Tl, Cu и Hg) производится аналогичным образом. В указанных выше условиях примеси натрия, лития, ионов щелочноземельных и редкоземельных элементов, Cu, Cd, Sb, Bi, Sn, Al, Ni, Pb, Cr осадка не образуют. Определению рубидия и цезия не мешают анионы Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и винная кислота [17, 528].

Гравиметрическое определение цезия (до 20 мг) в присутствии калия (до 200 мг) можно производить [403], применяя в качестве реагента цезигност, цианотрифенилборат натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}]$ (см. схему 2). Водный раствор $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}]$ постепенно разлагается при стоянии, поэтому он должен быть приготовлен непосредственно перед употреблением. Осадок $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}]$ выдерживают несколько часов, отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр № 4, промывают дважды (по 2 мл) 1%-ным водным раствором осадителя и дважды (по 2 мл) — охлажденной водой, растворяют в ацетоне и переосаждают. После промывки осадок высушивают 1 час при 105°C , охлаждают и взвешивают [403].

Определение рубидия в горных породах, минералах и метеоритах с использованием метода изотопного разбавления. Методика определения заключается в следующем [732].

В платиновый тигель вводят определенное количество (1—2 мл) стандартного раствора RbCl с измененным соотношением изотопов и выпаривают досуха. В этот же тигель берут навеску горной породы (0,1—1,0 мг) и обрабатывают ее смесью 2 мл 48%-ной HF и 0,1 мл 60%-ной HClO_4 при нагре-

Определение цезия [403]

100 мл раствора (20 мг Cs^+ ; 200 мг K^+ ; 140 мг Ca^{2+} ;
130 мг Na^+ ; 10 мг Mg^{2+} ; 7 мг Fe^{3+})

Добавляют 10%-ный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Осадок гидроксидов Fe
и других металлов

Фильтрат: Cs, K, Na, Ca, Mg

Добавляют Na_2CO_3

Осадок карбонатов Ca и Mg

Фильтрат: Cs, K, Na

Добавляют HCl (до pH 3) и 7%-ный водный
раствор $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}]$

Фильтрат

Осадок $\text{Cs}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}]$ без примеси
K и Na (по данным γ -спектрометрии)

вании до получения сухого остатка. Остаток нагревают до 500—520° С для разложения перхлоратов железа и алюминия до оксидов, а перхлоратов щелочных металлов — до хлоридов. Затем хлориды щелочных металлов экстрагируют водой при нагревании, полученный фильтрат упаривают досуха, сухой остаток дважды обрабатывают по 0,1 мл конц. HNO_3 , добавляют несколько капель воды; порцию полученного раствора вводят в ионный источник масс-спектрометра и определяют изотопный состав смеси. Количество рубидия в исходной пробе вычисляют из соотношения

$$m = m_0 \frac{R_m - R_T}{R_n - R_m} \left(\frac{R_n + 1}{R_T + 1} \right),$$

где m и m_0 — количество рубидия (в мг) в анализируемой пробе и стандартном растворе, внесенном в исходную пробу; R_T — изотопный состав стандартного раствора $R_T = {}^{85}\text{Rb}_{\text{ст}}/{}^{87}\text{Rb}_{\text{ст}}$; R_n — изотопный состав пробы, $R_n = {}^{85}\text{Rb}_n/{}^{87}\text{Rb}_n$; R_m — изотопный состав смеси, $R_m = {}^{85}\text{Rb}_n + {}^{85}\text{Rb}_{\text{ст}}/{}^{87}\text{Rb}_n + {}^{87}\text{Rb}_{\text{ст}}$. Все величины R_T , R_n и R_m определяются на масс-спектрометре.

Стандартный раствор RbCl с концентрацией $2,62 \pm 0,05$ мг Rb/мл имел следующий изотопный состав: 15,1% ${}^{85}\text{Rb}$ и 84,9% ${}^{87}\text{Rb}$. Для его приготовления 4 мг RbCl растворяют в воде, добавляют несколько капель соляной кислоты и разбавляют раствор до 1 л. Концентрацию RbCl в таком растворе определяют методом изотопного разбавления. Для этой цели около 500 мг особо чистого RbCl нормального изотопного состава высушивают при 180° С, берут точную навеску, растворяют ее в воде и разбавляют до 500 мл. Один миллилитр такого раствора разбавляют до 500 мл водой, содержащей несколько капель соляной кислоты. Из полученного раствора отбирают 1—2 мл, смешивают в платиновом тигле с 1—2 мл стандартного раствора, и смесь выпаривают досуха, добавляя HNO_3 . Сухой остаток растворяют в нескольких каплях воды и переносят на источник ионов масс-спектрометра. Необходимые вычисления производят с использованием приведенного выше соотношения

Описанный выше метод позволяет определить в навеске 0,1—1 мг пробы от 0,001 до 0,01 мг Rb с коэффициентом вариации $\pm 1-2\%$ и относительной ошибкой $\pm 5\%$ [732].

Определение цезия в биологических объектах методом изотопного разбавления. Методика определения заключается в следующем [37].

Навеску высушенной при 105°C пробы (1—2 г) сжигают в парах HNO_3 в кварцевой колбе. Минеральный остаток обрабатывают при нагревании 1—2 мл конц. HCl , раствор переводят в кварцевый стаканчик с помощью 10—15 мл воды. Затем раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в определенном количестве 0,1 М HCl и сохраняют для определений в полиэтиленовой или кварцевой посуде. К аликвотной части такого раствора (1—5 мл), содержащей неизвестное количество ^{133}Cs , добавляют определенное количество стандартного раствора (около $1 \cdot 10^{-6}$ мг Cs в 1 мл) с изотопным соотношением $R_T = ^{133}\text{Cs}_{\text{ст}}/^{137}\text{Cs}_{\text{ст}}$, раствор упаривают до нескольких капель и капилляром переносят в кварцевую центрифужную пробирку. В пробирку добавляют 1—2 мл этанола, насыщенного HCl , отделяют осадок KCl и NaCl от основной массы вещества центрифугированием и выбрасывают, а раствор выпаривают, сухой остаток растворяют в 2—3 каплях воды и капилляром наносят на ленточку отожженного источника ионов, выпаривают досуха; источник ионов вставляют в масс-спектрометр для определения изотопного состава смеси (R_m). Неизвестное количество цезия в пробе (m) вычисляют из соотношения

$$m = m_0 (R_m - R_T) \frac{^{133}}{^{137}},$$

где m_0 — количество Cs (мг), внесенное в пробу со стандартным раствором; R_m — изотопный состав смеси, $R_m = ^{133}\text{Cs}_n + ^{133}\text{Cs}_{\text{ст}}/^{137}\text{Cs}_{\text{ст}}$.

Относительная ошибка определения равна $\pm 3\%$ [37]. В методе применяют масс-спектрометр МИ-1305 со счетчиком ионов СИ-01.

Определение рубидия и цезия в их солях и твердых растворах рентгенофлуоресцентным методом. Ниже приведена методика определения¹.

Навеску пробы (около 50 мг) тщательно растирают в агатовой ступке с 250 мг разбавителя — эмульсионного полистирола, играющего еще роль и связующего при брикетировании. Затем смесь прессуют на картонных подложках диаметром 20 мм под давлением 200—300 кГ/см². Образцы для калибровочной кривой готовят аналогичным образом, изменяя содержание рубидия и цезия, но сохраняя общий вес их смеси равным 50 мг. В качестве стандартов используют хлориды рубидия и цезия. Для более полного и однородного их смешения раствор, содержащий определенное количество RbCl и CsCl , выпаривают досуха и из сухого остатка берут навеску в 50 мг. Для уменьшения ошибки анализа для каждой точки калибровочной шкалы и для каждого анализируемого образца готовят две параллельные пробы, а число импульсов от каждой таблетки измеряют не менее пяти раз и берут среднее значение интенсивности аналитической линии.

¹ Методика составлена К. И. Николаевой (ВНИИ ИРЕА).

Анализ проводят на автоматическом 10-канальном вакуумном рентгеновском квантометре марки РК-5975 (СССР). Условия регистрации числа импульсов: напряжение на рентгеновской трубке 36 кВ, ток 60 мА, время счета числа импульсов 20 сек.; кристалл-анализатор — LiF на канале квантометра, настроенного на аналитическую линию $\text{RbK}_{\alpha_{1,2}}$, и $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ для канала, настроенного на линию CsL_{α_1} .

Относительная ошибка определения рубидия и цезия не превышает 4 %.

Определение цезия в солях рубидия пламенно-фотометрическим методом. Определение производят следующим образом [142, 143, 371].

Пробу соли растворяют в воде в таком количестве, чтобы полученный раствор содержал либо 0,38% Rb_2SO_4 , либо 0,36% RbCl , либо 0,42% RbNO_3 . Фотометрирование производят по аналитической линии 852,1 нм с использованием спектрографа ИСП-51 с приставкой ФЭП-1 и фотоэлектронного умножителя типа ФЭУ-22. Содержание цезия в растворе находят по калибровочному графику, построенному в координатах: показания потенциометра (в мВ) — концентрация (в мкг/мл) с применением двух ограничивающих эталонных растворов с концентрацией цезия большей и меньшей, чем в фотометрируемой одновременно пробе. Фотометрирование проводят несколько раз в порядке увеличения и уменьшения концентрации цезия. Для расчета используют средние значения. Эталонные растворы содержат 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 мкг Cs/мл. Для их приготовления в каждую из шести мерных колб емкостью 1 л вводят по 100 мл 20%-ного раствора NaCl, не содержащего Cs, и 25 мл бутанола. Затем в каждую из колб добавляют 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 мл раствора, содержащего 1 мкг Cs/мл. Объем раствора во всех колбах доводят до метки и тщательно перемешивают. Содержание цезия в пробе (x , %) вычисляют по уравнению

$$x = \frac{c \cdot v}{m} \cdot 100,$$

где c — содержание цезия в фотометрируемом растворе, мкг/мл; v — объем раствора анализируемой пробы, мл; m — навеска пробы, мкг.

Определение микропримеси цезия в особо чистой воде методом изотопного разбавления. Методика определения заключается в следующем [164, 843].

Пипеткой отбирают 0,1—0,2 мл анализируемой воды во фторопластовый стаканчик, добавляют при помощи микропипетки около $5 \cdot 10^{-2}$ мл раствора индикатора, смесь тщательно перемешивают, затем из полученного раствора отбирают 1—2 капли (полиэтиленовая пипетка), переносят их на испаритель ионного источника масс-спектрометра и высушивают под термоизлучателем.

Нагрев лент в масс-спектрометре начинают при вакууме не ниже $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Вначале нагревают ионизатор до температур 1400—1700° С, затем, контролируя масс-спектр в диапазоне масс цезия, начинают медленный подъем температуры испарителя. Ионные токи для цезия начинают обнаруживаться уже при 200° С, их стабилизация наступает через 5—10 мин. после их появления.

В качестве индикатора применяют раствор CsCl циклотронного препарата, содержащего 26,3% ^{137}Cs , 2,79% ^{135}Cs , 0,71% ^{134}Cs и 70,2% ^{133}Cs . Концентрацию ^{137}Cs в индикаторе ($1,56 \cdot 10^{-11}$ г/мл) устанавливают методом изотопного разбавления. Количество цезия (в г) определяют из соотношения

$$m = m_{\text{и}} \frac{c_3 - c_2}{1 - c_3} \cdot \frac{133}{\sum A_i c_i},$$

где $m_{\text{и}}$ — количество индикаторного цезия, введенного в пробу, г; c_2, c_3 — соответственно концентрация (в процентных долях) ^{133}Cs в индикаторе и его смеси с пробой; A_i — масса i -го изотопа; c_i — концентрация i -го изотопа в индикаторе.

Для индикатора, указанного выше состава

$$m = 0,992 m_{\text{и}} \cdot \frac{c_3 - 0,702}{1 - c_3}.$$

Методика позволяет определять $5 \cdot 10^{-11}\%$ Cs с ошибкой определения не более 20%. Время проведения анализа около 40 мин.

Все детали ионного источника перед определением цезия чистят, полируют и промывают этанолом. Затем вставляют в камеру анализатора и после достижения вакуума $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. отжигают ленты в течение 40 мин. до исчезновения фона. Химическую посуду также подвергают тщательной обработке, принципы которой изложены в работе [284].

Определение рубидия и цезия в солях натрия и калия химико-спектральным методом. Метод основан на предварительном концентрировании рубидия и цезия путем их соосаждения с гексацианоферратом никеля. Определение проводят следующим образом [184].

В полиэтиленовой колбе растворяют в воде 1 г анализируемой соли. К полученному раствору добавляют последовательно 0,6 мл 10%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,3 мл 10%-ного раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор с осадком гексацианоферрата никеля перемешивают при нагревании до 60—70°C в течение часа, используя магнитную мешалку. Затем к нагретой смеси добавляют 2 мл этанола, смесь охлаждают до 18—20°C и фильтруют декантацией через бумажный фильтр с синей лентой на воронке Бюхнера. Осадок высушивают при 70°C и подвергают спектральному анализу в дуге переменного тока (6 а) с угольными электродами диаметром 6 мм. Осадок вносят в канал (диаметр 4,5 мм, глубина 5 мм) нижнего электрода. Верхний электрод может быть с плоской торцевой поверхностью. В одинаковых условиях на одну фотопластинку (инфра-840) снимают (экспозиция 40 сек.) по 2—3 раза спектры концентрата (Rb 794,7 и 780,0 нм; Cs 852,1 нм) и эталонов, используя спектрограф ИСП-51 с трехлинзовой системой освещения щели (0,015 мм). Содержание рубидия и цезия находят графически по калибровочной кривой $\Delta S = f(\lg c)$.

Глава VII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В РУБИДИИ, ЦЕЗИИ И ИХ СОЕДИНЕНИЯХ

К чистоте металлических рубидия и цезия и их соединений, особенно галогенидов, дигидроортофосфатов и дигидроортоарсенатов, нитратов, иодатов и хлоратов, предъявляются достаточно высокие требования, допускающие присутствие элемента-аналога калия не более $1 \cdot 10^{-5}\%$, а примесей других элементов не более $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$.

Указанные выше и некоторые другие соединения рубидия и цезия находят применение (в виде монокристаллов) в оптических квантовых генераторах, сцинтилляционных детекторах ядерных излучений, дозиметрах разных видов радиации, в оптике и светотехнике и в специальных областях радиоэлектроники [113, 206, 861].

Наиболее ценные научные и практические данные в результате фундаментальных исследований в области физики твердого тела получают сейчас на кристаллах, содержащих не более $1 \cdot 10^{-5}\%$ примесей калия, аммония, таллия (I), галогенов-аналогов и разнообразных по составу примесей, включающих кислород (OH^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , O_2^- , H_2O , SO_4^{2-} и др.).

Для определения примесей в рубидии и цезии используют различные методы: пламенно-фотометрические, люминесцентные, титриметрические, радиоактивационные, спектральные, полярографические и др. Обзор литературы о методах определения примесей в щелочных металлах и их соединениях см. в [224, 870, 874].

Среди всех этих методов фотометрические методы оказываются пока эффективными только для определения неметаллических примесей в соединениях рубидия и цезия. При проведении же массовых анализов особо чистых солей рубидия и цезия целесообразно применять спектральные методы, концентрируя микропримеси либо на специально подобранных коллекторах, либо в экстрагенте, содержащем комплексобразующий реагент группового действия, либо при помощи электролиза на тонком графитовом диске, который затем уже подвергают спектральному анализу (табл. 46).

Методы определения примесей в рубидии, цезии и их соединениях

Анализируемый объект	Определяемая примесь	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Cs	O	Титриметрический	$8 \cdot 10^{-2}$	[834]
	O	Титриметрический, пламенно-фотометрический после удаления Cs отгонкой в вакууме	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	[834]
	O	Радиоактивационный; бетатрон, 20—30 Мэв	$1 \cdot 10^{-2}$	[871, 876]
	O	Радиоактивационный; генератор нейтронов $2 \cdot 10^8$ нейтрон/см ² ·сек	$5 \cdot 10^{-4}$	[816, 834]
	C	Радиоактивационный; бетатрон, 20—30 Мэв	$1 \cdot 10^{-2}$	[816, 834]
Cs, Rb	K, Li, Na	Пламенно-фотометрический; кислородно-водородное пламя	$2 \cdot 10^{-6}$	[814, 823]
	K, Li, Na	Пламенно-фотометрический; кислородно-ацетиленовое пламя	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$	[823]
CsJ, RbJ	Al, Cr, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn	Спектральный; сульфидно-угольный коллектор; дуга постоянного тока	$1 \cdot 10^{-6}$	[848]
	Al	Фотоколориметрический с фенооксидинафтофуксондикарбоновой кислотой	$2 \cdot 10^{-5}$	[805]
	Al	Спектральный с реакцией фторирования (фторопласт-4) в угольном электроде	$7 \cdot 10^{-5}$	[839]
	Fe, Mn, Ti, Cr	То же	$(2-4) \cdot 10^{-5}$	
	Cu, Ni	»	$1 \cdot 10^{-5}$	
	Si	»	$1 \cdot 10^{-4}$	
	Cu	Спектральный; экстракция; реакция с 1-фенил-3-метил-4-бензолпиразолоном-5; дуга переменного тока	$4 \cdot 10^{-7}$	[858]
	Mn		$1 \cdot 10^{-6}$	
	Ni, Co, Pb		$2 \cdot 10^{-6}$	
	Fe, Cd, V, Ti, Mo		$5 \cdot 10^{-6}$	
	Ca	Изотопное разбавление с масс-спектральным окончанием	$1 \cdot 10^{-5}$	[842]
	K		$1 \cdot 10^{-2}$	
	Ca	Спектральный; коллектор: диэтилдитиокарбамат кадмия, карбонат стронция, угольный порошок; дуга постоянного тока	$1 \cdot 10^{-5}$	[818]
	Cu, Fe, Ni, Co, Pb, Cr, Mn		$1 \cdot 10^{-6}$	
	Mg		$5 \cdot 10^{-5}$	

Таблица 46 (продолжение)

Анализируемый объект	Определяемая примесь	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
CsJ, RbJ	Ca	Пламенно-фотометрический; экстракция с 8-оксихинолином	$5 \cdot 10^{-5}$	[857]
	Cr	Фотометрический с дифенилкарбазидом	$1 \cdot 10^{-5}$	[844]
	Pb	Полярографический; фон — гидроксид натрия	$5 \cdot 10^{-6}$	[806]
	In, Tl	Полярографический; фон 0,5M раствор этилендиамина, 0,25M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,05M KCl	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	[807]
	Tl	Полярографический с накоплением; ртутный капельный электрод, фон — КОН	$5 \cdot 10^{-6}$	[806]
	Tl	Потенциометрическое титрование с тиацетамидом	$1 \cdot 10^{-3}$	[845]
	Tl	Люминесцентный кристаллофосфор CsJ(Tl)	$2 \cdot 10^{-6}$	[812]
	Mg	Атомно-абсорбционный; лампа с полым катодом, воздушно-пропановое пламя	$1 \cdot 10^{-5}$	[824]
	Cl	Фототурбидиметрический	$2 \cdot 10^{-4}$	[809]
	JO_3	Фотоколориметрический	$2 \cdot 10^{-4}$	[841]
	J_2	Амперометрическое титрование	$2 \cdot 10^{-4}$	[817]
	SO_4	Фототурбидиметрический	$1 \cdot 10^{-3}$	[810]
	Si	Спектральный; разбавление проб и эталонов угольным порошком (1 : 1)	$1 \cdot 10^{-3}$	[827, 868]
CsCl, RbCl	Al, Mn, Sn, Tl	Спектральный; разрядная трубка с полым катодом; сульфидно-угольный коллектор	$1 \cdot 10^{-7}$	[847]
	Bi		$1 \cdot 10^{-8}$	
	Au, In, Fe, Ga, Cu		$2 \cdot 10^{-8}$	
	Ge		$8 \cdot 10^{-7}$	
	Sb, As		$2 \cdot 10^{-6}$	
	Co, Ni, Cr		$2 \cdot 10^{-7}$	
	Pb		$4 \cdot 10^{-8}$	
	Ag		$2 \cdot 10^{-9}$	
	Zn		$4 \cdot 10^{-7}$	

Таблица 46 (продолжение)

Анализируемый объект	Определяемая примесь	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
CsCl, RbCl	Cu, Mn	Спектральный; сульфидно-угольный коллектор; дуга постоянного тока	$1 \cdot 10^{-6}$	[849]
	Al, Au, Fe, Co, Ga, Ni, Pb		$1 \cdot 10^{-5}$	
	Mg		$1 \cdot 10^{-4}$	
	Al	Люминесцентный с салицилаль- <i>o</i> -аминофенолом	$1 \cdot 10^{-6}$	[811]
			$1 \cdot 10^{-5}$	
	Cu, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, Mn	Спектральный; коллектор: диэтилдитиокарбамат кадмия, карбонат стронция, угольный порошок; дуга постоянного тока	$1 \cdot 10^{-6}$	[818]
	Ca		$1 \cdot 10^{-5}$	
	Mg		$5 \cdot 10^{-5}$	
	Ca	Люминесцентный с 8-хинолилгидразом 8-оксихинальдинового альдегида	$1 \cdot 10^{-5}$	[813]
	B	Экстракционно-фотометрический (боросалицилат, кристаллический фиолетовый)	$3 \cdot 10^{-5}$	[825]
	Cu	Люминесцентный с люмокупфероном	$1 \cdot 10^{-5}$	[829]
	Cu	Кинетическо-фотометрический (H_2O_2 , амидол, активатор — фторид)	$1 \cdot 10^{-5}$	[828]
	Cr	Кинетическо-спектрофотометрический (бромат калия, метуриц)	$1 \cdot 10^{-5}$	[816, 831]
	Fe	Кинетическо-флуоресцентный (H_2O_2 , стильбексон)	$1 \cdot 10^{-5}$	[816, 830]
	Fe	Кинетическо-фотометрический (H_2O_2 , варнаминновый голубой)	$1 \cdot 10^{-5}$	[816, 833]
CsF	Ag, Cu, Co, Cr, Fe, Bi, Mg, Mn, Pb, Ni, Sn, Sb, Si, Ti	Спектральный; угольный и фторопластовый порошки; дуга переменного тока	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	[868]
	Ca, K, Na	Пламенно-фотометрический; бутанол	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	[837]
	Ca, K, Na	То же	$1 \cdot 10^{-3}$	[851]

Таблица 46 (продолжение)

Анализируемый объект	Определяемая примесь	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
CsNO ₃ , RbNO ₃	Ag	Спектральный; разрядная трубка с полым катодом; сульфидно-угольный коллектор	2·10 ⁻⁹	[847]
	Bi		1·10 ⁻⁸	
	Au, Cu, Fe, Ga, In		2·10 ⁻⁸	
	Pb		4·10 ⁻⁸	
	Al, Mn, Sn, Tl		1·10 ⁻⁷	
	Co, Ni, Cr		2·10 ⁻⁷	
	Zn		4·10 ⁻⁷	
	Ge	Спектральный; фторирование в угольном электроде (фторопласт-4)	8·10 ⁻⁷	[839]
	Sb, As		2·10 ⁻⁶	
	Cu, Ni		1·10 ⁻⁵	
	Fe, Mn, Cr, Ti		(2—4)·10 ⁻⁵	
	Al		7·10 ⁻⁵	
	Si		1·10 ⁻⁴	
CsNO ₃	Ag, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn	Спектральный; экстракция этилацетатом диэтилдитиокарбаматов; дуга постоянного тока	1·10 ⁻⁴	[840]
	Al, Ag, Cu, Cr, Bi, Pb, Si	Спектральный, фторирование в угольном электроде (фторопласт-4); дуга переменного тока	1·10 ⁻⁴	[869]
	Fe, Mg, Mn		5·10 ⁻⁴	
	Co, Ni, Sb, Ti		2·10 ⁻³	
CsNO ₃ , RbNO ₃	Al	Люминесцентный с салицилаль-о-аминофенолом	1·10 ⁻⁶ —1·10 ⁻⁵	[841]
RbNO ₃	Ca, K, Na	Пламенно-фотометрический, бутанол	2·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻²	[837]
	Cu	Люминесцентный с люмокупфероном	1·10 ⁻⁵	[829]
	Mg	Люминесцентный с бис-салицилальэтилендиаминном	1·10 ⁻⁶ —1·10 ⁻⁷	[856]
CsH ₂ [PO ₄], RbH ₂ [PO ₄]	Cu, Mn	Спектральный; сульфидно-угольный коллектор; дуга постоянного тока	1·10 ⁻⁶	[849]
	Al, Au, Co, Ga, Fe, Ni, Pb		1·10 ⁻⁵	
	Mg		1·10 ⁻⁴	
	Ca	Изотопное разбавление, масс-спектральное окончание	1·10 ⁻⁵	[842]
	K		1·10 ⁻²	
Cs ₃ [AsO ₄], Rb ₃ [AsO ₄]	Ag, Bi, Mn	Спектральный; угольно-тиомочевинный коллектор; дуга постоянного тока	5·10 ⁻⁷	[866]
	Cu, Ga		1·10 ⁻⁶	

Таблица 46 (окончание)

Анализируемый объект	Определяемая примесь	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Cs ₃ [AsO ₄], Rb ₃ [AsO ₄]	Cd, Cr, In, Ni, Pb, Ti		5·10 ⁻⁶	
	Al, Co, Fe		1·10 ⁻⁵	
	K, Li	Пламенно-фотометрический; бутанол; воздушно-ацетиленовое пламя	1·10 ⁻⁴ —5·10 ⁻⁴	[838]
RbClO ₃ , RbJO ₃	Cu, Ni	Спектральный; фторирование в угольном электроде (фторопласт-4)	1·10 ⁻⁵	[839]
	Cr, Fe, Mn, Ti		(2—4)·10 ⁻⁵	
	Al		7·10 ⁻⁵	
	Si		1·10 ⁻⁴	
Rb ₂ CO ₃	Ca, K, Na	Пламенно-фотометрический; бутанол	2·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻²	[837]
	Ag, Al, Cu, Cr	Спектральный; фторирование в угольном электроде (фторопласт-4); дуга переменного тока	1·10 ⁻⁵	[869]
	Bi, Mg, Mn		5·10 ⁻⁵	
	Fe, Pb, Si, Sn, Ti		1·10 ⁻⁴	
	Co, Ni, Sb		8·10 ⁻⁴	
	Ca, K, Na	Пламенно-фотометрический; бутанол	2·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻²	[837]
Cs ₂ [CrO ₄]	Ca, K, Na	То же	1·10 ⁻³	[835]
Cs ₂ [WO ₄]	W	Полярографический	0,1	[820]
Rb ₂ SO ₄	Ca, K, Na	Пламенно-фотометрический; бутанол	2·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻²	[837]
CsNbO ₃ , RbNbO ₃ , CsTaO ₃ , RbTaO ₃	Ca	Пламенно-фотометрический	5·10 ⁻³	[852]
	K, Li, Na	То же	5·10 ⁻⁴	
Rb ₃ [B ₃ O ₆]	K, Na	»	1·10 ⁻⁴ —5·10 ⁻⁴	[836]

Наряду со спектральным методом в последнее время стали применять [865] люминесцентный анализ и некоторые кинетические методы [816].

Наиболее чувствительным методом определения микропримеси кислорода (до $5 \cdot 10^{-4} \%$) в металлическом цезии является нейтронно-активационный, основанный на реакции $^{16}\text{O} (n, p) ^{16}\text{N}$. Радиоактивный изотоп ^{16}N имеет период полураспада $7,31 \pm 0,04$ сек., а γ -кванты, сопровождающие его распад, обладают высокой энергией, равной 6,13; 6,91; 7,12 Мэв [834]. Так как изотопы, излучающие γ -кванты столь высокой энергии, встречаются редко, то можно регистрировать импульсы на одноканальном анализаторе.

При более высоком содержании кислорода применяют метод вакуумной дистилляции [834], позволяющий полностью удалить цезий из пробы при $180-190^{\circ}\text{C}$ и вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Остаток, содержащий примесь кислорода в виде Cs_2O , затем растворяют в воде и титруют $0,01-0,005\text{ N}$ раствором H_2SO_4 со смешанным индикатором (метиленовый синий, метиленовый красный). При навеске 1 г чувствительность метода составляет $6 \cdot 10^{-3}\%$, а коэффициент вариации 35% (содержание кислорода $2 \cdot 10^{-2}\%$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П. Зав. лаб., 13, 917 (1947).
2. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Хим. наука и пром., 1, 74 (1956).
3. Алимарин И. П., Пережогин Г. А. Talanta, 19, 109 (1967).
4. Алимарин И. П., Яковлев Ю. В. Сб. «Современные методы анализа». М., «Наука», 1965, стр. 7.
5. Аллахвердов Г. Р., Серебренникова Г. М., Степин Б. Д., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 13, 3377 (1968).
6. Аллахвердов Г. Р., Степин Б. Д. Ж. физ. химии, 45, 1872, 2116 (1971).
7. Аллахвердов Г. Р., Степин Б. Д., Сафонова В. И. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 29.
8. Амфлетт У. Неорганические иониты. М., «Мир», 1966.
9. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книппович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956.
10. Аникин А. В., Аширов А. Изв. АН ТуркмССР, № 3, 111 (1969).
11. Архипов С. М., Комиссарова П. Д., Друзь Н. А. Ж. неорган. химии, 9, 498 (1964).
12. Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М., «Наука», 1964.
13. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
14. Багбанлы И. Л., Ширай М. В. Азерб. хим. ж., № 5-6, 120 (1970); РЖХим, 1972, 5Г71.
15. Бажов А. С., Кока П. А. Вопросы прикладной геохимии, вып. 2, 167 (1971).
16. Бажов А. С., Назарев Ю. А., Коха П. А. Зав. лаб., 33, 173 (1967).
17. Белоусова А. П., Власова И. В., Зиминая Г. В., Степина С. Б., Плющев В. Е. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 394.
18. Бердоносова Д. Г., Филимонов В. Я., Лукьянов В. Б., Мелихов И. В. Радиохимия, 10, 145 (1968).
19. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Гостеолтехиздат, 1950.
20. Биктимиров Р. С., Шахматова Н. Р. Ж. неорган. химии, 9, 460 (1964).
21. Бланк А. Б., Афанасиади Л. И., Золотовицкая Э. С., Фидельман Б. М., Чепурная В. Г. Ж. аналит. химии, 25, 2291 (1970).
22. Блок Н. И. Качественный химический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
23. Боровик-Романова Т. Ф. Докл. АН СССР, 42, 221 (1944).
24. Боровик-Романова Т. Ф. Ж. аналит. химии, 20, 655 (1965).
25. Боровик-Романова Т. Ф. Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1958.
26. Боровик-Романова Т. Ф., Беляев Ю. И., Куценко Ю. И., Павленко Л. И., Савинова Е. Н., Фарафонов М. М. Спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
27. Бурксер Е. С. Укр. хим. ж., 14, 106 (1948).

28. Бурксер Е. С., Корниенко Т. Г. Укр. хим. ж., 24, 375 (1958).
29. Бурксер Е. С., Кучмент М. Л. Ж. прикл. химии, 9, 145 (1936); Mikrochemie, 18, 18 (1935).
30. Бурксер Е. С., Мильгевская В. Л., Бендерская А. С. Труды биогеохимич. лаборатории АН СССР, 2, 85 (1935).
31. Бурксер Е. С., Мильгевская В. Л., Фельдман Р. В. Z. analyt. Chem., 80, 264 (1930).
32. Бурксер Е. С., Рублев С. Г. Труды биогеохимич. лаборатории АН СССР, 2, 65 (1935).
33. Бурксер Е. С., Рублев С. Г. Укр. хим. ж., 2, 355 (1926); Mikrochemie, 5, 137 (1927).
34. Бурксер Е. С., Рутковская В. Л., Бауман А. М. Авт. свид. СССР 24393 (1931); Chem. Zbl., 103, 11, 1953 (1932).
35. Бурксер Е. С., Фельдман Р. В. Зав. лаб., 7, 166 (1938).
36. Буровина И. В., Нестеров В. П. Биофизика, 7, 233 (1962).
37. Буровина И. В., Нестеров В. П., Флейшман Д. Г. Радиохимия, 5, 272 (1963).
38. Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х. Фотометрия пламени. М., ИЛ, 1962.
39. Варфоломеев М. Б., Зиминая Г. В., Дарьина Т. Г., Плющев В. Е. Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 16, 674 (1973).
40. Вейс А. Р., Иевиньш А. Ф. Уч. зап. Латв. гос. ун-та, 22, 95 (1958).
41. Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. V. М., Изд-во АН СССР, 1960.
42. Виноградов А. П. Геохимия, № 1, 6 (1956).
43. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
44. Виноградов А. П. Труды лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР, 1, 25 (1948).
45. Власова И. В., Зиминая Г. В., Степина С. Б., Молчанова О. П., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 9, 2040 (1964).
46. Власова И. В., Степина С. Б., Соколова Н. П., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 13, 2570 (1968).
47. Власова И. В., Степина С. Б., Станчева Л. И., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 11, 1424 (1966).
48. Вознесенский С. А., Биктимиров Р. С. Ж. неорган. химии, 4, 623 (1959).
49. Вольхин В. В. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 319.
50. Вольхин В. В., Колесова С. А., Калашникова А. Ф. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 174.
51. Вольхин В. В., Колесова С. А., Кошечева Е. А. Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 3, 87 (1967).
52. Вольхин В. В., Колесова С. А., Кошечева Е. А., Затонская Т. П. Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 1, 89 (1968).
53. Вулик А. И., Лесовая А. О., Архипов С. М., Шкловская Р. М. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 312.
54. Галченко М. В. Ж. прикл. химии, 13, 1264 (1940).
55. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М., «Наука», 1965.
56. Гельман Е. М. Сб. «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов». М., Геолотехиздат, 1965, стр. 25.
57. Гемпел К. А. Рубидий и цезий. Справочник по редким металлам. М., «Мир», 1965, стр. 636.
58. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
59. Гинзбург А. И. Докл. АН СССР, 52, 337 (1946).
60. Глушкова М. А., Петушкова С. М. Ж. неорган. химии, 6, 349 (1961).

61. Горбенко-Германов Д. С., Зенкова Р. А. Ж. аналит. химии, 20, 1020 (1965).
62. Горбов В. В., Загзузина И. А. Колыма, № 1, 46 (1970).
63. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., «Химия», 1966.
64. Гринберг А. А., Яцимирский К. Б. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 211.
65. Гуляева Г. М. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 320.
66. Гурьев И. А., Заринский В. А. Труды по химии и химич. технологии (Горький), вып. 3, 524 (1961).
67. Делашей П. Новые приборы и методы в электрохимии. Теория, аппаратура, применение в аналитической и физической химии. М., ИЛ, 1957, стр. 371.
68. Дзяткевич Б. С., Добрынина Т. А. Химия перекисных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1963.
69. Друце И. Ренный. М., ИЛ, 1961.
70. Егоров Е. В., Макарова С. Б. Ионный обмен в радиохимии. М., Атомиздат, 1971.
71. Журавлев Г. И., Немцева М. Ф. Ж. аналит. химии, 19, 1449 (1964).
72. Забродин Н. И., Алексеева Н. А. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 280.
73. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965.
74. Зайдель А. Н., Калитеский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.—Л., Физматгиз, 1960.
75. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Славный В. А. Шрейдер Е. Я. Таблицы спектральных линий. М., «Наука», 1969.
76. Зайлер Х. Сб. «Хроматография в тонких слоях». М., «Мир», 1965, стр. 462.
77. Зах Б. М. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1960, стр. 71.
78. Засухин Э. Н., Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В. Сб. «Радиохимические методы определения микроэлементов». М., «Наука», 1965, стр. 168.
79. Зворыкин А. Я., Веткина Л. С. Ж. неорган. химии, 6, 2574 (1961).
80. Зелюкова Ю. В., Мешкова С. Б., Полуэктов Н. С. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 387.
81. Зелюкова Ю. В., Никонова М. Н. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 444.
82. Зиминая Г. В., Варфоломеев М. Б., Плющев В. Е. Там же, стр. 95.
83. Зиминая Г. В., Калоев Н. И., Степина С. Б., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 13, 291 (1968).
84. Зиминая Г. В., Молчанова О. П., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 15, 2808 (1970); Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 13, 1545 (1950).
85. Зиминая Г. В., Молчанова О. П., Степина С. Б., Плющев В. Е. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 199.
86. Зиминая Г. В., Плющев В. Е., Степина С. Б. Докл. АН СССР, 163, 887 (1965).
87. Зиминая Г. В., Степина С. Б., Молчанова О. П., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 11, 859 (1966).
88. Зиминая Г. В., Степина С. Б., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 11, 1107 (1966); 12, 1349 (1967); 13, 3116 (1968).
89. Зиминая Г. В., Степина С. Б., Плющев В. Е. Ж. прикл. химии, 42, 740 (1969); Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 10, 132 (1967).
90. Зиминая Г. В., Чугалева Т. Д., Молчанова О. П., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 15, 3132 (1970).

91. *Иванов В. К., Стромберг А. Г.* Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 458.
92. *Иванов В. К., Стромберг А. Г., Каплин А. А.* Ж. аналит. химии, 25, 584 (1970).
93. *Иванов Д. Н.* Почвоведение, № 2, 32 (1954).
94. *Иванов Н. П.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 10. М., изд. ИРЕА, 1965, стр. 5.
95. *Иванова Л. М.* Радиохимия, 9, 622 (1967).
96. *Иванова Л. М., Шведов В. П.* Радиохимия, 5, 185 (1963).
97. *Иевиньш А. Ф., Гудринице Э. Ю.* Ж. аналит. химии, 9, 270 (1954).
98. *Иевиньш А. Ф., Гудринице Э. Ю.* Изв. АН ЛатвССР, № 8, 121 (1954).
99. *Иевиньш А. Ф., Озол Я. К., Гудринице Э. Ю.* Изв. АН ЛатвССР, № 7, 135 (1955).
100. *Иевиньш А. Ф., Пейнберг М. Я.* Изв. АН ЛатвССР, № 5, 85 (1959).
101. *Ижак И. Г.* Зав. лаб., 29, 1060 (1963).
102. *Казанцев А. А.* Ж. общей химии, 8, 1230 (1938).
103. *Какач Б.* Сб. «Хроматография на бумаге». М., ИЛ, 1962, стр. 666.
104. *Каратаева И. М., Малокова Б. А.* Зав. лаб., 35, 1072 (1969).
105. *Карнаузов А. С.* Ж. общей химии, 26, 1027 (1956).
106. *Кешелав В. Г., Степина С. Б., Зимица Г. В., Плющев В. Е.* Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 103; Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 3, 79 (1969).
107. *Кешелав В. Г., Степина С. Б., Плющев В. Е.* Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 3, 54 (1971).
108. *Киражосян А. К., Малахова Ю. Н., Бутырева Н. С.* Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 447.
109. *Киргинцев А. Н., Калинина Н. И., Вулих А. И., Короткевич Б. И.* Ж. неорганической химии, 10, 1225 (1965).
110. *Киргинцев А. Н., Якоби Н. Я.* Ж. неорганической химии, 16, 3170 (1971).
111. *Ковалева К. Н., Бурксер Е. С.* Докл. АН СССР, 5, 33 (1940).
112. *Ковба Л. М., Трунов В. К.* Рентгеновский анализ. М., Изд-во МГУ, 1969, стр. 114.
113. *Козан Б. И., Названова В. А., Солодов Н. А.* Рубидий и цезий. М., «Наука», 1971.
114. *Козлов А. С.* Сб. «Методы анализа редких и цветных металлов». М., Изд-во МГУ, 1956, стр. 71.
115. *Козлов А. С.* Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1960, стр. 79.
116. *Козлов А. С., Мижидийн Ю. В.* Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 300.
117. *Колосова Г. М., Сенявин М. М.* Ж. физ. химии, 38, 2819, 3002 (1964).
118. *Кольтгоф И. М., Сендел Е. Б.* Количественный анализ. М., Госхимиздат, 1948.
119. *Кольтгоф И., Фурман Н.* Потенциометрическое титрование. Л., Госхимиздат, 1935.
120. *Комарь Н. П.* Основы качественного химического анализа. Харьков, Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1955.
121. *Коренман И. М.* Аналитическая химия калия. М., «Наука», 1964.
122. *Коренман И. М.* Аналитическая химия малых концентраций. М., «Химия», 1967.
123. *Коренман И. М.* Аналитическая химия таллия. М., Изд-во АН СССР, 1960.
124. *Коренман И. М.* Микрорентгенофлуоресценция. М., Госхимиздат, 1955.
125. *Коренман И. М.* Уч. зап. Горьковского гос. ун-та, 17, 105 (1951).
126. *Коренман И. М., Ганичев П. А., Мелехонина И. И.* Труды по химии и химич. технологии (Горький), вып. 1, 85 (1959).
127. *Коренман И. М., Шаталина Г. А.* Ж. аналит. химии, 13, 299 (1958).
128. *Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Вишневская Т. Н., Братанов Б. И.* Ж. неорганической химии, 3, 1189 (1958).

129. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Глазунова З. И. Сб. «Применение меченых атомов в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 29.
130. Коренман И. М., Ягнятинская Г. Я. Ж. прикл. химии, 10, 1496 (1937).
131. Косицын А. В. Ж. неорган. химии, 7, 58 (1962).
132. Коуржим В., Лаврухина А. К. Ж. аналит. химии, 15, 272 (1960).
133. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М., «Химия», 1965.
134. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярнографический анализ. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 186.
135. Кузнецов В. И. Зав. лаб., 14, 545 (1948).
136. Кузнецов В. И. Зав. лаб., 7, 1326 (1938); Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 6 (9), 249 (1955).
137. Кузнецов И. А., Кустова Л. В., Горшков В. И., Панченков Г. М. Вестн. МГУ. Серия хим., № 2, 10 (1963).
138. Кузнецова Г. П., Степин Б. Д. Ж. неорган. химии, 10, 472 (1965).
139. Кузнецова Е. М., Крестова Н. А., Панченков Г. М. Ж. физ. химии, 41, 583, 1041 (1967).
140. Кульберг Л. М. Синтезы органических реактивов. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
141. Кульберг Л. М., Альтерзон Р. С., Вельтман Р. П. Капельный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
142. Кустас В. Л., Чуцueva Р. С., Юделевич И. Г. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 9 (15). М., изд. ИРЕА, 1967, стр. 15.
143. Кустас В. Л., Шенета Н. Г., Юделевич И. Г. Там же, стр. 20, 26.
144. Лаврухина А. К. Зав. лаб. 23, 296 (1957).
145. Лебедев В. И. Ж. аналит. химии, 14, 283 (1959); 16, 272 (1961).
146. Лебедев В. И., Вайнштейн Э. Е. Ж. аналит. химии, 16, 124 (1961).
147. Левина Н. Д., Пантелева Л. И. Зав. лаб., 23, 285 (1957).
148. Лепешкова Л. И., Степина С. Б., Плющев В. Е. Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 7, 875 (1964).
149. Лесовая А. О., Казьминская В. А., Жердиенко Л. П., Вулик А. И., Пахомов Д. А. Техническая и экономическая информация. Промышленность химических реактивов, вып. 1 (7), 25 (1965).
150. Леушкина Г. В., Лобанов Е. М., Дутов А. Т., Матвеева Н. П. Атомная энергия, 26, 384 (1969).
151. Либхафски Х. А., Пфейфер Г. Г., Уинслоу Э. Г., Земани П. Д. Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей. М., Металлургиздат, 1964.
152. Линдтрон М. Т., Толмачев Ю. Н. Докл. АН СССР, 3, 321 (1936).
153. Лопатин Б. А. Кондуктометрия. Новосибирск, «Наука», 1964.
154. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.
155. Макаров Л. Л., Власов Ю. Т., Конунец Р. Ж. физ. химии, 37, 2763 (1963).
156. Макаров Л. Л., Попов Г. С. Докл. АН СССР, 129, 854 (1959).
157. Максимычева З. Т., Масленцова Т. А., Сулейманова Ф. Н. Зав. лаб., 27, 667 (1961); РЖХим, 1962, 1Д50.
158. Межараун Г. П., Иевиньш А. Ф. Уч. зап. Латвийского гос. ун-та, 3, 49 (1956).
159. Мелентьев Г. Б. Докл. АН СССР, 141, 950 (1961).
160. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 46.
161. Мешкова С. Б., Зелюкова Ю. В., Полуэктов Н. С. Ж. аналит. химии, 21, 405 (1966); Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 272; Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 387.
162. Мешкова С. Б., Полуэктов Н. С. Ж. прикл. спектроскопии, 5, 413 (1966).

163. Миллер Ю. М., Попонова Р. В., Устинов В. И. Труды ИРЕА, вып. 27, 103 (1965).
164. Миллер Ю. М., Чупахин М. С., Зотов Н. П. Ж. аналит. химии, 23, 1765 (1968).
165. Мироненко А. П., Куликова Л. Н., Алексеева И. И., Степина С. Б., Плющев В. Е., Покровская Л. И. Ж. неорганической химии, 18, 1243 (1973).
166. Мироненко А. П., Степина С. Б., Плющев В. Е., Зотова Л. А. Ж. неорганической химии, 13, 2838 (1968); Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 14, 1615 (1971).
167. Михеев Н. Б., Румер И. А., Илющенко О. Н. Радиохимия, 13, 745 (1971).
168. Молчанова О. П., Зиминая Г. В., Степина С. Б., Плющев В. Е. Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 15, 1282 (1972).
169. Морачевский Ю. В. Сб. «Соликамские карналлиты». М.—Л., ОНТИ НКТП, 1935, стр. 13.
170. Морачевский Ю. В., Поленова Т. Б. Сб. «Анализ минерального сырья». Л., Госхимиздат, 1936, стр. 408.
171. Мурасэ Т., Какихана Х. J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., 87, 721 (1966); РЖХим, 1967, 10Г56.
172. Мушко О. Л., Фабрикова Е. А. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политех. ин-та, 1969, стр. 425.
173. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Краткое руководство по качественному и количественному анализу руд и минералов в полевых условиях. Томск, Изд-во Томского гос. ун-та, 1943.
174. Нестеренко М. Н., Самойлов П. П., Опаловский А. А. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политех. ин-та, 1969, стр. 453.
175. Никитина Е. А. Гетерополисоединения. М., Госхимиздат, 1962.
176. Никитина Е. А., Коган А. Г. Ж. общей химии, 11, 877 (1941).
177. Никитина Е. А., Соколова О. Н. Ж. общей химии, 24, 1123 (1954).
178. Нойес А., Брей В. Качественный анализ редких элементов. М., ОНТИ, 1936.
179. Номоконова Н. А. Физический сборник Львовского гос. ун-та, № 4, 364 (1958).
180. Обозненко Ю. В., Шугам Е. А., Факеев А. А. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политех. ин-та, 1969, стр. 38.
181. Орленко А. Ф., Фесенко Н. Г. Ж. прикл. химии, 9, 2116 (1936).
182. Орлов Н. А. ЖРФХО, 35, 91 (1930).
183. Паничев Н. А., Туркин Ю. И. Ж. прикл. спектроскопии, 12, 213 (1970).
184. Песцов Г. А., Широкова М. Д., Манова Т. Г., Михеева И. П. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 12. М., изд. ИРЕА, 1966, стр. 25.
185. Перельман Ф. М. Рубидий и цезий. М., Изд-во АН СССР, 1960.
186. Перельман Ф. М., Звoryкин А. Н., Якубовская Т. Н. Ж. неорганической химии, 3, 1374 (1958).
187. Перрин А. Органические аналитические реактивы. М., «Мир», 1967.
188. Петров Е. С. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1960, стр. 43.
189. Петров К. И., Фомичев В. В., Кочергина Л. Л., Зиминая Г. В., Плющев В. Е. Ж. неорганической химии, 18, 996 (1973).
190. Пехташев И. С., Вознесенский С. А. Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2, 827 (1959).
191. Плаксин И. Н., Беляков М. А., Старчик Л. П. Труды 1-го Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1964, стр. 133.
192. Плетнева И. И. Сб. «Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ», вып. 9. М., изд. ИРЕА, 1967, стр. 85.
193. Плотников Р. И., Пшеничный Г. А. Флуоресцентный рентгено-радиометрический анализ. М., Атомиздат, 1973.

194. *Плющев В. Е.* Сб. «Основы металлургии», т. III. М., Металлургиздат, 1963, стр. 381.
195. *Плющев В. Е.* Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 9.
196. *Плющев В. Е.* Ж. неорган. химии, 7, 1377 (1962).
197. *Плющев В. Е.* Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 302.
198. *Плющев В. Е., Коршунов Б. Г.* Ж. аналит. химии, 10, 119 (1955).
199. *Плющев В. Е., Краузолдт Н. П., Амосов В. М., Сливеко Т. А.* Ж. неорган. химии, 18, 200 (1973).
200. *Плющев В. Е., Кузнецова Г. П.* Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, вып. 6, 1 (1956).
201. *Плющев В. Е., Маркина И. Б., Шкловер Л. П.* Докл. АН СССР, 108, 645 (1956).
202. *Плющев В. Е., Покровская Л. И., Силицын Н. М., Меркин Э. Н.* Жидкостная экстракция рубидия и цезия. М., изд. ЦИИИЦветмет, 1969.
203. *Плющев В. Е., Самусева Р. Г., Полетаев И. Ф.* Ж. неорган. химии, 7, 860 (1962).
204. *Плющев В. Е., Силицын Н. М.* Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 405.
205. *Плющев В. Е., Степин Б. Д.* Авт. свид. СССР 132627 (1960); Бюлл. изобр., № 20 (1960).
206. *Плющев В. Е., Степин Б. Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М., «Химия», 1970.
207. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Власова И. В.* Докл. АН СССР, 180, 126 (1968).
208. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Власова И. В., Василенко И. Н.* Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 1, 106 (1966).
209. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Зими́на Г. В.* Авт. свид. СССР 164585 (1964); Бюлл. изобр., № 16 (1964).
210. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Зими́на Г. В.* Сб. «Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов». М.—Л., «Наука», 1965, стр. 223.
211. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Зими́на Г. В., Жилияков В. Г.* Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 4, 112 (1964).
212. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Зими́на Г. В., Молчанова О. П., Яшков Д. А.* Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 1, 65 (1970).
213. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Зими́на Г. В., Степин Б. Д., Покровская Л. И.* Труды ИРЕА, вып. 31, 341 (1969).
214. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Лепешкова Л. И.* Докл. АН СССР, 148, 601 (1963).
215. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Покровская Л. И.* Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 12, 1627 (1969).
216. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Покровская Л. И., Шехтмейстер Л. А.* Ж. неорган. химии, 14, 2857 (1969).
217. *Плющев В. Е., Степина С. Б., Степин Б. Д., Лепешкова Л. И.* Докл. АН СССР, 143, 1364 (1962).
218. *Плющев В. Е., Тулинова В. Б., Кузнецова Г. П., Коровин С. С., Шипетина Н. С.* Ж. неорган. химии, 2, 2654 (1957).
219. *Плющев В. Е., Шахно И. В.* Усп. химии, 26, 944 (1957).
220. *Плющев В. Е., Шахно И. В.* Хим. наука и пром., 1, 534 (1956).
221. *Плющев В. Е., Шахно И. В., Комиссарова Л. Н., Надеждина Г. В.* Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, вып. 7, 43 (1958); Научные доклады высшей школы. Химия и химич. технология, № 2, 279 (1958).
222. *Полевая Н. И., Миркина С. Л.* Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 1, 123 (1955).
223. *Полужетов Н. С.* Каллий, № 10, 44 (1933); Mikrochemie, 14, 266 (1933).
224. *Полужетов Н. С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967.

225. *Полуэкттов Н. С., Мешкова С. Б.* «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 440.
226. *Полуэкттов Н. С., Мищенко В. Т.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 37.
227. *Померанцева А. В., Арташевич В. В., Зимаков И. Е., Спицын В. И.* Ж. аналит. химии, 26, 43, 473 (1971).
228. *Померанцева А. В., Зимаков И. Е.* Ж. аналит. химии, 28, 464 (1973).
229. *Померанцева А. В., Зимаков И. Е., Спицын В. И.* Изв. АН СССР. Серия хим., 1970, 3.
230. *Пономарев А. И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.
231. *Прудников Е. Д.* Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 430; Ж. прикл. спектроскопии, 14, 145 (1971); Ж. аналит. химии, 20, 1248 (1965); 21, 1015 (1966).
232. *Прудников Е. Д., Шапкина Ю. С., Семов М. П.* Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 14, 196 (1971).
233. *Пришибил Р.* Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
234. *Ратнер А. П., Макаров Л. Л.* Радиохимия, 4, 13 (1962).
235. *Родионова Г. С., Алексеева В. В., Старостин В. В.* Ж. неорганической химии, 15, 176 (1970).
236. *Рудановский А. А.* Радиоактивные изотопы в горном деле и обогащении полезных ископаемых. М., Атомиздат, 1965.
237. *Русанов А. К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., «Недра», 1971.
238. *Русанов А. К., Ильясова Н. В.* Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М., Госгеолтехиздат, 1958.
239. *Русанов Г. Г.* Ж. аналит. химии, 18, 154 (1963).
240. *Рыс И. Г., Кулиш Н. Ф.* Химическая технология. Республиканский межведомственный научно-технический сборник, вып. 1, 40 (1965); РЖХим, 1966, 20Г146.
241. *Рыс И. Г., Нулус Э. Л.* Ж. аналит. химии, 12, 64 (1957).
242. *Савельева Л. В., Степина С. Б., Плющев В. Е.* Ж. неорганической химии, 17, 1485 (1972).
243. *Савельева Л. В., Чернова О. П., Степина С. Б., Плющев В. Е.* Ж. неорганической химии, 16, 2575 (1971).
244. *Самусева Р. Г., Егорова Р. С., Плющев В. Е.* Ж. неорганической химии, 7, 1666 (1962).
245. *Самусева Р. Г., Плющев В. Е.* Ж. неорганической химии, 6, 2139 (1961); 9, 2179, 2433, 2436 (1964); 10, 1270 (1965).
246. *Самусева Р. Г., Плющев В. Е., Егорова Р. С.* Ж. неорганической химии, 7, 1415 (1962).
247. *Самусева Р. Г., Плющев В. Е., Полетаев И. Ф.* Ж. неорганической химии, 8, 167 (1963).
248. *Самусева Р. Г., Полетаев И. Ф., Плющев В. Е.* Ж. неорганической химии, 7, 1146 (1962).
249. *Сафонов В. В., Сафонова В. И., Абрамова Е. А., Лебедева Н. Е., Коршунов Б. Г., Степин Б. Д.* Ж. неорганической химии, 17, 1172 (1972).
250. *Сафонов В. В., Серебrenникова Г. М., Цыганова О. С., Степин Б. Д., Коршунов Б. Г.* Ж. неорганической химии, 16, 2818 (1971).
251. *Сафонов В. В., Факеев А. А., Абрамова Е. А., Аллахвердов Г. Р., Белик Р. И., Николаева Н. И., Коршунов Б. Г., Степин Б. Д.* Ж. неорганической химии, 17, 2040 (1972).
252. *Сафонова В. И., Кузнецова Г. П., Степин Б. Д.* Ж. неорганической химии, 10, 2351 (1965); 11, 436 (1966).
253. *Сафонова В. И., Лебедева Н. Е., Степин Б. Д., Шварц М. М.* Тезисы докладов на III Всесоюзном совещании по редким щелочным элементам. М., «Наука», 1968, стр. 63.
254. *Сафонова В. И., Сафонов В. В., Абрамова Е. А., Коршунов Б. Г., Степин Б. Д.* Ж. неорганической химии, 17, 1472 (1972).

255. Сафонова В. И., Сафонов В. В., Раева Г. Н., Абрамова Е. А., Коршунов Б. Г., Степин Б. Д. Ж. неорганической химии, 16, 1854 (1971).
256. Сейфер Г. Б. Ж. неорганической химии, 7, 1242 (1962).
257. Сендел Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. М., «Мир», 1964.
258. Сенявин М. М. Сб. «Ионный обмен и его применение». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 127.
259. Серебренникова Г. М., Плющев В. Е., Сазикова Л. А., Степин Б. Д. Ж. аналитической химии, 23, 1227 (1968).
260. Серебренникова Г. М., Сазикова Л. А., Плющев В. Е., Степин Б. Д. Там же, стр. 446.
261. Серебренникова Г. М., Сазикова Л. А., Степин Б. Д. Ж. неорганической химии, 12, 1355 (1967).
262. Серебренникова Г. М., Степин Б. Д., Плющев В. Е., Школьников Л. М., Британ И. М. Ж. неорганической химии, 13, 2565 (1968).
263. Серебренникова Г. М., Степин Б. Д., Плющев В. Е., Шувикова Н. П. Ж. неорганической химии, 12, 1412 (1967).
264. Серебренникова Г. М., Степин Б. Д., Сазикова Л. А., Плющев В. Е. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехнического университета, 1969, стр. 193.
265. Сиборг Г., Перлман И., Холлендер Дж. Таблица изотопов. М., ИЛ, 1956.
266. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., «Химия», 1971.
267. Слепнев Ю. С., Бойко Т. Ф. Сб. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 1. Геохимия редких элементов. М., «Наука», 1964, стр. 51.
268. Слепнев Ю. С., Бойко Т. Ф. Сб. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 2. Минералогия редких элементов. М., «Наука», 1964, стр. 69.
269. Смажтин Л. А., Меркулов А. В. Зав. лаб., 36, 1484 (1970).
270. Смольянинов Н. А. Практическое руководство по минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1955.
271. Солодов Н. А., Слепнев Ю. С., Бойко Т. Ф. Сб. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 1. Геохимия редких элементов. М., «Наука», 1964, стр. 74.
272. Солодов Н. А., Слепнев Ю. С., Бойко Т. Ф. Сб. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 2. Минералогия редких элементов. М., «Наука», 1964, стр. 71.
273. Сонгина О. А. Редкие металлы. М., «Металлургия», 1964.
274. Спектральный анализ чистых веществ. Под ред. Х. И. Зильберштейна. Л., «Химия», 1971.
275. Спицын В. И., Мееров М. А. Ж. общей химии, 22, 901, 905, 1071, 2079 (1952).
276. Спицын В. И., Михеев Н. Б. Атомная энергия, 3, 255 (1957).
277. Спицын В. И., Шостак В. И. Ж. общей химии, 19, 1801 (1949); 22, 1063 (1952).
278. Справочник химика, т. I. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
279. Справочник химика, т. IV. М.—Л., «Химия», 1965.
280. Ставров О. Д. Геология месторождений редких элементов, вып. 21. М., Госгеолтехиздат, 1963.
281. Степанов И. С. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов, вып. 46. Рубидий и цезий. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- 281а. Степин Б. Д., Серебренникова Г. М., Аллахвердов Г. Р., Факеев А. А., Сафонова В. И. Труды ИРЕА, вып. 36, 139 (1974).
282. Степин Б. Д. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехнического университета, 1969, стр. 369.
283. Степин Б. Д., Аллахвердов Г. Р., Серебренникова Г. М., Плющев В. Е. Там же, стр. 80.
284. Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. З., Курдюмов Г. М.,

Оглоблина И. П. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., «Химия», 1969.

285. Степин Б. Д., Плющев В. Е. Авт. свид. СССР 140051 (1961); Бюлл. изобр., № 15 (1961).
286. Степин Б. Д., Плющев В. Е. Ж. аналит. химии, 15, 556 (1960).
287. Степин Б. Д., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 6, 462 (1961).
288. Степин Б. Д., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 6, 2187 (1961); 7, 394 (1962).
289. Степин Б. Д., Плющев В. Е. Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 4, 569 (1961).
290. Степин Б. Д., Плющев В. Е. Сб. «Разделение близких по свойствам редких металлов». М., Металлургиздат, 1962, стр. 206.
291. Степин Б. Д., Плющев В. Е. Труды ИРЕА, вып. 26, 212 (1964).
292. Степин Б. Д., Плющев В. Е., Селиванова Н. М., Серебренникова Г. М. Ж. физ. химии, 42, 1271 (1968).
293. Степин Б. Д., Плющев В. Е., Степина С. Б., Лепешкова Л. И. Труды ИРЕА, вып. 26, 141 (1964).
294. Степин Б. Д., Плющев В. Е., Факеев А. А. Усп. химии, 34, 1881, (1965).
295. Степин Б. Д., Сафонова В. И., Факеев А. А., Кулюкин В. Н. Авт. свид. СССР 176272 (1965); Бюлл. изобр., № 22 (1965).
296. Степин Б. Д., Тихонова Е. А., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 6, 890 (1961).
297. Степина С. Б., Власова И. В., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 13, 545 (1968).
298. Степина С. Б., Власова И. В., Плющев В. Е., Станчева Л. И. Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 9, 687 (1966).
299. Степина С. Б., Власова И. В., Соколова Н. П., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 13, 2865 (1968).
300. Степина С. Б., Власова И. В., Станчева Л. И., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 11, 420 (1966).
301. Степина С. Б., Зиминая Г. В., Молчанова О. П., Плющев В. Е. Изв. высших учебных заведений. Химия и химич. технология, 8, 712 (1965).
302. Степина С. Б., Зиминая Г. В., Плющев В. Е. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 59.
303. Степина С. Б., Лепешкова Л. И., Плющев В. Е. Авт. свид. СССР 148388 (1961); Бюлл. изобр., № 13 (1962).
304. Степина С. Б., Плющев В. Е., Лепешкова Л. И. Ж. неорган. химии, 8, 487 (1963).
305. Степина С. Б., Степин Б. Д., Лепешкова Л. И., Плющев В. Е. Авт. свид. СССР 138927 (1961); Бюлл. изобр., № 12 (1961).
306. Талипов Ш. Т., Круковская Е. Л. Труды Среднеазиатского гос. ун-та, Химия, 84, 3 (1958).
307. Тамм Н. С., Новоселова А. В. Ж. неорган. химии, 2, 1428 (1957).
308. Тананаев И. В. Ж. аналит. химии, 3, 276 (1948).
309. Тананаев И. В. Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 1421 (1957).
310. Тананаев И. В., Глушкова М. А. Ж. неорган. химии, 2, 281, 586, 594, 2475 (1957).
311. Тананаев И. В., Дарчиашвили Т. В. Ж. неорган. химии, 5, 80 (1960).
312. Тананаев И. В., Джапаридзе Е. С. Изв. АН СССР, серия хим., № 2, 539 (1938).
313. Тананаев И. В., Левина М. И. Сб. «Химия редких элементов», вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 28.
314. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б. Ж. неорган. химии, 1, 53, 64, 2017 (1956).
315. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б. Ж. неорган. химии, 2, 600 (1957).
316. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Глушкова М. А. Там же, стр. 268.
317. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я., Кузнецов В. Г., Корольков А. П. Химия ферроцианидов. М., «Наука», 1971.
318. Тананаев И. В., Шевченко Г. В. Ж. неорган. химии, 10, 414 (1965).
319. Тананаев Н. А. Капельный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1954.

320. Тананаев Н. А. Весовой анализ. Свердловск — Москва, ГОНТИ, 1938.
321. Тананаев Н. А., Канжания А. Г., Дарбинян М. В. Ж. прикл. химии, 6, 980 (1933).
322. Титов В. И., Цветков Н. А., Рысев А. П. Органические реактивы для определения неорганических ионов. Ассортимент реактивов на калий, рубидий и цезий. М., изд. НИИТЭХИМ, 1967.
323. Ульянова Т. М., Павлюченко М. М. Вестник АН БССР, серия хим., № 2, 10 (1967).
324. Фабрикова Е. А. Ж. аналит. химии, 15, 427 (1960); 16, 22 (1961).
325. Фабрикова Е. А. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 43.
326. Фабрикова Е. А. Труды Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, вып. 6, 118 (1961).
327. Файгель Ф. Капельный анализ. М., ОНТИ, 1937.
328. Факеев А. А., Аллахвердов Г. Р., Белик Р. И., Иванова З. В., Титова С. А., Степин Б. Д. Ж. неорган. химии, 18, 530 (1973).
329. Факеев А. А., Степин Б. Д. Ж. неорган. химии, 12, 809, 1102 (1967).
330. Факеев А. А., Степин Б. Д., Кулюкин В. Н. Ж. неорган. химии, 11, 1469 (1966).
331. Федорова О. Н., Серебрянникова Г. М., Степин Б. Д. Ж. неорган. химии, 16, 2808 (1971).
332. Фельдман Р. В. Ж. прикл. химии, 11, 1017 (1938).
333. Ферсман А. Е. Геохимия, т. IV. М.—Л., Госхимиздат, 1939.
334. Фиалков Я. А. Усп. химии, 15, 485 (1946).
335. Фиалков Я. А. Межгалоидные соединения. Киев, Изд-во АН УССР, 1958.
336. Физические методы анализа следов элементов. М., «Мир», 1967.
337. Филянд М. А., Семенова Е. И. Свойства редких элементов. М., «Металлургия», 1964.
338. Фомичев В. В., Петров К. И., Зимица Г. В., Плющев В. Е. Ж. неорган. химии, 18, 421 (1973).
339. Химия и технология редких и рассеянных элементов, т. I и II. Под ред. К. А. Вольшакова. М., «Высшая школа», т. 1, 1965; т. 2, 1969.
340. Хрипин Л. А. Ж. неорган. химии, 5, 180 (1960).
341. Цфасман С. Б. Электронные полярографы. М., Металлургиздат, 1960.
342. Черкесов А. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 11, 137 (1960).
343. Черкесов А. И. Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, 42, 85 (1955).
344. Чулахин М. С., Крючкова О. И., Рамендик Г. И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М., Атомиздат, 1972.
345. Шапиро М. Я. Зав. лаб., 7, 790 (1938).
346. Шапкина Ю. С., Прудников Е. Д. Вестник ЛГУ, серия геология и география, № 4, 142 (1969); Ж. аналит. химии, 25, 250 (1970).
347. Шахно И. В., Плющев В. Е. Хим. наука и пром., 4, 685 (1959).
348. Шахно И. В., Плющев В. Е., Авжисева Е. М. Ж. неорган. химии, 10, 552 (1965).
349. Шахно И. В., Плющев В. Е., Авжисева Е. М. Там же, стр. 1237.
350. Шахно И. В., Плющев В. Е., Титунина Е. М., Самусева Р. Г. Ж. неорган. химии, 8, 1466 (1963).
351. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., «Химия», 1970.
352. Шведов В. П., Иванова Л. М., Жариков В. И. Радиохимия, 5, 182 (1963).
353. Шведов В. П., Ничеговский Г. Ф. Радиохимия, 6, 107 (1964).
354. Шевчук В. Г. Ж. неорган. химии, 7, 2463 (1962); 8, 1964 (1963).
355. Шевчук В. Г., Кость Л. Л. Ж. неорган. химии, 9, 432 (1964).
356. Шейнцис О. Г. Ж. прикл. химии, 11, 1012 (1938).
357. Шейнцис О. Г. Ж. прикл. химии, 13, 1098 (1940).
358. Шейнцис О. Г. Зав. лаб., 4, 1047 (1935); 8, 1198 (1939).
359. Шейнцис О. Г. Зав. лаб., 9, 162 (1940).

360. Шейнцис О. Г. Зав. лаб., 10, 151 (1941).
361. Шека И. А., Шека З. А. Докл. АН СССР, 69, 197 (1949).
362. Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М., «Мир», 1971.
363. Шеянова Ф. Р., Сидорова К. Н. Уч. зап. Горьковского гос. ун-та, 32, 97 (1958).
364. Шкловская Р. М., Вулих А. И., Киргинцев А. Н. Сб. «Редкие щелочные элементы». Пермь, изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, стр. 363.
365. Шульга Е. А., Вольхин В. В. Там же, стр. 381.
366. Щеглова В. Д., Степина С. Б., Плющев В. Е. Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 6, 45 (1971).
367. Щеглова В. Д., Степина С. Б., Плющев В. Е., Бергер А. С. Изв. СО АН СССР, серия хим. н., вып. 4, 123 (1972).
368. Щиголов Н. Д. Бюлл. Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, № 8, 104 (1967).
369. Шукарев С. А., Якимов М. А., Мишин В. Я. Ж. неорганической химии, 3, 1661 (1958).
370. Эристави Д. И., Джинчерадзе Г. Г. Ж. аналит. химии, 22, 157 (1967).
371. Юделевич М. Г., Кустас В. Л., Полева Г. В., Сердюк М. Г. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 1-2, 68 (1970).
372. Юделевич И. Г., Кустас В. Л., Шепета Н. Т., Мамонтова Л. И. Ж. аналит. химии, 21, 542 (1966).
373. Яночкина З. А., Васильев В. Н. Геохимический сборник, № 4, 176 (1969).
374. Янсон Э. Ю., Иевиньш А. Ф. Усп. химии, 28, 980 (1959).
375. Янсон Э. Ю., Иевиньш А. Ф. Уч. зап. Рижского политехн. ин-та, 6, 57 (1962).
376. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
377. Яценко М. Л., Овчинникова Г. В., Афанасьева Л. И. Труды 5-й сессии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 296.
378. Adams J. I., Benedetti-Pichler A. A., Bryant J. T. Mikrochemie, 26, 29 (1939); C. A., 33, 3288 (1939).
379. Adler I., Rose H. J. Trace analysis physical Methods. N. Y., Interscience, 1965; Сб. «Физические методы анализа следов элементов». Под ред. И. П. Алимарина. М., «Мир», 1967, стр. 202.
380. Ahrens L. H. Amer. J. Sci., 249, 451 (1951); Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». М., ИЛ, 1952, стр. 51.
381. Akaza I. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 585 (1966).
382. Alberti G. J. Chromatogr., 31, 177 (1967).
383. Alberti G., Grassini G. J. Chromatogr., 4, 423 (1960).
384. Allard J. G., Krulfeld M. Mat. Res. Bull., 2, 419 (1967).
385. Allen O. D. J. prakt. Chem., 88, 83 (1863).
386. Allen W. J. F. Analyt. Chim. Acta, 59, 111 (1972).
387. Alten F., Weiland B., Knippenberg E. Z. anal. Chem., 96, 91 (1934).
388. Amin A. M. Chemist-Analyst, 43, 4 (1954).
389. Archibald E. H. J. Chem. Soc., 85, 778 (1904).
390. Asch W. Z. anorg. Chem. 28, 281 (1901).
391. Ato S., Wada I. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 4, 263, 281 (1926); C. A. 20, 2801 (1926).
392. Auger V., Karantassis T. Compt. rend., 180, 1845 (1925).
393. Austerweil G. V. Z. anal. Chem., 150, 395 (1956).
394. Axelrod J. M., Adler I. Analyt. Chem., 29, 1280 (1957).
395. Babbie N. T., Wagner W. Talanta, 12, 105 (1965); РЖХим, 1965, 19Г59.
396. Ball W. C. J. Chem. Soc., 95, 2126 (1909).
397. Ball W. C., Abram A. A. J. Chem. Soc., 103, 2110, 2131 (1913).
398. Ballard S. S., Combes L. S., Mc Carthy K. A. J. Optical Soc. Amer., 43, 975 (1953).

399. *Barker T. V. J. Chem. Soc.*, 89, 1120 (1906); 93, 16 (1908); *Z. Krist.*, 43, 534 (1907).
400. *Barnes D., Zuman P. Analyst*, 93, 589 (1968).
401. *Barrett C. S. Acta Cryst.*, 9, 671 (1956).
402. *Bauman A. Arch. hig. rada*, 18, 456 (1966).
403. *Bauman A. Talanta*, 15, 185 (1968); РЖХим, 1968, 19Г86.
404. *Bauman R. P. Absorption Spectroscopy*. N. Y., Wiley, 1962.
405. *Bayer E. Ber.*, 55, 2121 (1922).
406. *Bayer E. Monatsh.*, 41, 233, 239 (1920).
407. *Behrens H. Z. anal. Chem.*, 30, 137 (1891).
408. *Behrens H., Kley P. D. Mikrochemische Analyse*, Teil 1, 4 Auflage. Leipzig, 1921; Микрохимический анализ. Л., НХТИ, 1928.
409. *Beintema J. Z. Krist.*, 97, 302 (1937).
410. *Bender P. J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1771 (1945); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1956, стр. 40.
411. *Bender P., Bunde P. J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 2273 (1950); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1956, стр. 43.
412. *Benrath A. Z. anorg. allgem. Chem.*, 195, 247 (1931); 208, 169 (1932); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 194, 201.
413. *Benrath A., Thönnessen C. Z. anorg. allgem. Chem.*, 203, 405 (1932); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 198.
414. *Bercik J., Tölguessy J. Potenciometria*. Bratislava, Slov. Vydavat. Techn. Literat., 1964.
415. *Berkhout H. W. Chem. Weekbl.*, 48, 909 (1952); *Z. anal. Chem.*, 140, 61 (1953).
416. *Berzelius J. J. Pogg. Ann.*, 1, 169 (1824).
417. *Bevillard P. Bull. Soc. chim. France*, (5), 19, 1053 (1952).
418. *Boguslawska K., Cyganski A. Z. anal. Chem.*, 257, 132 (1971).
419. *Boguslawska K., Cyganski A. Z. anal. Chem.*, 261, 392 (1972).
420. *Bois E., Jean M. Analyt. Chem.*, 26, 727 (1954).
421. *Borgioli N., Jacozzilli R. Chimica (Milan)*, 3, 359 (1948); *C. A.* 43, 4178 (1949).
422. *Boyd G. E. Analyt. Chem.*, 21, 335 (1949).
423. *Brigham C. P. Amer. Chem. J.*, 14, 164 (1892).
424. *Broadbank R., Dhabanandana S., Harding R. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 311 (1961).
425. *Brooksbank W. A., Leddicotte G. W. J. Phys. Chem.*, 57, 819 (1953).
426. *Browne C. I., Craig R. P., Davidson N. J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1946 (1951).
427. *Browning P. E. Amer. J. Sci.*, [4], 12, 301 (1901); *Z. anorg. Chem* 29, 140 (1902).
428. *Browning P. E., Spencer S. P. Amer. J. Sci.*, [4], 42, 281 (1916).
429. *Brukl A. Mikrochemie*, 56, 181 (1930).
430. *Buchanan J. Y. Trans. Edinburg. Soc.*, 49, 66, 215 (1914).
431. *Bunsen R. Lieb. Ann.*, 122, 348 (1862).
432. *Bunsen R. Lieb. Ann.*, 125, 368 (1863).
433. *Burney G. A., Westrum E. F. J. Phys. Chem.*, 65, 349 (1961).
434. *Cabell M. J., Smales A. A. Analyst*, 82, 390 (1957).
435. *Caley E. R., Deebl W. H. Analyt. Chem.*, 33, 309 (1961). Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 197.
436. *Calvo C., Simons E. L. J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1202 (1952).
437. *Calzolari F. Gazz. chim. ital.*, 42, 85 (1912).
438. *Cammann K. Messtechnik*, 80, 272 (1970).
439. *Campbell W. J., Spano E. F., Green Th. E. Analyt. Chem.*, 38, 987 (1966).
440. *Carbonel L. Compt. rend.*, 258, 2074 (1964).
441. *Carbonel L., Rollet A. Compt. rend.* 256, 2178 (1963).
442. *Carleson G. Acta chim. Scand.*, 8, 1673 (1954).
443. *Cassaretto F. P., Mc Lafferty J. J., Moor C. E. Analyt. chem. acta*, 32, 376 (1965); РЖХим, 1965, 18Г10.

444. *Cavallaro F.* Gazz. chim. Ital., **71**, 63 (1941).
445. *Chamot E. M.*, *Bedient H. A.* Mikrochemie, **6**, 13 (1928); C. A., **22**, 3602 (1928).
446. *Chamot E. M.*, *Mason C. W.* Handbook of chemical microscopy, vol. 11. N. Y., 1931.
447. *Chappell B. W.*, *Compston W.*, *Arriens P. A.*, *Vernon M. J.* Geochim. et Cosmochim. Acta, **33**, 1002 (1969).
448. *Cheng K. L.* Trace analysis Physical Methods. N. Y., Interscience, 1965; Сб. «Физические методы анализа следов элементов». М., «Мир», 1967, стр. 122.
449. *Christensen H.* Talanta, **13**, 1203 (1966).
450. *Ciogolea Gh.*, *Morait Gh.*, *Teodorescu N.* Farmacia, **8**, 105 (1960).
451. *Clarke F. W.* Amer. J. Sci., [3], **37**, 356 (1886).
452. *Classen A.* Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. 1. Braunschweig, Verlag von Friedrich Vieweg, 1901.
453. *Cluley H. I.* Analyst, **80**, 354 (1955).
454. *Clusius K.*, *Stttern H. Z.* angew. Phys., **6**, 194 (1954).
455. *Coetsee C. J.*, *Basson A. J.* Analyt. Chim. Acta, **56**, 321 (1971); **57**, 478 (1971).
456. *Cohen-Adad R.*, *Vouillon J. C.* Compt. rend., **257**, 2287 (1963).
457. *Collins A. G.* Analyt. Chem., **35**, 1258 (1963).
458. *Cooper S. S.* Analyt. Chem., **29**, 446 (1957); Chemist-Analyst, **46**, 62 (1957).
459. *Corey R. B.*, *Jackson M. L.* Analyt. Chem., **25**, 624 (1953).
460. *Cossa A.* Atti Lincei. Mem., **2**, 121 (1877).
461. *Cotton R. H.* Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., **17**, 734 (1945).
462. *Covello M.*, *Clampa G. J.* Chromatogr., **20**, 201 (1965).
463. *Cox B.*, *Sharpe A. J.* Chem. Soc., 1953, 1783.
464. *Crespi M.*, *Moles E.* An Soc. Espan. fis. quim., **20**, 555 (1922).
465. *Cyganski A.* Chem. Analit. (Polska), **9**, 103 (1964).
466. *Cyganski A.* Ibid., p. 749.
467. *Cyganski A.* Chem. Analit. (Polska), **12**, 607 (1967).
468. *Cyganski A.* Ibid., p. 765; РЖХИМ, 1968, 8Г73.
469. *Cyganski A.* Chem. Analit. (Polska), **12**, 1103 (1967); РЖХИМ, 1968, 11Г58.
470. *Daugherty K. E.*, *Goheen M. W.*, *Robinson R. J.*, *Mueller J. I.* Analyt. Chem., **36**, 2372 (1964).
471. *Davies H.*, *Davies W. J.* Chem. Soc., **107**, 1678 (1915); **123**, 2976 (1923).
472. *Dean J. A.* Flame Photometry. N. Y., McGraw-Hill, 1960.
473. *Dean K. C.*, *Niechols I. L.*, *Clemmons B. H. J.* of Metals, **18**, 1198 (1969).
474. *Delepine M.* Ann. Chim., [12], **7**, 401 (1952); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1956, стр. 48.
475. *Deniges G.* Ann. chim. anal., **22**, 103 (1917).
476. *Dermer O. C.*, *Dermer V. H. J.* Amer. Chem. Soc., **61**, 3302 (1939).
477. *Deshpande V. T.*, *Sirdeschmukh D. B.* Acta Cryst., **14**, 353 (1961).
478. *Diaz de Rada F.* An. Soc. Espan. fis. quim., **24**, 442 (1926); **27**, 390 (1929).
479. *Diaz de Rada F.*, *Bergmejo A. G.* An. Soc. Espan. fis. quim., **27**, 701 (1929).
480. *Diaz de Rada F.*, *Gaspar y Arnal T.* An. Soc. Espan. fis. quim., **24**, 150 (1926); C. A., **20**, 2297 (1926).
481. *Doelter C.* Handbuch der Mineralchemie, Bd. 2, Abt. 2. Dresden — Leipzig, 1917.
482. *Donaldson J. D.*, *Tricker M. I.*, *Dale B. W. J.* Chem. Soc. Dalton Trans., N 8-9, 893 (1972).
483. *Buruleanu N.*, *Duca A.* Revista de Chimie, N 7, 430 (1956).
484. *Dupuis Th.* Compt. rend., **237**, 256 (1953); Chem. Zbl., **127**, 1982 (1956).
485. *Dutt N. J.* Indian Chem. Soc., **22**, 71 (1945).
486. *Duval C.* Analyt. Chim. Acta, **1**, 341 (1947).
487. *Duval C.* Inorganic Thermogravimetric Analysis (2nd and rev. ed.). Amsterdam, Elsevier, 1963.
488. *Duval C.* Traite de micro-analyse minerale, t. 1. Qualitative et quantitative. Paris, 1954; Chem. analyt., **34**, 209 (1952); Mikrochim. acta, 1953, 200.

489. *Dvorak J., Rezac Z.* Chem. listy, 53, (6), 588 (1959).
490. *Dworkin A. S., Bredig M. A. J.* Phys. Chem., 64, 269 (1960).
491. *Eisenberg W. V., Keenan G. L. J.* Assoc. Offic. Agr. Chem., 27, 177 (1944); C. A., 38, 2583, 6237 (1944).
492. *Elwell W. T., Gidley J. A. F.* Atomic-absorption spectrophotometry. Oxford, Petgamon Press, 1961.
493. *Emi K., Toei K., Baba J., Inoue T. J.* Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., 79, 598 (1958); РЖХим, 1959, 19083.
494. *Emich F.* Monatsch, 39, 775 (1918).
495. *Ephraim F., Herschfinkel H. Z.* anorg. Chem., 65, 237 (1910).
496. *Erdmann H.* Arch. Pharm., 232, 16 (1894).
497. *Evans G. H., Strain H. H.* Analyt. Chem., 28, 1560 (1956).
498. *Faber R., Dirkse T.* Analyt. Chem., 25, 808 (1953).
499. *Farly K. R., Peterson H. E.* Report invest. N6 820, Dept. of the Interior. Bureau of Mines, 1966.
500. *Farquhar M. C., Hill J. A.* Analyt. Chem., 34, 222 (1962).
501. *Feit W., Kubierschky K.* Chem. Ztg., 26, 338 (1892).
502. *Ferrari A., Cavalca L.* Gazz. chim. Ital., 81, 982 (1951).
503. *Ferrari A., Cavalca L., Nardelli M.* Ibid., p. 960, 964; С. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 145, 148.
504. *Flaschka H. Z.* anal. Chem., 136, 99 (1952).
505. *Flaschka H., Amin A. M., Holasek A. Z.* anal. Chem., 138, 241 (1953).
506. *Flaschka H., Holasek A., Amin A. M.* Ibid., p. 131.
507. *Folsom T. R., Sreekumaran C., Weitz W. E., Tennant D. A.* Appl. Spectroscopy, 22, 109 (1968).
508. *Forcrand R.* Compt. rend., 149, 97, 719 (1909).
509. *Forcrand R.* Compt. rend., 152, 1211 (1911).
510. *Formanek J.* Lieb. Ann., 257, 102 (1890); Z. anal. Chem., 39, 409 (1900).
511. *Fouarge J., Duychaerts G.* Analyt. Chim. Acta, 14, 527 (1956); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 375.
512. *Fredholm H. Z.* anal. Chem., 104, 400 (1936).
513. *Frediani H. A., Gamble L.* Mikrochemie, 26, 25 (1939).
514. *Frediani H. A., Gamble L.* Mikrochim. acta, 29, 22 (1941).
515. *Freise F. Z.* prakt. Geol., 45, 94 (1937).
516. *Fresenius L., Frommes M. Z.* anal. Chem., 86, 182 (1931).
517. *Fresenius W., Yander G.* Handbuch der analytischen Chemie. Berlin, Verlag von Julius Springer, Bd. 1a, 1944; Bd. 9, 1956.
518. *Freundler P., Menager Y.* Compt. rend., 182, 1158 (1926); C. A., 20, 2472 (1926).
519. *Gaiffet J., Albert P.* Compt. rend., 247, 1861 (1958).
520. *Gaspar y Arnal T.* An. Soc. Espan. fis. quim., 24, 99, 153 (1926); C. A., 20, 2129 (1926); Ann. chim. anal., Chim. appl., 14, 342 (1932); Chim. analyt., 41, 152 (1959); РЖХим, 1959, 60463.
521. *Gaspar y Arnal T.* An. Soc. Espan. fis. quim., 26, 184 (1928); C. A., 23, 52 (1929); Z. anal. Chem., 79, 210 (1930).
522. *Gaspar y Arnal T.* An. Soc. Espan. fis. quim., 26, 437 (1928).
523. *Gaspar y Arnal T.* An. Soc. Espan. fis. quim., 30, 398 (1932).
524. *Gaspar y Arnal T., Vega-Bragado J.* Chim. e Ind., 75, 917 (1956); Chim. analyt., 38, 343 (1956).
525. *Gangadharam E. V.* Radio chimia acta, 11, 90 (1969).
526. *Geilmann W.* Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Leipzig, 1934.
527. *Geilmann W., Gänssle A.* Glastechn. Ber., 27, 80 (1954); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 339.
528. *Geilmann W., Gebauhr W. Z.* anal. Chem., 139, 161 (1953); РЖХим, 1954, 40007.
529. *Geilmann W., Gebauhr W. Z.* anal. Chem., 142, 241 (1954).
530. *Gilbert P. T.* Analyt. Chem., 34, 1025 (1962).
531. *Gillis J., Hoste J.* Analyt. Chim. Acta, 1, 326 (1947); Z. anal. Chem., 130, 250 (1950).

532. *Gloss G. H.* Chemist-Analyst, **42**, 50 (1953).
533. *Gloss G. H., P Olson B.* Chemist-Analyst, **4**, 70 (1954).
534. *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, 8 Aufl. Syst., N 24, Rubidium; Syst. N 25, Caesium. Berlin, 1937—1938.
535. *Godeffroy R.* Ber., **7**, 375 (1874); Z. anal. Chem., **13**, 170 (1874).
536. *Godeffroy R.* Ber., **8**, 9 (1875).
537. *Godeffroy R.* Ber., **9**, 1337, 1363 (1876).
538. *Goheen M. W., Robinson R. I.* Analyt. Chim. Acta, **30**, 460 (1964); РЖХим, 1964, 22Г4.
539. *Gomis V., Garcia-Blanco S.* An. Soc. Espan. fis. quim., **47A**, 95 (1951); C. A., **45**, 7843 (1951).
540. *Gooch F. A., Blake G. R.* Amer. J. Sci., [4], **44**, 381 (1917).
541. *Gordon S., Campbell C.* Analyt. Chem., **27**, 1102 (1955); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 44.
542. *Goreng B., Kosta L.* Z. anal. Chem., **206**, 321 (1964).
543. *Govindaraju K., Mevelle G., Chouard C.* Chem. Geol., **8**, 131 (1971).
544. *Gravestien H.* Mikrochemie Emich Festschr., **1930**, 135.
545. *Gross D.* Nature, **180**, 596 (1957).
546. *Guinn V. P., Lukens H. R.* Trace analysis Physical Methods. N. Y., Interscience, 1965; Сб. «Физические методы анализа следов элементов». М., «Мир», 1967, стр. 241.
547. *Guitier H.* Compt. rend., **224**, 1159 (1947); Bull. Soc. chim. France, **1947**, 1046.
548. *Gurney J. J., Erlank A. J.* Analyt. Chem., **38**, 1836 (1966).
549. *Hahn-Weinheimer P., Ackermann H.* Z. anal. Chem., **194**, 81 (1963).
550. *Haller W. A., Filby R. H.* Nuclear Appl., **6**, 365 (1969).
551. *Hara T.* Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **37**, 112 (1959); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 149.
552. *Hara T.* Ibid., p. 120; Там же, стр. 156.
553. *Hara T.* Ibid., p. 126; Там же, стр. 161.
554. *Hara T.* Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **37**, 132 (1959). Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 166.
555. *Hara T.* Ibid., p. 139; Там же, стр. 171.
556. *Harris J. F. J.* Biol. Chem., **136**, 619 (1940).
557. *Havir J.* Coll. Czech. Chem. Commun., **24**, 1954 (1959).
558. *Havir J.* Coll. Czech. Chem. Commun., **25**, 695 (1960); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 199.
559. *Havir J.* Coll. Czech. Chem. Commun., **26**, 1775 (1961); РЖХим, 1962, 5Д45.
560. *Heil W.* Brit. Pat. 705719 (1954); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 362.
561. *Heinonen J., Häsänen E.* Radiochem. Radioanal. Letters, **4**, 181 (1970).
562. *Hejtmanek M., Hozmanova E.* Mikrochim. acta, **1966**, 97.
563. *Herrmann R., Alkemade C. T.* Chemical Analysis by Flame Photometry. 2nd ed N. Y., Interscience, 1963.
564. *Hess F. L., Fahey J. J.* Amer. Mineral., **17**, 175 (1932).
565. *Hinrichsen W., Sachsels E.* Z. phys. Chem., **50**, 93 (1905).
566. *Horstman E. L.* Analyt. Chem., **28**, 1417 (1956).
567. *Horstman E. L.* Geochim. et Cosmochim. Acta, **12**, 1 (1957); Сб. «Геохимия редких элементов». М., ИЛ, 1959, стр. 9.
568. *Huey F., Hargis L. G.* Analyt. Chem., **39**, 125 (1967).
569. *Huyse A. C.* Z. anal. Chem., **39**, 9 (1900).
570. *Illingworth J. W., Santos J. A.* Nature, **134**, 971 (1934).
571. *Ingamells C. O.* Talanta, **9**, 781 (1962).
572. *Insen K. I.* Analyt. Chem., **34**, 1740 (1962).
573. *Ishibashi M.* Sbornik mezinard. polarograf. sjerdu. Praze, ist. Congr. Pt. 1, 117 (1951).
574. *Ishibashi M., Hara T.* Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **37**, 167 (1959); РЖХим, 1960, 51648.
575. *Ishibashi M., Hara T.* Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **37**, 172 (1959); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 183.

576. *Ishibashi M., Hara T.* Ibid., p. 185; Там же, стр. 189.
577. *Ishibashi M., Kagi K. J.* Chem. Soc. Japan, 59, 954 (1938); C. A., 41, 3012 (1947).
578. *Ishibashi M., Yamamoto T., Hara T.* Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 37, 145 (1959); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 137.
579. *Ishibashi M., Yamamoto T., Hara T.* Ibid., p. 159; Там же, стр. 176.
580. *Jäger E., Baethge H.* Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 44, 405 (1964).
581. *Janauer G. E., Johnston R. C.* Analyt. Chem., 38, 787 (1966).
582. *Jander G., Busch F. Z.* anorg. allgem. Chem., 187, 165 (1930).
583. *Jander G., Busch F. Z.* anorg. allgem. Chem., 194, 38 (1930).
584. *Jander G., Faber H. Z.* anorg. allgem. Chem., 179, 321 (1929).
585. *Kaylor C. E., Walden G. E., Smith D. F. J.* Phys. Chem., 64, 276 (1960).
586. *Keefer C. E.* Wastes Engng, 31, 24 (1960); РЖХим, 1960, 89006.
587. *Keggin J. F.* Proc. Roy. Soc., 144, 75 (1934).
588. *Kennard T. G., Rambo A. I.* Amer. Mineral., 18, 454 (1933); Amer. J. Sci., 28, 102 (1934).
589. *Keynolds F. M. J.* Soc. Chem. Ind., 67, 341 (1948).
590. *Kielland J. J.* Amer. Chem. Soc., 59, 1675 (1937); Ber., 71, 220 (1938); C. A., 32, 2865 (1938).
591. *Kingsley W. K., Wolf G. E., Wolfram W. E.* Analyt. Chem., 29, 939 (1957).
592. *Kirchhoff G., Bunsen R.* Pogg. Ann., 113, 337 (1861); Phil. Mag., [4], 22, 498 (1861).
593. *Kirsten W. J., Berggren A., Nilsson K.* Analyt. Chem., 30, 237 (1958).
594. *Klement U., Schwab G. M. Z.* Krist., 114, 170 (1960).
595. *Koenig E. W.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 314 (1935).
596. *Köhler M. Z.* anal. Chem., 138, 9 (1953); 139, 153 (1953).
597. *Konecny C., Sistkova N.* Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 1938 (1967).
598. *Kourim V., Krtil J., Konecny C.* Chem. listy, 52, 262 (1958); Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 1474 (1959); РЖХим, 1958, 77180; 1960, 8832.
599. *Kremer I. Z.* Physik, 199, 94 (1967).
600. *Krochta W. G., Mellon M. G.* Analyt. Chem., 29, 1181 (1957).
601. *Krtil J., Bezdek M.* Talanta, 15, 1423 (1968).
602. *Krtil J., Chavko M. J.* Chromatogr., 27, 460 (1967).
603. *Kruh R., Fuwa K., Mc Ever T. J.* Amer. Chem. Soc., 78, 4256 (1956); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 60.
604. *Kukla J.* Zecz. nauk Wyzsza szkola ped. Katowicach, N 7, 303 (1967); РЖХим, 1969, 9B136.
605. *Kumar S., Sinha B. C.* Trans. Indian Ceram. Soc., 23, 215 (1964).
606. *Kyrs M., Kadlecova L. J.* Radionalyt. Chem., 1, 103 (1964).
607. *Kyrs M., Selucky P.* Analyt. Chim. Acta, 38, 460 (1967).
608. *Laib R. D.* Advances in X-ray Analysis, 8, 443 (1965).
609. *Lambert J. P. F., Simpson R. E.* Assoc. Offic. Analyt. Chem., 51 (5) 999 (1968).
610. *Lebeau P.* Compt. rend., 137, 1255 (1903).
611. *Leddicotte G. W.,* Modern Trends in Activat. Anal. Nat. Bur. Stand., N 312 (1), 76 (1969).
612. *Leemann H., Grandmougin E.* Ber., 41, 1296 (1908); Chem. Zbl., 79, 1 2094 (1908).
613. *Lefevre A. M., Lefevre J. F., Raggenbass A. J.* Inorg. Nucl. Chem., 12, 297 (1960); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 212.
614. *Lehmann F.* Analytische Chemie, Bd. 3. Leipzig, 1957.
615. *Lesbats A.* Ann. Chim. (Paris), 3, 293 (1968).
616. *Lesigang M.* Mikrochim. acta (Wien), 1964, 34.
617. *Lesigang-Buchtela M., Buchtela K.* Mikrochim. acta (Wien), 1967, 380, 1164.
618. *Lesigang M., Hecht F.* Mikrochim. acta (Wien), 1964, 508.
619. *Lewis P. R.* Analyst, 80, 768 (1955).
620. *Lieberman K. W., Meltzer H. L.* Anal. Letters, 4, 547 (1971).
621. *Lutz O. Z.* anal. Chem., 59, 145 (1920).

622. *Macallum A. B.* J. of Physiol., 32, 95 (1905); Ergebnisse d. Physiol., 7, 600 (1908). Arch. Neerland. Physiol., 7, 304 (1922); C. A., 17, 781 (1923).
623. *Mackenzie J. E., Marshall H. J.* Chem. Soc., 93, 1738 (1908).
624. *Magee R. J., Headridge J. B.* Analyst, 82, 95 (1957); РЖХим, 1957, 54653.
625. *Malatesta L.* Gazz. chim. Ital., 77, 147 (1947); C. A., 41, 7299 (1947).
626. *Martinez F. B., Bori M. G.* Chemist-Analyst, 49, 69 (1960); РЖХим, 1961, 7Д65.
627. *Martini A.* Mikrochemie, 7, 231 (1929); Pub. inst. investig. microquim., Argentina, 3, 75 (1939).
628. *Martini A.* Mikrochemie, 23, 159 (1937); Pub. inst. investig. microquim., Argentina, 4, 63 (1942); C. A., 36, 1264 (1942).
629. *Martini A., Rizza L. S.* Pub. inst. investig. microquim., Argentina, 6, 71 (1942); C. A., 40, 7036 (1946).
630. *Mascherpa G., Potier J., Potier A.* Compt. rend., 249, 123 (1959).
631. *Mason B.* Principles of Geochemistry. N. Y., 1952.
632. *Mavrodineanu R., Boiteux H.* Flame Spectroscopy. New York—London—Sydney, J. Wiley Inc., 1965.
633. *Mc Donald D. K. C., White G. K., Woods S. B.* Proc. Roy. Soc., A235, 358 (1956).
634. *Mc Gee W. W., Winefordner J.* Analyt. Chim. Acta, 37, 429 (1967).
635. *Medlin J. H., Suhr N. H., Bodkin J. B.* Chem. Geol., 6, 143 (1970).
636. *Mehra M. C., O'Brien P.* Radiochem. Radioanal. Letters, 10, 209 (1972).
637. *Meier D., Treadwell W. D.* Helv. chim. acta, 34, 805 (1951); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1956, стр. 80.
638. *Meisters M., Moore C. E., Cassaretto F. P.* Analyt. Chim. Acta, 44, 287 (1969); РЖХим, 1969, 17Г18.
639. *Mellon M. G.* Trace Analysis. N. Y., John Wiley Inc., 1957; Сб. «Анализ следов элементов». М., ИЛ, 1961, стр. 181.
640. *Mellor J. W.* A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. II. London—New York—Toronto, Langmans, Green, 1922.
641. *Meloch C. C., Clark P. V. J.* Amer. Chem. Soc., 52, 907 (1930).
642. *Merbach A., Gonella J.* Chimia, 23, 34 (1969).
643. *Michaelis H., Willis J. P., Erlank A. J., Ahrens L. H.* Earth Planet. Sci. Letters, 5, 383 (1969).
644. *Micheeva L. M., El-Garhy M., Abdulla S. A. Z.* phys. Chem., 228, 246 (1965).
645. *Mihai Fr., Roch B., Moraru A.* Bull. stiint. si tehn. Inst., politechn. Timisoara, 12, 441 (1967); РЖХим, 1968, 18Г56.
646. *Miller C. C., Magel R. J. J.* Chem. Soc., 1951, 3183.
- 646a. *Mills A. A.* Canad. J. Chem., 42, 73 (1964).
647. *Miolati A. J.* prakt. Chem., 77, 419 (1908).
648. *Mitteldorf A. J.* Trace analysis Physical Methods. N. Y., Interscience, 1965.
649. *Modreanu F., Fisel S., Carpov A.* Nature, 181, 1618 (1958).
650. *Montemartini C., Mattucci G.* Gazz. chim. Ital., 33, 189 (1903).
651. *Montgomery H. A. C.* Analyst, 85, 687 (1960); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 195.
652. *Moore C. E., Cassaretto F. R., Posvic H., Mc Lafferty J. J.* Analyt. Chim. Acta, 35, 1 (1966).
653. *Moore C. E., Meyer Th. S., Hudson I. W.* Talanta, 13, 171 (1966); РЖХим, 1966, 15Г18.
654. *Morrison G. H., Skogerboe R. K.* Trace analysis physical Methods. N. Y., Interscience, 1965.
655. *Moser L., Maxymowicz W.* Ber., 60, 646 (1927).
656. *Moser L., Ritschel E.* Ber. Wien. Akad., 134, 11b, 13 (1925).
657. *Moser L., Ritschel E.* Monatsch., 46, 9 (1925).
658. *Moser L., Ritschel E.* Z. anal. Chem., 70, 184 (1927).
659. *Mukherji A. K., Sant B. R.* Mikrochim. acta, 1959, 370.

660. *Murman E.* Österr. Chim. Ztg., 26, 140 (1923); 28, 42 (1925).
661. *Muthmann W.* Ber., 26, 1019, 1425 (1893).
662. *Noddack I., Noddack W.* Z. angew. Chem., 44, 215 (1931).
663. *O'Leary W. J., Papish J.* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6, 107 (1934).
664. *Osterheld A. K., Markowitz M. M.* J. Phys. Chem., 60, 863 (1956).
665. *Palous R., Pavelka V., Mara M.* Naturwiss., 45, 627 (1958); РЖХим, 1959, 45508; Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 3910 (1959); РЖХим, 1961, 1Д60.
666. *Parmentier F.* Compt. rend., 94, 213 (1882).
667. *Pascal P.* Nouveau traité de chimie minerale, t. III. Paris, Pascal P., 1957.
668. *Patterson A. M.* J. Amer. Chem. Soc., 28, 1734 (1906).
669. *Pavlopoulos Th., Strehlow H.* Z. phys. Chem., 202, 474 (1954); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1959, стр. 167.
670. *Pecar M.* Mikrochim. acta, 1960, 567.
671. *Pierce T. B., Peck P. F.* Chem. and Ind., N 29, 1202 (1963).
672. *Piper D. Z., Goles G. G.* Analyt. Chim. Acta, 47, 560 (1969).
673. *Post J., Mehrtens H.* Ber., 8, 1549 (1875).
674. *Potier J., Potier A., Colin J.* Compt. rend., 248, 812 (1959).
675. *Potier J., Potier A., Mascherpa G.* Bull. Soc. chim. France, 1960, 1172.
676. *Prodinger W.* Organische Fällungsmittel in der quantitative Analyse, Bd. 37. Stuttgart, Verlag Ferdinand Enke, 1954, S. 8.
677. *Pungor E.* Flame photometry theory. Budapest, Acad. Kiado, 1967.
678. *Pungor E., Hegedüs A., Konkoly Thege I., Zapp E.* Mikrochim. acta, N 7-8, 1247 (1956); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 363.
679. *Pungor E., Szepesvary E., Havas J.* Analyt. Letters, 1, 213 (1968).
680. *Pungor E., Zapp E.* Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar, 7, 185 (1955).
681. *Qureschi M., Mathur K. N., Israili A. H.* Talanta, 16, 503 (1969).
682. *Raber H., Likussar W.* Microchim. acta (Wien), N 1, 92 (1972).
683. *Raff P., Brotz W.* Z. anal. Chem., 133, 241 (1951).
684. *Rauch A.* Z. anal. Chem., 98, 385 (1934).
685. *Reed R. D., Witchrow J. R.* J. Amer. Chem. Soc., 50, 1515, 2985 (1928); 51, 1062, 3238 (1929); 52, 2666 (1930); C. A., 22, 2899 (1928); 23, 791, 2390 (1929); 24, 567, 4237 (1930).
686. *Reichard C.* Z. anal. Chem., 140, 188 (1953).
687. *Reisman A. J.* Amer. Chem. Soc., 80, 3558 (1958); Analyt. Chem., 32, 1566 (1960).
688. *Reisman A., Holtzberg F. J.* Phys. Chem., 64, 748 (1960).
689. *Remsen I., Saunders C. E.* Amer. Chem. J., 14, 152 (1892).
690. *Richter M., Cyganski A.* Chem. Analyt. (Polska), 15, 445 (1970); РЖХим, 1971, 3Г69.
691. *Richter M., Cyganski A.* Chem. Analyt. (Polska), 16, 637 (1971); РЖХим, 1971, 22Г95.
692. *Riedler K., Schreiber L.* Chem. Techn., 11, 593 (1959); РЖХим, 1960, 51645.
693. *Rimshaw S. J.* Pat. USA N 2925323 (1960); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 102.
694. *Robin P. J.* Pharm. Chim., [8], 18, 384 (1933).
695. *Robinson R. J., Putman G. L.* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 211 (1936).
696. *Roboz J.* Trace analysis physical Methods. N. Y., Interscience, 1965.
697. *Rosenheim A., Frank P.* Ber., 38, 814 (1905).
698. *Rosenhiem A., Traube A.* Z. anorg. allgem. Chem., 91, 75 (1915).
699. *Rosenthaler L.* Der Nachweis organischer Verbindungen. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1923; Mikrochemie, 2, 29 (1924).
700. *Rossi L., Fernandez J. L.* Anales Farm. y Bioquim. (Buenos-Aires), 14, 103 (1943); C. A., 39, 1370 (1945).
701. *Roth H.* Mikrochemie, 21, 227 (1937).
702. *Roth E., Cornu A., Albert Ph.* Z. anal. Chem., 218, 24 (1966).
703. *Rubeska I.* Z. anal. Chem., 186, 300 (1962).
704. *Rubeska I., Moldan B.* Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 1731 (1965).
705. *Rüddorff W., Zannier H.* Angew. Chem., 64, 613 (1952).

706. Rüdorff W., Zannier H. Z. anal. Chem., 137, 1 (1952).
707. Rüdorff W., Zannier H. Z. anal. Chem., 140, 241 (1953); Angew. Chem., 66, 638 (1954).
708. Salop A., Pollack E., Bederson B. Phys. Rev., 124, 1431 (1961).
709. Santos J. A. Proc. Roy. Soc., A150, 309 (1935).
710. Sarkar P. B., Goswanni H. C. Sci. and Culture, 1, 210 (1935).
711. Sato S. J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., 72, 182 (1951); C. A., 46, 3452 (1952).
712. Sato S. Ibid., p. 249; Ibid., p. 3452.
713. Sato S. Ibid., p. 420; Ibid., p. 1919.
714. Sato S., Ujino Z. Ibid., p. 450, 492; Ibid., p. 3452, 8569.
715. Scheer M. D., Fine G. J. Chem. Phys., 36, 1647 (1962).
716. Scheringa K. Chem. Weekbl., 30, 598 (1933); C. A., 28, 4333 (1934).
717. Schöber G., Gutmann V. Mikrochim. acta, N 3, 319 (1958); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1963, стр. 205.
718. Schoeller W. R., Powell A. R. The Analysis of Mineral and Ores of the rare elements. London, Ch. Griffin, 1955, p. 48.
719. Schreinemakers F., Fillipo H., Meijeringh D. Chem. Weekbl., 3, 157 (1906); 5, 811 (1908).
720. Scott A. D., Hunziker H. H., Reed M. C. Chemist.-Analyst, 48, 4 (1959); ПЖХИМ, 1960, 46977.
721. Seidell A. Solubilities of Inorganic and Metal organic Compound, vol. 1 (3 nd ed.). N. Y., D. van Nostrand Company, 1940.
722. Sen B. Analyt. Chim. Acta, 19, 320 (1958).
723. Sharples S. P. Amer. J. Sci., [2], 47, 178 (1869); Amer. Chemist., 3, 453 (1873).
724. Sherma J., Strain H. H. Analyt. Chem., 34, 76 (1962).
725. Shipman W. H., Mueller D. Analyt. Chem., 38, 1253 (1966).
726. Shozo S. J. Chem. Soc. Japah., Pure chem. Sect., 72, 182, 420 (1951); C. A., 1952, 1919, 3452.
727. Simon A., Waldmann K. Naturwiss., 44, 33 (1957).
728. Siska E., Pungor E. Z. anal. Chem., 257, 7 (1971).
729. Slater L. M. Nuclear sci engineering, 17, 576 (1963).
730. Smales A. A. Laborat. Pract., 16, 701 (1967).
731. Smales A. A., Salmon L. Analyst, 80, 37 (1955); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1956, стр. 110.
732. Smales A. A., Webster R. K. Analyt. Chim. Acta, 18, 582 (1958); Geochim. et Cosmochim. Acta, 11, 139 (1957).
733. Smith G. F. J. Amer. Chem. Soc., 47, 762 (1925); C. A., 19, 1548 (1925).
734. Smith G. F., Ross J. F. J. Amer. Chem. Soc., 47, 774 (1925); C. A., 19, 1548 (1926).
735. Smith H. W., Colby M. I. Z. Krist., 103, 90 (1940).
736. Smith J. L. Amer. J. Sci., 15, 234 (1853); 16, 56 (1853); J. prakt. Chem., 59, 159 (1853); Z. anal. Chem., 11, 85 (1872); 26, 355, 373 (1887).
737. Smith W. T., Long S. H. J. Amer. Chem. Soc., 70, 354 (1948); Сб. «Пы-бидий». М., ИЛ, 1959, стр. 139.
738. Smulek W., Siekirski S. J. Chromatogr., 19, 580 (1965).
739. Snyder W., Robinson R. J. Analyt. Chem., 31, 474 (1959).
740. Sommer G. Z. anal. Chem., 151, 336 (1956).
741. Sousa A. Talanta, 8, 686 (1961); Mikrochim. acta, N 4-5, 729 (1961).
742. Spier H. Biochem. Z., 322, 467 (1952).
743. Sporek K. F., Williams A. F. Analyst, 80, 347 (1955).
744. Steel A. E. Nature, 173, 315 (1954).
745. Steinnes E. J. Radioanal. Chem., 10, 65 (1972).
746. Sterlinski S., Dybczynski R. Nukleonika, 11, 533 (1966).
747. Strecker W., Orozco-Diac F. Z. anal. Chem., 67, 327 (1925—1926).
748. Stolba F. Dingl. Polytech. J., 197, 336 (1870); 198, 225 (1870).
749. Stortenbecker W. Bull. Soc. chim. France, [4], 3, 481 (1908); Recueil trav. chim. Pays.-Bas, 66, 240 (1907).
750. Strecker W., Diaz F. O. Z. anal. Chem., 67, 321 (1925).

751. Suetuna A. Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 102 (1954).
752. Suschnig E. Ber. Wien Akad., **130**, 11b, 399 (1921); Monatsh, **42**, 399 (1921).
753. Sutter E., Platman S. R., Tieve R. R. Clinical Chem., **16**, 602 (1970).
754. Szebelledy L. Z. anal. Chem., **107**, 114 (1936).
755. Tables of Reagents for Inorganic Analysis. Leipzig, 1938.
756. Taylor J. K., Maienthal E. J., Marinenko G. Trace analysis physical Methods. N. Y., Interscience, 1965.
757. Thomas G. Ann. Chim., [12], **6**, 367 (1951); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1956, стр. 10.
758. Thomas G., Setton R. Compt. rend., **241**, 56 (1955).
759. Thomas J. D. R. J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1477 (1962).
760. Tomlinson R. H., Das-Gupta A. K. Canad. J. Chem., **31**, 909 (1953); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 9.
761. Tomura K., Higuch H., Takahash H., Onuma N., Hamaguchi H. Analyt. Chim. Acta, **43**, 523 (1968).
762. Treadwell W. D., Hepenstick Helv. chim. acta, **32**, 1903 (1949); Сб. «Рубидий». М., ИЛ, 1959, стр. 175.
763. Treadwell W. D., Werner W. Helv. chim. acta, **36**, 1436 (1953); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1956, стр. 88.
764. Trimble F. R. J. Phys. Chem., **63**, 318 (1959).
765. Turner W. E., Bissett C. C. J. Chem. Soc., **103**, 1904 (1913).
766. Vandenberg J. T., Moore C. E., Cassaretto F. P., Posvic H. Anayt. Chim. Acta, **44**, 175 (1969); РЖХИМ, 1969, 12Г14.
767. Van Ligten I., Van Velthuyzen H. Mikrochim. acta, N 5, 759 (1964); РЖХИМ, 1965, 9Г19.
768. Van Nieuwenburg C. J., Van der Hock T. Mikrochemie, **18**, 175 (1935); C. A., **30**, 43 (1936).
769. Van Rysselberg P. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 3, (1931).
770. Van R. Smit J., Jacobs J. J., Robb W. J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 95 (1959).
771. Vogel J. Monatsh., **46**, 265 (1925).
772. Voshage H., Hintenberger H. Z. anal. Chem., **170**, 366 (1959).
773. Vosters M., Deutsch S. Earth and Planetary Sci. Letters, **2**, 449 (1967).
774. Webb K. P., Prideaux E. B. R. J. Chem. Soc., 1937, 1; 1939, 111.
775. Wechter M. A., Voight A. F. Analyt. Chem., **38**, 1681 (1966).
776. Welcher F. J. Organic Analytical Reagents, vol. IV. London, 1948.
777. Wells H. L. Amer. Chem. J., **26**, 265 (1901).
778. Wells H. L. Amer. J. Sci. [3], **43**, 313 (1891).
779. Wells H. L. Z. anorg. Chem., **4**, 335 (1893).
780. Wells H. L. Amer. J. Sci., [5], **4**, 476 (1922).
781. Wells H. L., Foote H. W. Amer. J. Sci., [4], **3**, 461 (1897).
782. Wells H. L., Metzger F. J. Amer. Chem. J., **26**, 273 (1901).
783. Wendlandt W. W. Analyt. Chem., **28**, 1001 (1956); Chemist-Analyst, **46**, 38 (1957).
784. West T. S. Chem. Age, **65**, 467 (1951); Сб. «Цезий». М., ИЛ, 1956, стр. 128.
785. West T. S. Chem. Age, **65**, 595 (1951).
786. Wetherill G. W., Tilton G. R., Davis G. L., Aldrich L. T. Geochim. et Cosmochim. Acta, **9**, 292 (1956).
787. Wheeler H. L. Amer. J. Sci., [3], **45**, 267 (1893); Z. anorg. Chem., **3**, 428 (1893).
788. Wiesner A. Jahresber. für Chemie, **1882**, 332; Lieb. Ann., **257**, 102 (1890).
789. Willard H. H., Smith G. F. J. Amer. Chem. Soc., **45**, 286, 293 (1923).
790. Winkler L. W. Z. angew. chem., **26**, 208 (1913); C. A., **7**, 2174 (1913); Pharm. J., **94**, 741 (1915); C. A., **9**, 2042 (1915).
791. Winsor R. V., Cady G. H. J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1500 (1948).
792. Winterton R. J. Analyt. Chim. Acta, **8**, 1 (1953); C. A., **47**, 4789 (1953).
793. Wittig G. Z. angew. Chem., **62**, 231 (1950).
794. Wittig G., Keicher G., Rückert A., Raff P. Lieb. Ann., **563**, 110 (1949).

795. Wittig G., Raff P. Lieb. Ann., 573, 195 (1950).
796. Wood O. L. Biochemical Medicine, 3, 458 (1970).
797. Wyrouboff G. Bull. Soc. chim. France, [3], 25, 105 (1901); [4], 3, 7 (1908).
798. Wyrouboff G. Bull. Soc. Min., 19, 253 (1896).
799. Yaffe S., Artsdalen E. R. J. Phys. Chem., 60, 1125 (1956).
800. Yajnik N. A., Tandon G. L. J. Indian Chem. Soc., 7, 287 (1930); C. A., 24, 4236 (1930).
801. Yamagata N. J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sect., 71, 567 (1950); 72, 154, 247, 530 (1951).
802. Yamatera H. J. Inst. polytechn. Osaka city Univer., 4, 53 (1953); Сб. «Цезий». М., ИИ, 1963, стр. 142.
803. Yule H. P. Analyt. Chem., 37, 129 (1965).
804. Zimmer H. Z. anal. Chem., 155, 337 (1957).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

805. Адамович Л. П., Мирная А. П., Тимченко А. К. Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. II. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 37.
806. Бабич Г. А., Кравцова К. Ф., Науменко В. А. Там же, стр. 87, 192.
807. Бабич Г. А., Науменко В. А., Кравцова К. Ф. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 6. М., изд. ИРЕА, 1966, стр. 78.
808. Беляевский А. Т., Протас Н. С. Зав. лаб., 38, 175 (1972).
809. Бланк А. Б., Афанасиadi Л. И. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 6. М., изд. ИРЕА, 1966, стр. 55.
810. Бланк А. Б., Николенко А. Я., Сухомлинова Л. П. Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. II. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 167.
811. Божевольнов Е. А., Серебрякова Г. В., Монахова А. Г. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов». М., изд. ИРЕА, вып. 11, 1965, стр. 15; вып. 16. 1969, стр. 144.
812. Божевольнов Е. А., Факеева О. А. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16. М., изд. ИРЕА, 1969, стр. 159.
813. Божевольнов Е. А., Факеева О. А., Комлева В. И. Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. II. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 34.
814. Брицке М. Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени. М., Металлургиздат, 1969.
815. Брунс С. А. Сб. «Физико-химические методы обогащения и исследования полезных ископаемых». М., «Недра», 1968, стр. 74.
816. Булгакова А. М., Антипова Г. Я. Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 181.
817. Булгакова А. М., Залюбовская Н. П., Манжелей Л. С. Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 208.
818. Быкова И. Н., Манова Т. Г., Скузоватова Т. П., Азизова С. Ф. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 19. М., изд. ИРЕА, 1971, стр. 5.
819. Варшавская Э. С., Горохов И. М. Бюллетень Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, вып. 8. М., «Наука», 1967, стр. 87.
820. Головная К. И., Шемякина Е. В., Кудрявцева Н. А. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 21. М., изд. ИРЕА, 1973, стр. 206.
821. Дегтярева О. Ф., Синицына Л. Г. Ж. аналит. химии, 20, 603 (1965).
822. Дегтярева О. Ф., Синицына Л. Г., Проскуракова А. Е. Ж. аналит. химии, 18, 510 (1963).

823. *Золотовицкая Э. С.* Методы анализа галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов высокой чистоты. ч. I. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 96.
824. *Золотовицкая Э. С., Чепурная В. Г., Фидельман Б. М.* Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 16. М., изд. ИРЕА, 1969, стр. 56.
825. *Иванова В. С., Пресер Р. Ф.* Сб. «Методы анализа минерального сырья». Апатиты, изд. Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья, 1971, стр. 45.
826. *Иванцов Л. М., Лебедев В. И. Ж.* аналит. химии, 23, 325 (1968).
827. *Ковалев Н. А.* Зав. лаб., 30, 705 (1964).
828. *Крейнгольд С. У., Антонов В. Н.* Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. II. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 72.
829. *Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 11. М., изд. ИРЕА, 1965, стр. 68.
830. *Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Ластовский Р. П., Сидоренко В. В. Ж.* аналит. химии, 18, 1356 (1963).
831. *Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Супин Г. С., Антонов В. Н., Паптелаймонова А. А. Ж.* аналит. химии, 24, 853 (1969).
833. *Крейнгольд С. У., Сосенкова Л. И.* Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. II. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 113.
834. *Кукин Л. Л., Маликова Е. Д., Чапыжников Б. А.* Определение кислорода, углерода, азота и водорода в щелочных и щелочноземельных металлах. М., Атомиздат, 1972.
835. *Кустас В. Л., Полева Г. В., Юделевич И. Г.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 20. М., изд. ИРЕА, 1971, стр. 45.
836. *Кустас В. Л., Чугуева Р. С., Юделевич И. Г.* Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 9. М., изд. ИРЕА, 1967, стр. 15.
837. *Кустас В. Л., Шепета Н. Г., Полева Г. В., Юделевич И. Г.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 20. М., изд. ИРЕА, 1971, стр. 36.
838. *Кустас В. Л., Шепета Н. Г., Юделевич И. Г.* Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 9. М., изд. ИРЕА, 1967, стр. 20.
839. *Лазебная Г. В., Москальчук Э. К., Шайдурова Г. В., Юделевич И. Г.* Сб. «Синтез, очистка и анализ неорганических материалов». Новосибирск, «Наука», 1971, стр. 226.
840. *Мамонтова Л. И.* Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 2. М., изд. ИРЕА, 1963, стр. 75.
841. *Манжелей Л. С., Булгакова А. М., Никитина Л. М.* Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. II. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 146.
842. *Миллер Ю. М., Лазаревич А. В., Гольдштейн Г. Б.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 17. М., изд. ИРЕА, 1940, стр. 7.
843. *Миллер Ю. М., Зотов Н. П., Акимова И. Д.* Там же, стр. 13.
844. *Мирная А. П., Булгакова А. М., Хухрянская А. К.* Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 6. М., изд. ИРЕА, 1966, стр. 52.
845. *Мирная А. П., Тимченко А. К.* Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. II. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 199.
846. *Морозов Н. П.* Океанология, 9, 353 (1969).
847. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Красильщик В. З.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16. М., изд. ИРЕА, 1969, стр. 74.

848. Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К., Герасимова Т. С. Там же, стр. 71.
849. Певцов Г. А., Широкова М. Д., Степанова О. В., Скузоватова Т. П. Там же, стр. 96.
850. Пластинин В. В. Зав. лаб., 27, 856 (1961).
851. Полева Г. В., Кустас В. Л. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 20. М., изд. ИРЕА, 42 (1971).
852. Полева Г. В., Кустас В. Л., Юделевич И. Г. Там же, стр. 54.
853. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
854. Русанов А. К., Хитров В. Г., Батова Н. Т. Ж. аналит. химии, 14, 534 (1959).
855. Савельева Л. Ф., Кибисов Г. Н. Ж. прикл. спектроскопии, 8, 777 (1968).
856. Серебрякова Г. В., Божевольнов Е. А., Монахова А. Г. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16. М., изд. ИРЕА, 1969, стр. 151.
857. Сизоненко Н. Г., Золотовицкая Э. С., Фидельман Б. М., Булгакова А. М. Ж. аналит. химии, 21, 264 (1966).
858. Сизоненко Н. Т., Золотовицкая Э. С., Яковенко Е. И., Беленко Л. Э. Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. II. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 50.
859. Степин Б. Д. Докл. АН СССР, 211, 1402 (1973).
860. Степин Б. Д. Труды ИРЕА, вып. 35, 89 (1973).
861. Степин Б. Д. Хим. промышленность, № 4, 64 (1959).
862. Туманов А. А., Осипов Н. И. Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 238.
863. Ульянова Т. М., Павлюченко М. М., Смирнова Л. И. Вестник АН БССР, серия хим. наук, № 3, 39 (1970).
864. Устимов А. М., Чалков Н. Я. Зав. лаб., 36, 177 (1969).
865. Факеева О. А., Божевольнов Е. А. Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 156.
866. Федяшина А. Ф., Строкينا Т. Г. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 9. М., изд. ИРЕА, 1967, стр. 72.
867. Черепанов В. Г., Милос В. В., Попова К. Н., Титов Г. П. Сб. «Спектральный анализ в геологии и геохимии». М., «Наука», 1967, стр. 226.
868. Юделевич И. Г. Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. I. Харьков, изд. ВНИИ Монокристаллов, 1971, стр. 79.
869. Юделевич И. Г., Лазебная Г. В., Ляндусова Ю. А., Шайдурова Г. В. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 20. М., изд. ИРЕА, 1971, стр. 8.
870. Юделевич И. Г., Федяшина А. Ф. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 19. М., изд. ИРЕА, 1970, стр. 37.
871. Anders O. U., Briden D. W. Analyt. Chem., 37, 530 (1965).
872. Bergamini C., Rapi G., Raffaelli R. Ric. Sci. Rend. A., 7, 565 (1964).
873. Eberhardt A., Delwiche R., Geiss J. Z. Naturforsch., 19a, 736 (1964).
- 873a. Feldman R. W. Z. anal. Chem., 102, 107 (1935).
874. Kobrova M. Chem. listy, 54, 564 (1960).
875. Mills A. A. Canad. Chem., 42, 73 (1964).
876. Persiani C., Spira J., Bastian R. Talanta, 24, 565 (1967).
877. Sanui H., Pace N. Analyt. Biochem., 25, 330 (1968).
878. Tananaeff N. A. Z. anal. Chem., 88, 343 (1932).
379. Tananaeff N. A., Harmsch E. P. Z. anal. Chem., 89, 256 (1932).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Биологический метод определения 113

Гравиметрическое определение

в виде

галогенометалланных соединений

гексабромостанната (цезий) 68

гексахлороплатинатов 66

гексахлоростаннатов 67

эднеаидодивисмутата (цезий) 70

эднеахлоролоистибната (цезий) 69

неорганических комплексных соединений

гексаидотеллурата (цезий) 79

гексахлоротеллурата (цезий) 78

комплексных сульфатов циркония 78

смешанного гексатиоцианатовисмутата (цезий) 80

тетратиоцианатовисмутата (цезий) 80

тетратиоцианатодиаминокрома-та (цезий) 80

тетрафтороборатов 77

нитрометалланных соединений

гексанитрокобальтатов 73

двойного гексанитролантаната цезия и натрия (цезий) 75

двойного гексанитроцерата (III) цезия и серебра (цезий) 75

органических соединений

гидротартрата (рубидий) 86

оротатов-N, N-диметилэтанола 86

простых солей

перманганата (цезий) 65

перхлоратов 64

сульфатов 63

хлоридов 63

солей органических полинитро-соединений

дишкриламинатов 81

5-нитробарбитуратов 82

тетрафенилборатов и солей производных тетрафенилбората натрия

тетрафенилборатов 83, 182

трифенилцианобората (цезий) 85, 183

тетракис-(*n*-фторфенил)боратов 86

с использованием

гетерополисоединений в виде

кремневольфраматов 76

кремнемолибдатов 75

фосфоровольфраматов 77

фосфоромолибдатов 77

Изотопы 7

Качественное обнаружение

по реакции образования

галогенометалланных соединений с

ацетатом свинца и иодидом калия 43

бромиды золота (III) и платины (IV) 46

бромиды золота (III) и серебра 44

бромидом олова 40

иодидами золота и серебра 45

иодидом олова (IV) 41

иодидом сурьмы (III) 42

нитратом серебра и иодидом натрия 43

платинохлористоводородной кислотой 40

тетраиодовисмутатом калия 42

хлоридами золота (III) и палладия (II) 45

хлоридами золота и серебра 43

хлоридами золота (III) и цинка 44

хлоридом олова (IV) 40

хлоридом сурьмы (III) 41

гетерополисоединений с

алюмоокислами аммония 53

- кремневольфрамовой кислотой 52
 кремнемолибденовой кислотой и ее солями 51
 сульфатом циркония 53
 фосфоровольфрамовой кислотой 52
 фосфоромолибденовой кислотой 52
 неорганических соединений с гексатиоцианатовисмутатом натрия 54
 гидроортофосфатом натрия и растворимой солью никеля 54
 сульфатом висмута 53
 тетрагидроцианатовисмутовой кислотой и ее натриевой солью 53
 тетрафтороборной кислотой 53
 тивовисмутатом натрия 53
 уранилнитратом и хроматом натрия 54
 хлорной кислотой и перхлоратом натрия 54
 цинкуранилацетатом 54
 нитрометалланных соединений с гексанитровисмутатом натрия 47
 гексанитрокобальтатом натрия 46
 нитратами цезия и серебра и нитритом натрия (цезий) 48
 нитратом празеодима и нитритом натрия (цезий) 48
 смешанных цианометалланных соединений с гексацианоферратами (II) кадмия 49
 калия 48
 кальция 49
 лития 50
 магния 48
 гексацианоферратом (III) калия 50
 по реакции с органическими полинитросоединениями и сульфокислотами виалуровой кислотой 58
 гексанитрогидразобензолом 57
 дилитуровой кислотой 57
 диметилпикриновой кислотой 58
 динитробензофуроксаном 57
 2,4-динитрофенолом 57
 дицикриламином 55
 нафтоловым желтым 58
 2-оксинафталином 58
 пикролоновой кислотой 58
 тетраметилдицикриламином 57
 2,4,6-тринитро-*м*-крезолом и 2,4,6-тринитрорезорцином 57
 органическими соединениями винной кислотой и ее солями 61
 гидротартратами лития 61
 магния 61
 натрия 61
 тетрафенилборатом натрия и его производными
 тетрафенилборатом натрия 59
 трифенилцианоборатом натрия 61
тетраakis-(*м*-трифторметилфенил)боратом натрия 60
тетраakis-(*п*-трифторметилфенил)боратом натрия 60
тетраakis-(*м*-фторфенил)боратом натрия 60
тетраakis-(*п*-фторфенил)боратом натрия 60
тетраakis-(*п*-хлорфенил)боратом натрия 60
 Комплексные соединения анионогалогенаты 36
 галогенометалланные гексахлорплатинаты 28
 гексахлорстаннаты 28
 гетерополисоединения кремневольфраматы 35
 кремнемолибдаты 35
 фосфоровольфраматы 36
 фосфоромолибдаты 36
 многоядерные 33
 эннеаиододивисмутат (цезий) 34
 эннеахлородистибнат (цезий) 33
 нитрометалланные гексанитровисмутаты 30
 гексанитрокобальтаты 30
 цианометалланные гексацианоферраты 31
 смешанные гексацианоферраты 31
 Масс-спектрометрическое определение 147
 Минералы 8
 Определение в биологических объектах (цезий) 185
 горных породах, минералах и метеоритах (рубидий) 183
 особо чистой воде (цезий) 186
 солях натрия и калия 187

натрия, лития и щелочноземель-
ных элементов 182
рубидия (цезий) 185
рубидия и цезия 185
твердых растворах 185
Определение примесей в рубидии,
цезии и их соединениях 188
Отделение методами
осаждения и кристаллизации 153
гексаиодотеллуридов рубидия и
цезия 159
гексанитровисмутатов серебра и
рубидия 160
диiodододаата цезия 159
сульфата рубидия 161
хлорида калия 160
эинеаододивисмутата цезия 158
хроматографическими
ионообменная хроматография
161
с применением гексацианофер-
рата (II) никеля 162, 163
распределительная хроматогра-
фия
бумажная 164
тонкослойная 169
экстракционными
разделение калия, рубидия и
цезия 171
распределительная хроматогра-
фия 173
электрохимическими 175
Подготовка пробы к анализу
концентрирование 181
озоление 181
разложение по методу
Берцелиуса 178
Смита 179
Радиоактивационное определение 140
Радиохимическое определение мето-
дами
изотопного разбавления 106, 185,
186
радиометрического анализа 111
Растворимость
галогенидов 23—27
гексацианоферратов 32
некомплексных соединений 29
неорганических соединений 15
Рентгенофлуоресцентный эмиссион-
ный метод 147, 185
Рубидий
нахождение в природе 7
свойства 12
Соли
галогениды
бромиды 26

иодиды 27
фториды 23
хлориды 24
дигидроортофосфаты 19
карбонаты 19
кислородсодержащих кислот га-
логенов
перидаты 21
перхлораты 20
хлораты 20
нитраты 18
перманганаты 22
перренаты 22
сульфаты 14
хроматы 21
дихроматы 21
монохроматы 21
Спектральное определение метода-
ми атомно-абсорбционной спект-
роскопии 134
оптического эмиссионного анализа
114, 187
эмиссионной пламенной фотомет-
рии 121, 186
Титриметрическое определение с ис-
пользованием
гексаиодотеллуридов 104
гексанитрокобальтатов 88, 90
гексанитрокупрата стронция 91
дишкриламинов 90
перманганатов 87
перхлоратов 87, 89—91
тетратиодовисмутатов 91
тетрафенилборатов 104
эинеаододивисмутатов 89, 91
этилендиаминтетраацетатов 93
Фотометрическое определение с
гексагалогенидплатинами 97
гексанитрогидразобензолом 94
гетерополисоединениями 95
дишкриламином 93
пикриновой кислотой 95
тетраиодовисмудовой кислотой 97
тетрафенилборатом натрия 97
Цезий
нахождение в природе 7
свойства 12

Электрохимическое определение ме-
тодами
высокочастотного титрования 105
кондуктометрического титрования
105
полярографии 98
потенциометрического титрования
103

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии	3
Предисловие	5
Глава I	
Общие сведения о рубидии и цезии	7
Глава II	
Химико-аналитическая характеристика рубидия и цезия и их соединений	12
Металлические рубидий и цезий, их свойства	12
Простые соли рубидия и цезия.	14
Рубидий и цезий в комплексных соединениях	27
Глава III	
Качественное обнаружение рубидия и цезия	39
Реакции образования галогенометаллатных соединений	40
Реакции образования нитрометаллатных соединений	46
Реакции образования смешанных цианометаллатных соединений	48
Реакции образования гетерополисоединений	50
Реакции образования других неорганических соединений	53
Реакции с органическими полинитросоединениями с сульфокислотами	55
Реакции с тетрафенилборатом натрия и его производными	59
Глава IV	
Количественное определение рубидия и цезия	62
Гравиметрические методы	62
Титриметрические методы	87
Фотометрические методы	92
Электрохимические методы	98
Полярографическое определение	98
Потенциометрическое титрование	103
Кондуктометрическое и высокочастотное титрование	105
Радиохимические методы	106
Биологический метод	113
Спектральные методы	114
Оптический эмиссионный спектральный анализ	114
Эмиссионная пламенная фотометрия	121
Атомно-абсорбционная спектроскопия	134
Радиоактивационный метод	140
Масс-спектрометрический метод	147
Эмиссионный рентгенофлуоресцентный метод	147

Глава V

Методы отделения рубидия и цезия от сопутствующих элементов	153
Осаждение и кристаллизация соединений рубидия и цезия	153
Хроматографические методы	161
Ионообменная хроматография	161
Распределительная хроматография на бумаге и в тонком слое	163
Экстракционные методы	171
Экстракционное разделение калия, рубидия и цезия	171
Экстракционная распределительная хроматография	173
Электрохимические методы	175

Глава VI

Определение рубидия и цезия в природных и промышленных объектах	177
---	-----

Глава VII

Определение примесей в рубидии, цезии и их соединениях	188
Литература	195
Предметный указатель	219

Аналитическая химия рубидия и цезия. Плющев В. Е., Степин Б. Д.
М., «Наука», 1975, стр. 224.

Монография посвящена рассмотрению всех известных методов обнаружения, отделения и определения рубидия и цезия, в том числе специальных методов количественного их определения в промышленных и природных объектах. Отмечены преимущества, недостатки и границы применения многих методов. Указаны их чувствительность и воспроизводимость. Подробно описаны наиболее надежные и проверенные методы.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников исследовательских и заводских лабораторий, преподавателей вузов и университетов, аспирантов и студентов старших курсов.

Табл 46. Иллюстраций 18. Библ. 879 назв.

Владимир Евгеньевич Плющев,

Борис Дмитриевич Степин

Аналитическая химия рубидия и цезия

Серия: «Аналитическая химия элементов»

*Утверждено к печати ордена Ленина Институтом геохимии
и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР*

Редакторы *А. В. Давыдов, Л. А. Соколовская*

Редактор издательства *Н. Г. Явкина*

Художественный редактор *Н. Н. Власик*. Технический редактор *Э. Л. Кутина*

Корректоры *Л. А. Надеждина, Р. А. Тютина*

Сдано в набор 18/II 1975 г. Подписано к печати 27/VI 1975 г.

Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типогр. № 2. Усл. печ. л. 14. Уч.-изд. л. 15,7

Тираж 2200. Т-10938. Тип. зак. 1766. Цена 1р. 48к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

1547