АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ГАЛЛИЙ

Ga

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

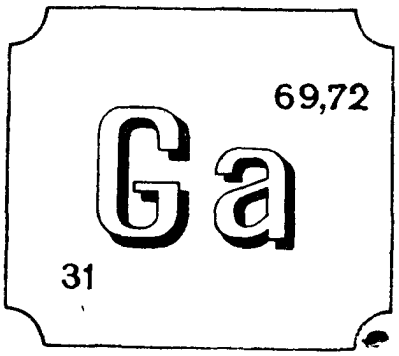
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ГАЛЛИЯ

А. М. Дымов, А. П. Савостин



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1958

УДК 546.681 : 543/545

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. Волынец (ученый секретарь)

Редактор тома «Аналитическая химия галлия»
А. Н. Ермаков

Адрес редколлегии:
Москва, В-334, Воробьевское шоссе, 47а,
Ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

2-5-5
276-68(I)

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 определить, так и вследствие разнообразия использующихся 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 составлению 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, готовятся к печати монографии по аналитической химии технеция, прометия, астатина и франция. Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

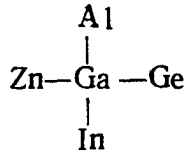
Глава I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. РУДЫ, СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАЛЛИЯ

В 1870 г. Д. И. Менделеев предсказал существование и свойства ряда неизвестных в то время элементов, в том числе экаалюминия — ближайшего аналога алюминия. В 1875 г. французский химик Лекок де Буабодран открыл методом спектрального анализа в пиринейской цинковой обманке новый элемент, который назвал в честь Франции галлием (от латинского Gallia — Франция). Свойства его почти точно совпали с предсказанными свойствами экаалюминия.

Галлий относится к рассеянным элементам [492, 975, 1318]. Среднее содержание его в земной коре составляет 15 *г/т*, или $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ вес. % [117, 122, 134, 380, 563]. Геохимически галлий связан преимущественно со своими соседями по периодической системе, что выражается его «геохимической звездой»:



Самостоятельных минералов галлий не образует за исключением найденного в 1958 г. в юго-западной Африке минерала галлита $CuGaS_2$, содержащего до 35% Ga [119].

Как основной компонент галлий не входит в минералы других элементов. Наиболее богатый источник галлия — очень редкий минерал германит $Cu_3(Fe, Ge)S_4$, содержащий 0,3—1,85% Ga [468, 992, 993, 1062, 1314].

Основная же масса галлия находится в рассеянном состоянии, накапливаясь, вследствие сходства химических и кристаллохимических свойств и близости размеров атомов и ионов галлия,

алюминия и цинка, в виде изоморфной примеси в бокситах ($2 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$ %) и сфалеритах (1—$2 \cdot 10^{-2}$ %) [178]. В табл. 1 приведено содержание галлия в различных горных породах и отношение в них галлия к алюминию [339]. Галлий входит также в состав многих других минералов и руд (железных, марганцевых, свинцовых, медных) [80, 119], встречается в почвах, слюдах и в морской воде [117, 468].

Таблица 1

Распространение галлия в изверженных породах

Породы и минералы	Содержание Ga_2O_3, %	$Ga_2O_3 : Al_2O_3$
Эклогиты	$1 \cdot 10^{-3}$	$1:(2 \cdot 10^4)$
Габбро	$1 \cdot 10^{-3}$	$1:(2 \cdot 10^4)$
Нефелино-сиениты	$2 \cdot 10^{-3}$	$1:(1 \cdot 10^4)$
Граниты	$2 \cdot 10^{-3}$	$1:(8 \cdot 10^3)$
Минералы пегматитовых жил	$1 \cdot 10^{-2}$	$1:(3 \cdot 10^3)$

Наряду с германием галлий часто содержится в каменном угле (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ %) [279, 280]. При газификации угля и при его сжигании галлий вместе с германием концентрируется в сажистых уносах и летучих частях золы [137, 339, 884]. Такая дымовая пыль может содержать 1% Ga_2O_3 и более (в Англии дымовая пыль служит наиболее важным источником получения галлия) [564].

Для извлечения галлия из продуктов энергетического использования и переработки углей предложены различные технологические схемы [177, 180, 280, 903, 1084, 1231, 1232, 1255, 1301, 1380, 1381], но чаще галлий получают в качестве побочного продукта при комплексной переработке алюминиевых и сульфидных руд, в которых он содержится в виде примеси [187, 225, 270, 286, 348, 550, 552, 553, 790, 1065, 1154, 1199, 1351]. При этом на долю продуктов и отходов производства глинозема и алюминия приходится >90% всего добываемого количества галлия [178, 339].

Наиболее перспективным источником получения галлия являются алюминатные растворы *, содержащие галлаты. Из алюминатных растворов галлий получают двумя путями: 1) выделением из этих растворов галлиевого концентрата и затем из концентрата — металла; 2) электролизом растворов в ваннах с ртутным катодом, разложением амальгамы и выделением металлического галлия.

* Растворы, получающиеся в результате обработки алюминиевых руд растворами щелочей с последующим выделением гидроокиси алюминия.

1. Галлиевые концентраты получают из обогащенных галлием гидратных осадков, образующихся при фракционной (стадийной) карбонизации алюминатных растворов, основанной на различных значениях величины pH осаждения гидроокисей галлия и алюминия При медленной нейтрализации щелочного алюминатного раствора углекислотой вначале выделяется гидроокись алюминия с очень незначительным содержанием галлия. Основная же часть галлия выделяется из раствора в конце карбонизации вместе с последними фракциями гидроокиси алюминия и алюмокарбоната. Для извлечения галлия из гидратного осадка более богатых фракций разработано несколько методов концентрирования.

Кислотные методы получения галлиевых концентратов заключаются в обработке гидратных осадков соляной или серной кислотой и извлечении галлия из кислых растворов купфероном [339, 421, 422] или экстракции эфирами [178], или бутилацетатом [598]. При прокаливании осадка, сплавлении окиси галлия с содой и выщелачивании плава водой в первом случае или реэкстракции галлия водой во втором случае галлий выделяют электролизом [339, 1402]. Экстракционный метод позволяет получать очень чистые растворы галлия, а следовательно, и чистый металл.

Щелочные методы получения галлиевых концентратов основаны на растворении гидратных осадков в щелочи и последующей двухстадийной карбонизации полученного раствора. При второй стадии выделяется галлиевый концентрат с содержанием до 10% Ga_2O_3 по отношению к окиси алюминия. Такая технология позволяет получать богатые галлием концентраты, но характеризуется низким извлечением металла, так как с гидроокисью алюминия первой стадии карбонизации теряется до 30—40% Ga_2O_3.

Наиболее эффективным и простым методом получения галлиевого концентрата из гидратных осадков является известково-карбонизационный [176, 421, 511, 656, 1302]. Гидратный осадок, репульпированный водой, обрабатывают сухой известью или известковым молоком, отделяют раствор галлата и алюмината натрия от алюмокальциевого осадка и затем выделяют галлий вместе с остатками алюминия при карбонизации раствора. Для получения металлического галлия галлиевый концентрат растворяют в горячей щелочи, очищают алюминатно-галлатный раствор от кремния известью и подвергают электролизу с выделением чернового металла [48, 179, 1194].

2. Электрохимический метод основан на выделении галлия из алюминатных растворов электролизом на ртутном катоде [173, 179, 253, 566, 675, 803, 1009, 1197, 1198]. После разложения амальгамы получается концентрированный раствор галлата натрия (10—80 *г* Ga/*л*), из которого металлический галлий выделяют электролизом в ваннах с неокисляющимся катодом [188, 189, 676]. Можно также извлекать галлий из алюминатных растворов цементацией амальгамой натрия [329, 547, 548], металлическим алюминием, галламой алюминия [159, 549] или электролитическим осаждением его на твердых катодах из свинца и меди [178]. При обработке катода горячей концентрированной щелочью галлий переходит в щелочной раствор, откуда может быть выделен в виде металла на катоде из нержавеющей стали.

Предложен метод выделения галлия из алюминатных растворов раствором 8-оксихинолина в хлороформе [341]. При взбалтывании алюминатного раствора с раствором оксихинолина в хлороформе галлий переходит в хлороформный слой в виде оксихинолината. Этот способ позволяет получать металл более высокой чистоты, чем описанные выше способы, но обходится гораздо дороже.

Для извлечения галлия из анодного сплава — остатка, образующегося при электролитическом рафинировании алюминия,— применяют щелочные и кислотные способы [136, 178, 339, 810].

Разработаны также технологические схемы извлечения галлия из сплава, в основу которых положены купфероновый метод [178] и метод адсорбции галлия на активной двуокиси марганца [421].

При купфероновом методе сплав растворяют в едком натре, переводят затем галлий в сернокислый раствор (1,5—2 N H_2SO_4) и осаждают купфероном галлиевый концентрат, который затем прокаливают. В методе адсорбции вскрытие сплава проводится электролитическим растворением в серной кислоте с последующим извлечением галлия из раствора адсорбцией на активной двуокиси марганца. Десорбция галлия осуществляется обработкой осадка 10—12%-ным раствором щелочи.

Из сульфидных руд только германитовая руда служит непосредственным сырьем для получения галлия (попутно с германием), основанного на экстракции $GaCl_3$ эфиром [423]. Однако из-за малой распространенности германит нельзя рассматривать в качестве одного из основных источников получения галлия. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют полиметаллические сульфидные свинцово-цинковые руды. При получении из них тяжелых цветных металлов галлий извлекается попутно с другими редкими и рассеянными элементами — кадмием, германием, индием, таллием, рением и др.

В цинковом производстве наиболее богаты галлием цинковые и свинцовые кеки и ретортные остатки. Продукты свинцового производства содержат значительно меньше галлия; получение его может рассматриваться только как попутное при извлечении других редких и рассеянных элементов. Одним из рациональных методов извлечения галлия из щелочных растворов, получающихся при переработке отходов свинцово-цинкового производства, с одновременным отделением его от ряда примесей, является сульфидный, основанный на соосаждении сульфида галлия с сульфидом цинка при обработке этих растворов сульфидом натрия [379].

Продукты цинкового производства, обогащенные галлием, выщелачивают серной кислотой; при этом галлий, цинк и железо растворяются, свинец остается в шламе. После отделения шлама раствор нейтрализуют окисью цинка до pH 5 с целью выделения в осадок гидроокисей галлия и железа. Растворением осадка в щелочи разделяют галлий и железо. Многократное повторение операций растворения и выделения осадка дает возможность получать концентраты, содержащие до 10% Ga_2O_3. Концентрат растворяют в щелочи и извлекают галлий электролизом [178, 234].

Таким образом, получение галлия завершается большей частью электролизом водных растворов. Электролитический металл содержит обычно от $1 \cdot 10^{-2}$ до 3% примесей. Такой металл прежде всего обрабатывают горячей водой для удаления с его

поверхности частично увлеченного электролита, а затем подвергают жидкий металл фильтрации с целью очистки от включенных в него различных твердых частиц [178]. В результате отмывки и фильтрации металла-сырца получают технический галлий чистотой 98,0—99,0%. Для очистки этого металла от примесей применяются химические методы (очистка кислотами и щелочами [1196, 1315]), нитридный метод [1098], ртутные методы, метод отгонки галлия в виде органического соединения с последующим разложением этого соединения ультрафиолетовыми лучами [178], метод восстановления трихлорида галлия алюминием [751], метод хлорирования (фракционная дистилляция хлорида галлия [178], субгалоидный метод [178]), электрохимические [1196] и физические [118, 754, 895, 1258] методы (фракционная кристаллизация [392, 896, 999, 1444], вытягивание кристалла из расплава [441, 1444], зонная плавка [392, 441, 754, 1060, 1196, 1258, 1428], термическая обработка в вакууме [1060, 1425]). В некоторых случаях очищают сам металл, в других — его соли. Одним каким-либо методом удается освободиться лишь от небольшого количества примесей, да и то неполностью. С целью глубокой очистки галлия пользуются комбинированными методами [1211]. Сочетанием различных методов рафинирования можно получить металл необходимой степени чистоты, в том числе пригодный для производства полупроводников. Особого внимания заслуживают методы зонной плавки и диспропорционирования $GaCl_2$, позволяющие получать галлий 99,9999%-ной чистоты.

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Галлий используется в технике пока еще недостаточно широко, что связано, во-первых, с малым объемом промышленного производства и высокой стоимостью и, во-вторых, с недостаточной изученностью возможных областей его применения. Однако в будущем благодаря ценным физико-химическим и полупроводниковым свойствам галлия и некоторых его соединений, а также вследствие реальной возможности резкого увеличения производства этот металл найдет широкое применение [270, 442, 492, 665, 1065].

Галлий — единственный металл, который в широком диапазоне температур (от 30 до 2300° С) находится в жидком состоянии, причем упругость паров его при высоких температурах очень мала. Это делает его пригодным для высокотемпературных термометров и манометров, электроплавких предохранителей, пожарных сигналов и т. д. [52, 779].

Галлий и его окись обладают способностью увеличивать коэффициент преломления стекла и применяются поэтому в производстве оптических стекол и зеркал. Галлиевые оптические зеркала отличаются высокой отражательной способностью и устойчивы при высоких температурах [102, 131].

Увеличение объема галлия при затвердевании предложено использовать для создания сверхвысоких давлений [314, 315] и в полиграфии [1409]. Предполагалось использовать жидкий галлий в качестве теплоносителя в атомных реакторах. Однако широкому внедрению галлия в этой области препятствует высокая химическая активность. При нагревании до 600—800° С галлий взаимодействует с большинством металлов [665, 695, 1091, 1167].

Металлический галлий является возбудителем флуоресцентного свечения фосфоров, поэтому было предложено использовать его в качестве активатора

в люминофорах [995, 1014], в люминесцентных лампах и светящихся красках. Радиоактивный изотоп Ga^{72} предлагают использовать для диагностики и лечения костного рака [766]. Окись галлия используют в качестве катализатора [491], изоляционного материала в подогревателях катодов косвенного накала [394] и при спектральном определении урана [1167], а также в качестве активного компонента для покрытий полупроводниковых приборов [822]. Окись галлия может найти применение в качестве огнеупора [493].

Хлорид галлия используется в качестве катализатора в реакциях образования различных полимеров [563, 1167], причем каталитическое действие его сильнее, чем хлорида алюминия. Сульфид галлия применяют для изготовления люминесцентных материалов [21].

Многие сплавы на основе галлия очень низкоплавки [380, 492, 665]. При прибавлении небольших количеств галлия увеличивается прочность и твердость магниевых сплавов, повышается устойчивость их против коррозии [434, 665, 1107, 1300]. Присадка до 3% галлия к Fe—Ni-сплаву увеличивает его ковкость и прочность, не изменяя пластичности [1167]. Такие сплавы меньше окисляются на воздухе.

Галлий используют для легирования германия и кремния и для получения полупроводниковых соединений. Интерметаллические соединения галлия (GaAs, GaSb и GaP) сохраняют свойства полупроводников при повышенных температурах, что обеспечивает их использование в высокотемпературных термоэлементах [1116, 1117].

Известны также полупроводниковые приборы, изготовленные из соединений общей формулы MNX_2, где M—Cu, Ag; N—Al, Ga, In, Tl и X—Se, Te, S [20].

Полупроводниковыми свойствами характеризуются тройные сплавы Ga—Al—Sb и Ga—Al—As. Они имеют несимметричную проводимость и применяются в качестве выпрямителей и транзисторов [1434]. Тройные сплавы имеют низкую температуру плавления и обладают большей стойкостью против коррозии по сравнению с бинарными сплавами GaSb или AlSb.

Так же как и металлический галлий, легкоплавкие сплавы его используются в качестве наполнителя в высокотемпературных термометрах и манометрах [52, 665, 779].

Способность жидкого галлия и его легкоплавких сплавов хорошо смачивать твердые материалы используется в вакуумной технике — с их помощью создают жидкие затворы в вакуумных аппаратах и диффузионных насосах, а также в специальных электровакуумных приборах [665]. Галлий и его сплавы с индием и оловом применяют в качестве затворов в газовых системах, например в масс-спектрографах для анализа углеводородов [1181] (здесь галлий заменяет легкокипящую ртуть, благодаря чему эти приборы могут работать при высоких температурах, до 400° С). Эти же сплавы применяют в качестве смазок и прокладок при соединении деталей из кварца, стекла и керамики под давлением, а также для склеивания их [677]. Сплав галлия с индием применяется в качестве покрытий на подшипники [178], а также как γ-носитель для радиационных контуров [255]. Жидкий галлий и его сплавы с индием, цинком, оловом и висмутом могут заменять токсичную ртуть в ряде электротехнических и радиотехнических приборов, например в выпрямителях тока. Благодаря высокой температуре кипения и низкой упругости паров галлия и его сплавов такие выпрямители работают со значительно большими нагрузками и производительностью, чем ртутные [178]. Жидкий сплав Ga—Al применяется в качестве катода в вакуумных лампах. Сплавы Ga—Cd—Sn применяются как присадки к катодам электронных ламп, которые могут работать при сравнительно низких температурах благодаря способности указанных сплавов испускать электроны при пониженных температурах.

В кадмиево-дуговых лампах используется сплав галлия с кадмием [825]. Низкоплавкие сплавы Ga—Zn—Sn на основе галлия используются как термоограничители в терморегуляторах [645].

Сплавы Bi—Sn—Ga [393] и Co—Ga [1329], а также сплавы галлия с оловом и серебром [1409], никелем и кремнием [695], золотом [665] применяют в

медицине. Сплавы эти нетоксичны и обладают незначительным расширением при схватывании, благодаря чему используются в зубоврачебном деле для изготовления пломб.

Относительно токсичности галлия в литературе имеются разноречивые сведения [405, 492]. С одной стороны, указывается, что токсическое действие галлия подобно действию ртути и висмута [285], с другой — что соединения галлия очень мало токсичны и поэтому специальные меры предосторожности не являются необходимыми [975].

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЛИЯ

Галлий — сравнительно мягкий и хрупкий металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком, имеющий ромбическую (псевдотетрагональную) решетку с параметрами: $a=4{,}5167$; $b=4{,}5107$; $c=7{,}6448$ Å [178]. Его кристаллическая решетка образована не отдельными атомами, как обычно у металлов, а двухатомными молекулами ($d=2{,}44$ Å), что является редким случаем сосуществования двух структур (молекулярной и металлической). Ниже приведены некоторые физические характеристики твердого галлия:

Порядковый номер	31
Атомный вес	69,72
Атомный радиус	1,39 Å
Атомный объем	11,8 *см³/г-атом*
Удельный вес d_4^{20}	5,907
Удельный вес жидкого галлия при 29,8° С	6,095
Т. пл., °С	29,78±0,02
Т. кип., °С	2300 [178] 2516 [468] 1983 [975]
Нормальный электродный потенциал, *в* (электродная реакция $Ga^{3+} + 3\bar{e} \rightleftarrows Ga$)	−0,52 * [651, 975] −0,56 * [178, 1281]
$Ga + 4OH^- = H_2GaO_3^- + H_2O + 3\bar{e}$	−1,22, [563]

* По отношению к водородному электроду.

Обычный галлий имеет средний атомный вес 69,72 и представляет собой смесь двух устойчивых изотопов с атомными весами 69 и 71 (~60,5% первого и ~39,5% второго изотопа). Известны и радиоактивные изотопы с атомными весами 64, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 73 и 74 [48, 975] (см. табл. 2).

Галлий чрезвычайно склонен к переохлаждению. Расплавленный галлий способен длительное время (в течение многих месяцев) оставаться в жидком состоянии при температурах ниже точки затвердевания. При внесении в такой переохлажденный жидкий металл «зародыша» в виде кристалла твердого галлия или при перемешивании мгновенно наступает кристаллизация,

Таблица 2

Характеристика радиоактивных изотопов галлия

Изотоп	Период полураспада	Характер излучения *	Энергия излучения, *Мэв*	
			частиц	γ-лучей
64	48 мин.	β^+	—	—
65	15 мин.	K, $\bar{e}$	—	0,54; 0,117
66	9,4 час.	β^+	3,1	—
67	83 часа [48]	K, $\bar{e}$	—	0,09; 0,18; 0,30
	78 час. [975]	K, γ, $\bar{e}$	—	—
68	68 мин.	β^+ [48]	1,9	—
		β^+, K, γ]975]	—	—
70[2]*	20,3 мин. [48]	β^-, γ	1,68	—
	21 мин. [975]	β^-	—	—
72[2]*	14,3 час. [48]	$4\beta^-$, 7γ, $2\bar{e}$	0,64—3,15	0,63—2,5
	14,2 час. [975]	β^-, γ	—	—
	14,1 час. [1095]	β^-, γ	0,7; 1,0 и др.	0,83[3]*; 2,5[3]* 0,63[3]* и др.
73	5 час.	β^- [48]	1,4	—
		β^- [975]	—	—
74	9 час.	β^-	8	—

* e — электроны внутренней конверсии; K — захват электрона; $\beta+$, $\beta-$ — положительные частицы (позитроны) и отрицательные частицы (негатроны).

[2]* Изотопы аналитического значения.

[3]* Смесь двух и более γ-лучей.

причем металл образует крупные ромбические кристаллы. При затвердевании галлий довольно сильно расширяется (примерно на 3%), что отличает его от других металлов (за исключением германия и висмута).

Галлий имеет высшую валентность три в соответствии со структурой электронной оболочки: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$. Благодаря близости ионных радиусов (0,62 Å для Ga и 0,57 Å для Al) галлий и алюминий способны изоморфно замещать друг друга в различных соединениях, чем и объясняется их совместное нахождение в природе. Окисел трехвалентного галлия может кристаллизоваться по типу корунда, в чем также проявляется близкое родство с алюминием [423]. Галлий отличается от алюминия низкой температурой плавления, особой мягкостью, способностью легко восстанавливаться до соединений низшей валентности.

Химические свойства галлия зависят от его чистоты: чем он чище, тем химически более стоек. На воздухе при комнатной температуре галлий не окисляется; начинает заметно взаимодействовать с сухим кислородом и воздухом лишь при температурах

>260°C; при этом образуется плотная пленка окиси, предохраняющая металл от дальнейшего окисления. При высоких температурах галлий сгорает до окиси. Металл не взаимодействует с водой, не содержащей растворенного кислорода; в присутствии же окислителей поверхность его покрывается окисной пленкой.

ПРОСТЫЕ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛЛИЯ

Окислы галлия — Ga_2O, GaO и Ga_2O_3. Наиболее устойчив при всех температурах нормальный окисел Ga_2O_3 — белый тугоплавкий (т. пл. 1900° С) кристаллический порошок, существующий в пяти модификациях (α, β, γ, δ, ε) [423, 1271]. Ga_2O_3 получают обезвоживанием гидроокиси $Ga_2O_3 \cdot xH_2O$ или прокаливанием нитрата либо сульфата галлия. Сильно прокаленная Ga_2O_3 плохо растворяется в кислотах и основаниях подобно окиси алюминия. При нагревании в вакууме смеси Ga_2O_3 с металлическим галлием происходит образование темно-коричневого порошка Ga_2O. При окислении металлического галлия образуется GaO — соединение серого цвета, нерастворимое в воде, но растворимое в кислотах. GaO можно получить также восстановлением Ga_2O_3 водородом при 730—800°С. Оба низших окисла — сильные восстановители (E_0 системы Ga^{3+}/Ga^{2+} равен —0,65 *в*): восстанавливают серную кислоту до H_2S (GaO только частично восстанавливает H_2SO_4 до H_2S).

Гидроокись галлия может быть получена пропусканием через раствор галлата натрия углекислого газа, либо нейтрализацией раствора галлата разбавленной соляной кислотой или разбавленных водных растворов солей Ga(III) растворами NaOH, Na_2CO_3 и NH_4OH. Гидроокись галлия выделяется из растворов в виде белого желатинозного осадка, аморфного по рентгенографическим данным [423] и содержащего переменное количество воды ($Ga_2O_3 \cdot aq$ или $Ga_2O_3 \cdot xH_2O$) [1271]. При медленном осаждении из кислого или щелочного раствора можно получить микрокристаллический осадок метагидроокиси Ga(III) состава GaO(OH).

Выделяемая из растворов гидроокись галлия обладает высокой сорбционной способностью по отношению к другим катионам. Так, при осаждении ее аммиаком из растворов солей соосаждаются Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и другие металлы. Для выделения из растворов чистой гидроокиси пользуются пиридином в присутствии большого количества NH_4Cl (pH≃6,5). При этом многие металлы образуют с пиридином растворимые комплексы типа $[MPy_2]^{2+}$, не осаждающиеся с гидроокисью. Осадок гидроокиси галлия растворяется как в кислотах, так и в растворах сильных оснований [902]. Кроме этого (в отличие от гидрата окиси алюминия), гидрат окиси галлия растворяется в значительном количестве концентрированного раствора аммиака. При

кипячении аммиачного раствора вновь выпадает гидроокись. Однако при «старении» растворимость гидроокиси в щелочи и особенно в аммиаке очень резко снижается [178]. Растворимость, помимо этого, зависит от количества осадка. Это говорит о том, что гидроокись галлия присутствует в растворе не только в молекулярно-дисперсном, но, частично, и в коллоидном состоянии [423].

Гидроокись галлия, выделенная из растворов в виде $Ga_2O_3 \cdot xH_2O$, обладает более высокой склонностью к дегидратации, чем гидроокись алюминия. При фильтровании, промывании и высушивании гидроокись галлия «стареет» и переходит от студенистой аморфной структуры к мелкокристаллической. При этом полигидраты галлия постепенно теряют воду, превращаясь сначала в три-, затем ди- и моногидрат.

Фрикке и Меринг [815] считают гидроокись галлия «идеальным» амфотерным водным окислом. Этот вывод делается ими на основании рассчитанных величин вторых и третьих констант диссоциации гидроокиси по кислотному и основному типам, имеющим очень близкие значения. Диссоциация по кислотному типу:

$$H_3GaO_{3_{тв}} = H^+ + H_2GaO_3^-;$$

$$H_2GaO_3^- \rightleftarrows H^+ + HGaO_3^{2-}; \quad K_{2\,дис} = \frac{[H^+]\,[HGaO_3^{2-}]}{[H_2GaO_3^-]} = 4{,}8 \cdot 10^{-11};$$

$$HGaO_3^{2-} \rightleftarrows H^+ + GaO_3^{3-}; \quad K_{3\,дис} = \frac{[H^+]\,[GaO_3^{3-}]}{[HGaO_3^{2-}]} = 2 \cdot 10^{-12};$$

диссоциация по основному типу:

$$Ga\,(OH)_{3_{тв}} = Ga\,(OH)_2^+ + OH^-;$$

$$Ga\,(OH)_2^+ \rightleftarrows Ga\,(OH)^{2+} + OH^-; \quad K'_{2\,дис} = \frac{[OH^-]\,[Ga\,(OH)^{2+}]}{[Ga\,(OH)_2^+]} = 1{,}6 \cdot 10^{-11};$$

$$Ga\,(OH)^{2+} \rightleftarrows Ga^{3+} + OH^-; \quad K'_{3\,дис} = \frac{[OH^-]\,[Ga^{3+}]}{[Ga\,(OH)^{2+}]} = 4 \cdot 10^{-12}.$$

Последовательные и общие константы устойчивости комплексов, образуемых галлием с гидроксил-ионами, определялись также в работах [16, 318, 436, 815]. Общие константы устойчивости выражаются уравнением:

$$\beta_n = \frac{[Ga\,(OH)_n^{3-n}]}{[Ga^{3+}]\,[OH^-]^n},$$

а последовательные могут быть вычислены из значений β_n:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \ldots \cdot K_n.$$

В табл. 3 приведены величины логарифмов найденных констант.

Таблица 3

Константы устойчивости комплексов галлия с гидроксил-ионами

$\lg \beta_n$			$\lg K_n$			Литература
$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	
12,64	24,90	36,78	—	—	—	[16]
13,56	26,76	39,71	13,56	13,20	12,95	[436]
—	—	36,30	—	—	—	[318]
—	—	—	11,40	10,80	—	[815]

Для первой константы диссоциации свежеосажденной гидроокиси галлия в кислой среде Латимер [318] приводит величину $K_{1\,\text{дис}} = 1{,}0 \cdot 10^{-15}$.

Кислотные свойства гидроокиси галлия выражены несколько сильнее, чем гидроокиси алюминия. Поэтому первая выделяется из растворов при pH 3,4—9,7 [268, 269, 676, 814, 815, 1308], а вторая при pH 4,1—10,6. Величина произведения растворимости гидроокиси галлия $Ga(OH)_3$ характеризуется значениями $7{,}1 \cdot 10^{-36}$ [1095]; $1 \cdot 10^{-34}$ [268, 269] и $\sim 10^{-35}$ [1123].

pH осаждения и растворения гидроокиси галлия, полученные при титровании кислых растворов 0,1 *N* раствором едкого натра, даны в табл. 4. На рис. 1 приведена зависимость величин pH начала выделения гидроокиси галлия и гидроокисей близких к нему элементов от концентрации катиона в растворе [178].

Таблица 4

pH осаждения, коагуляции и растворения гидроокиси галлия [220, 1123]

Раствор соли галлия	Начало осаждения		Заметная коагуляция		Растворение осадка	
	pH	NaOH/Ga, моли	pH	NaOH/Ga, моли	pH	NaOH/Ga, моли
0,005 *M* $Ga_2(SO_4)_3$	3,40—3,45	0,2	4,7—4,8	2,6—2,5	9,6—9,4	4,1—4,2
0,01 *M* $GaCl_3$ . .	3,48—3,50	2,6	6,7—6,8	2,8—2,9	9,6—9,8	4,0

Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации галлия pH выделения его гидроокиси смещается в более кислую область. По мере увеличения температуры pH осаждения гидроокиси галлия незначительно снижается; при 10° С галлий осаждается из сернокислых растворов при pH 3,03, а при 40° С — при pH 2,68 [178].

Присутствие в растворе многоатомных спиртов жирного ряда оказывает небольшое маскирующее действие на галлий в щелоч-

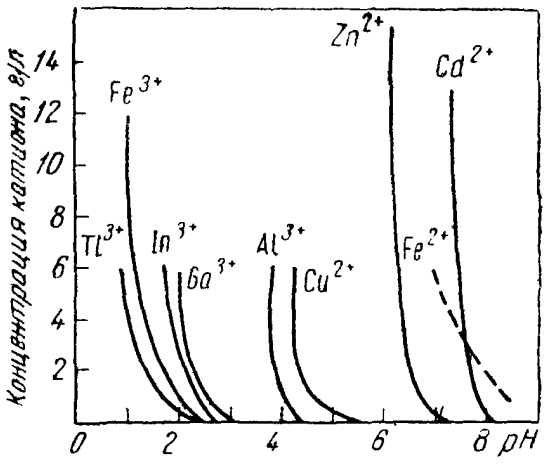


Рис 1 Значения pH осаждения гидроокисей ряда металлов в зависимости от концентрации катиона

ном растворе, сдвигая величину pH начала выделения гидроокиси галлия в более кислую область [416]. Так, pH выделения гидроокиси галлия из растворов без комплексообразующего реагента 3,4—9,7, в присутствии этиленгликоля 3,4—9,7; глицерина 3,4—9,6; маннита 3,4—9,2. Следовательно, маннит образует с галлием более прочный комплекс, чем глицерин.

Осаждение гидроокиси галлия из растворов его хлорида характеризуется рис. 2 [480]. В присутствии 2,5—2,8 экв. щелочи образуется нерастворимая основная соль $Ga(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$, полное осаждение которой заканчивается при 2,8 экв Вначале образуются растворимые основные соли $Ga(OH)Cl_2$ и $Ga(OH)_2Cl$, диссоциирующие в растворе соответственно на ионы $GaOH^{2+}$ и $2Cl^-$ и $Ga(OH)_2^+$ и Cl^-. При $NaOH : GaCl_3 > 3 : 1$, осадок $Ga(OH)_3$ растворяется с образованием галлата $NaGaO_2$ или $Na[Ga(OH)_4]$ (гидратированная форма). Известны галлаты почти всех металлов I и II групп периодической системы элементов. Галлаты щелочных металлов или аммония хорошо растворимы. Растворы галлатов по физико-химическим свойствам очень напоминают алюминатные растворы, но чрезвычайно стабильны в присутствии некоторого избытка щелочи. В противном случае они подвергаются частичному гидролизу с осаждением гидроокиси.

В кислых растворах галлий находится в виде ионов Ga^{3+}; о форме существования галлия в щелочных растворах имеются различные представления. Опытами по диффузии растворов галлата через целлофановую перегородку было определено [679], что молекулярный вес галлат-иона равен 270, что соответствует составу иона $[Ga_2(OH)_8]^{2-}$. Другие авторы [815] считают, что в щелочных растворах существует галлат натрия, в результате диссоциации которого образуются анионы GaO_3^{3-}.

Константы гидролиза: $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$.

В работе [930] указывается, что в щелочных растворах галлий существует в виде безводных или гидратированных ионов GaO_2^{3-}, возможность димеризации которых не подтверждается криоскопическим анализом. На основании физико-химических исследований установлено, что в растворах натриевой щелочи существуют только ионы моногаллата [217, 221, 222, 480, 930]. При этом не отрицается возможность образования галлатов с большей сте-

пенью координационного насыщения (типа $M_3Ga(OH)_6$) и наличия в растворах ионов галлата натрия.

Литературные данные последних лет показывают, что галлаты щелочных металлов следует рассматривать как электролиты, распадающиеся в водных растворах на ионы по схеме [178]:

$$MGaO_2 \rightleftarrows M^+ + GaO^-_2.$$

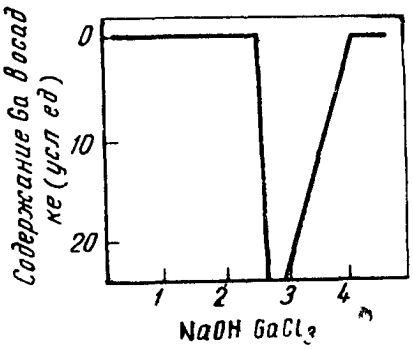


Рис 2. Осаждение гидроокиси галлия из хлоридных растворов

При взаимодействии растворов галлата и бикарбоната натрия при pH 9,2—10 образуется устойчивый галлокарбонат натрия $Na[Ga(OH)_2CO_3]\cdot aq$ ($Na_2O\cdot Ga_2O_3\cdot 2CO_2\cdot nH_2O$) [401, 402]. Это белый мелкокристаллический, слегка гигроскопичный порошок, легко разлагающийся под действием кислот и щелочей; разрушается также кипящей водой. При нагревании до температуры >200° С галлокарбонат начинает разлагаться с потерей углекислоты и воды, при 500° С полностью переходит в галлат натрия. Аналогично алюмокарбонату, галлокарбонат натрия обладает ионообменными свойствами: ион натрия способен замещаться другими катионами. Так, при взаимодействии галлокарбоната с раствором нитрата серебра получен галлокарбонат серебра состава $Ag_2O\cdot Ga_2O_3\cdot 2CO_2\cdot nH_2O$.

В ряду напряжений галлий располагается между железом и цинком.

Соли галлия

Технический галлий (99,6%) очень медленно растворяется при комнатной температуре в соляной, серной и азотной кислотах с образованием иона Ga^{3+} и в щелочах с образованием галлата. В горячих растворах щелочей он растворяется несколько быстрее, а в горячих кислотах — значительно быстрее, чем на холоду. Металл хорошо растворяется в горячей фтористоводородной, а также хлорной кислотах [1306]. По охлаждении из раствора последней осаждается перхлорат галлия, который часто используют в качестве исходного материала для получения различных соединений галлия. Разбавленные кислоты действуют на галлий значительно слабее, чем концентрированные. Это связано с образованием газовой пленки на поверхности металла; если ее удалить, растворение галлия продолжается. Металлический галлий легко растворяется при нагревании со смесью 2 ч. концентрированной серной кислоты и 1 ч. 72%-ной хлорной кислоты [805] Один из лучших растворителей галлия — царская водка.

Действие на галлий серной кислоты сопровождается выделением некоторого количества элементарной серы, которая обволакивает поверхность металла и препятствует дальнейшему его растворению. Серу можно удалить горячей водой, после чего галлий будет продолжать растворяться в кислоте. Растворение галлия в горячей азотной кислоте происходит быстрее, чем в горячих серной или соляной кислотах. В своих соединениях галлий, как правило, трехвалентный положительный [1358]. Соли его бесцветны, большинство из них, образованных сильными кислотами, хорошо растворимы в воде, но в водном растворе сильно гидролизованы. Поэтому водные растворы солей галлия имеют слабокислую реакцию [930, 1123, 1273]. Гидролиз солей галлия протекает легче, чем солей алюминия, по следующим реакциям [815]:

$$Ga^{3+} + H_2O \rightleftarrows GaOH^{2+} + H^+; \quad (1)$$

$$GaOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Ga(OH)_2^+ + H^+; \quad (2)$$

$$Ga(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Ga(OH)_3 + H^+, \quad (3)$$

причем процесс в целом определяется первой реакцией. В табл. 5 приведены константы гидролиза Ga^{3+}, полученные различными методами.

Таблица 5

Константы гидролиза Ga^{3+}

K_1	K_2	K_3	Литература
$1{,}4\cdot10^{-3}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	—	[815]
$4\cdot10^{-2}$	$1{,}79\cdot10^{-2}$	$7{,}6\cdot10^{-3}$	[16]
$3{,}6\cdot10^{-1}$	$1{,}6\cdot10^{-1}$	$8{,}9\cdot10^{-2}$	[436]

Гидролиз солей галлия в разбавленных кислых растворах характеризуется линейной зависимостью между величиной pH и логарифмом концентрации ионов галлия [1123].

Сульфат галлия кристаллизуется из растворов в виде $Ga_2(SO_4)_3\cdot nH_2O$, образуя мягкие белые пластинки или звезды. Количество молекул воды в этом соединении зависит от температуры кристаллизации. При комнатной температуре из растворов осаждается сульфат состава $Ga_2(SO_4)_3\cdot 20H_2O$. При нагревании почти вся вода удаляется; безводная соль выше 520° С разлагается с отщеплением SO_3. При высокой температуре сульфат в значительной степени летуч [423, 1254]. С сульфатами одновалентных металлов и аммония сульфат галлия легко образует двойные соли типа квасцов $MGa(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ [74]. Квасцы галлия в разбавленных растворах практически полностью диссоциируют на ионы.

Нитрат галлия кристаллизуется из азотнокислого раствора в виде октагидрата $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$. Это расплывающиеся бесцветные призмы, сильно преломляющие свет (т. пл. ~65° С). При нагревании в токе воздуха при температуре ~40° С соединение переходит в безводную соль $Ga(NO_3)_3$ [1254].

Перхлорат галлия в зависимости от условий кристаллизуется с 6 и 9,5 молекулами воды [806, 1063, 1205, 1209, 1273].

Галогениды галлия. Известны галогениды трех- и двухвалентного галлия. Все они, кроме GaF_3, хорошо растворимы в воде и некоторых органических растворителях.

Дигалогениды очень легкоплавки и гигроскопичны, при высоких температурах разлагаются на металл и галогенид трехвалентного галлия. Галогениды галлия очень летучи (табл. 6); это свойство используют для отделения галлия от примесей.

Таблица 6

Физические свойства галогенидов галлия [423, 804]

Галогенид	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Цвет
$GaCl_3$	77,9	201,3	Бесцветный
$GaCl_2$	170,5	535	То же
$GaBr_3$	121,5	279	» »
GaJ_3	212	346	Слабо-желтый
GaF_3	>1000	Возгоняется при 900—1000°	Белый

Хлорид галлия образует длинные белые кристаллы, расплывающиеся на влажном воздухе с гидролитическим отщеплением хлористого водорода. В растворах хлорид галлия устойчив при pH <3,4. При более высоких значениях pH он подвергается гидролизу с выделением гидроокиси галлия. $GaCl_3$ легко и без разложения растворяется в эфире. Из 5—7 *N* HCl трихлорид галлия хорошо экстрагируется эфирами, бутилацетатом и некоторыми другими органическими растворителями, что используется для отделения галлия от других элементов [390]. $GaCl_2$ — бесцветные кристаллы, бурно разлагающиеся водой с выделением водорода [678].

Бромид галлия $GaBr_3$ и иодид GaJ_3 бесцветны и по свойствам и значительной степени похожи на трихлорид галлия. $GaBr_2$ по своим свойствам аналогичен $GaCl_2$.

Из фторидов галлия известен только GaF_3; низшие его фториды не получены. Однако в спектре поглощения газов, получающихся при взаимодействии фторида алюминия с металличе-

ским галлием при 1000° С, обнаружено присутствие фторида одновалентного галлия GaF [53].

Безводный фторид галлия бесцветен, плохо растворим в воде и в разбавленной кислоте даже при нагревании. При нагревании до 800° С возгоняется, не плавясь. При растворении гидроокиси галлия во фтористоводородной кислоте или при действии последней на окись галлия [943] выделяется тригидрат $GaF_3 \cdot 3H_2O$, хорошо растворимый в воде [480] и в разбавленной соляной кислоте [423]. Ионы галлия прочно связываются в растворах с ионами фтора, поэтому в присутствии последних не удается аналитически определить галлий большинством известных методов. Фторид галлия мало диссоциирован в растворе.

Известны оксигалогениды галлия (оксихлорид, оксибромид, оксииодид и оксифторид) [678а], а также хлоридные [11, 451, 852, 856, 990, 1153, 1375], бромидные [11, 451, 918], иодидные [11, 451, 918] и фторидные комплексы галлия [262, 451, 479, 849]. Прочность галогенидных комплексов галлия убывает в ряду $Cl > Br > J$ [11].

В табл. 7 приведены величины логарифмов констант устойчивости галогенидов галлия, полученные либо опытным путем, либо с помощью методов сравнительного расчета [451].

Таблица 7

Значения $\lg K_{уст}$ для $Ga^{3+}A_n^-$ ($\mu = 0$)

n	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	n	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
1	6,0*	1,0*	—0,2	—1,6	4	15,3	1,6	—2,9	—7,8
2	10,1	1,2	—1,4	—4,4	5	16,8	1,7	—3,3	—8,9
3	13,1	1,4	—2,3	—6,3	6	(17,8)**	1,8	—3,6	(—9,6)**

* Величины получены опытным путем.

** Приближенные значения

Детально вопрос о составе и прочности фторидных комплексов галлия рассматривается в работе [262]. В зависимости от концентрации F^--иона в растворе ($\mu = 0{,}5$; 25° С) могут существовать ионы GaF^{2+}, GaF_2^+, GaF_4^-, GaF_5^{2-}, фторид GaF_3. Логарифмы констант устойчивости соответствующих комплексов: 4,52; 3,80; 1,52; 0,30; 2,74. В работе [479] для GaF_2^+ дается $\lg K_{уст} = 8{,}85$. Логарифм суммарной константы устойчивости GaF_5^{2-} равен 13,89,

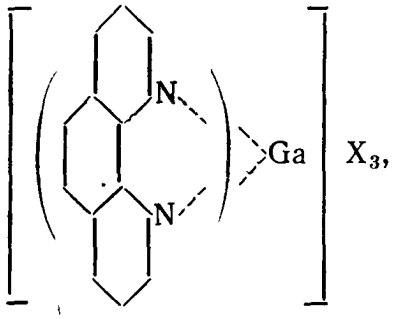
Галогениды галлия образуют с галогенидами некоторых металлов комплексные соединения типа $M_3GaГ_6$ и $MGaГ_4$ (в комплексных хлоридах, бромидах и иодидах координационное число галлия равно 4 [501]; в большинстве же комплексных фторидов

оно равно 6 [11]). Некоторые из этих комплексов весьма устойчивы. Например, кристаллический NH_4GaCl_4 хорошо растворяется в воде без заметного гидролиза. Особенно характерно образование фторогаллатов общей формулы M_3GaF_6, где M — щелочной металл [877]. Известен ряд соединений [869, 1241], выделенных из водных растворов при взаимодействии фторида галлия с фторидами Li, K, Na, Cu, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, например $K_2(GaF_5 \cdot 5H_2O)$, $M(GaF_4 \cdot 2H_2O)$, где M — Rb, Cs; $M_3(GaF_6)_2 \cdot H_2O$, где M — Ba, Sr. При растворении комплексные соединения фторида галлия диссоциируют с образованием щелочного фторида и фторида галлия; последний, в свою очередь, диссоциирует с образованием иона GaF_2^+. Других ионов, содержащих галлий, в таких растворах не обнаруживается [216].

При введении в слабокислый раствор соли галлия фторида натрия выделяется осадок состава $13NaF : 5GaF_3$, т. е. $NaF : GaF_3 = 2{,}6 : 1$ [480]. Полностью галлий переходит в осадок, если $NaF : GaF_3 \geqslant 8 : 1$. Комплексный фторид галлия $13NaF : 5GaF_3$ мало растворим в воде (~0,31% при 25° С), на этом основан метод отделения галлия от Co, Ni, Cu, Zn, Mn и Cd, фториды которых имеют значительную растворимость (см. гл. III). Галоидные соли галлия характеризуются сильной склонностью к реакциям присоединения. Их кристаллогидраты, выделенные из растворов, всегда содержат несколько молей воды и чаще всего имеют состав $GaГ_3 \cdot 6H_2O$. С аммиаком в водных растворах галлий комплексов не образует, но в безводном состоянии или в неводных растворах некоторые соединения галлия дают аммиакаты различного состава. Например, при действии аммиака под давлением на эфирный раствор трихлорида галлия выделяется осадок $GaCl_3 \cdot 5NH_3$. Эти аммиакаты мгновенно гидролизуются. Моноаммиакат $GaCl_3 \cdot NH_3$ устойчив и начинает разлагаться лишь при температуре выше 450° С. Известно комплексное соединение, являющееся продуктом присоединения пентахлорида фосфора к хлориду галлия $PCl_5 \cdot GaCl_3$ [1210].

Трихлорид галлия также способен к реакциям присоединения с различными органическими веществами, содержащими азот, кислород или серу [859]. Многие из таких продуктов присоединения плавятся и даже перегоняются без разложения. Так, с нитробензолом $GaCl_3$ образует два соединения: конгруэнтно плавящийся $GaCl_3 \cdot C_6H_5NO_2$ и $GaCl_3 \cdot 2C_6H_5NO_2$ [504]. С пиридином образуются два комплекса: $[Py_2GaCl_2]GaCl_4$ и $[Py_2GaCl_2]Cl$ [219, 860]. С ацетоном, ацетилхлоридом, бензилхлоридом $GaCl_3$ дает соединения состава 1 : 1 [858]. Соединение с пиридином растворяется в холодной воде без заметного гидролиза. Большинство других соединений, подобно аммиакатам, разлагаются водой [224]. При образовании комплексных соединений с ортофенантролином хлорид галлия присоединяет две молекулы фенантролина $GaCl_3 \cdot 2Phen$, а бромид и иодид — три: $GaBr_3 \cdot 3Phen$, $GaJ_3 \cdot 3Phen$.

Комплексные бромид и иодид галлия имеют строение



где X — ионы брома или иода.

Строение комплексного хлорида более сложно. Соединения эти довольно устойчивы — галлий из них не осаждается щелочью [218].

При сливании растворов безводных этилендиамина и хлорида галлия в абсолютном метиловом спирте получены соединения хлорида галлия с одной, двумя и тремя молекулами этилендиамина. В воде они неустойчивы и при нагревании разлагаются с образованием хлорида галлия [282]. Галлий образует стабильный комплекс с фталоцианином (HSO_4) — GaPcCl [50], а также комплексные соли с ионом 2,3,5-трифенилтетразолия $RGaCl_4$ [1244], диантипирилметаном и диантипирилфенилметаном [95], получающимися из компонентов в 6 *N* HCl. Экстракция последней соли хлороформом может быть использована как удобный метод выделения галлия (см. гл. III).

Фосфат галлия $GaPO_4 \cdot 2H_2O$ выделяется в виде желатинообразного осадка при нейтрализации растворов, галлиевых солей в присутствии фосфатов. При значении pH ~5 осаждение проходит количественно. Осадок растворяется в минеральных кислотах. В присутствии избытка фосфорной кислоты образуется растворимая кислая соль $GaPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$ [484]. При взаимодействии раствора $GaCl_3$ с фосфатами щелочных металлов и аммония при pH 2,5—7,5 и 25° С получен ряд соединений [488, 1389]:

$M_2HGa_2(PO_4)_3 \cdot xH_2O$, где M — Na, K, Cs;

$MGa_2(PO_4)_2OH \cdot xH_2O$, где M — Rb, NH_4^+;

$MGaPO_4OH \cdot xH_2O$, где M—Na, K, Rb, NH_4^+;

$Na_2HGa(PO_4)_2 \cdot xH_2O$; $K_3H_3Ga_4(PO_4)_6 \cdot xH_2O$.

Соли галлия образуют комплексные соединения состава 1 : 1 также и с полифосфатами [25, 545].

Арсенат галлия $GaAsO_4 \cdot 2H_2O$ обладает свойствами, аналогичными свойствам фосфата галлия. Наиболее полно он осаждается при pH ~3, в нейтральной среде осаждение неполное [780].

Сульфиды галлия Ga_2S, GaS и Ga_2S_3 могут быть получены пропусканием паров серы над металлическим галлием, нагретым до 1250° С, или нагреванием окиси галлия в токе серо-

водорода [869]. Галлий энергично соединяется с серой только при нагревании. Образующийся при этом сульфид Ga_2S_3 представляет собой желтое кристаллическое вещество (т. пл. ~1255° С), медленно разлагающееся водой даже на холоду с выделением сероводорода. Ga_2S_3 хорошо растворяется в щелочах с образованием галлатов. С сульфидами щелочных металлов Ga_2S_3 образует тиогаллаты $M_2Ga_2S_4$ ($MGaS_2$) — малорастворимые в воде комплексные соединения, аналогичные галлатам $MGaO_2$ [178]. Тиогаллаты разлагаются сильными кислотами с выделением сероводорода [222].

Сульфид двухвалентного галлия GaS был получен синтезом из элементов [869], а также нагреванием Ga_2S_3 до 800° С в токе водорода или осаждением галлия из уксуснокислого раствора с помощью сероводорода. GaS — вещество желтого цвета, нерастворимое в воде и плавящееся при ~965° С [423]. При пропускании сероводорода над металлическим галлием при 1000° С образуется моносульфид галлия Ga_2S, распадающийся при нагревании выше 800° С на Ga_2S_3 и Ga. Ga_2S легко разлагается водой и разбавленными кислотами [423, 835].

С а з о т о м и ф о с ф о р о м галлий образует соответственно нитриды GaN и $Ga(N_3)_3$ [89, 183, 483, 870, 946] и фосфид GaP [445, 496, 1066].

С м ы ш ь я к о м и с у р ь м о й галлий также образует соединения состава 1 : 1 [1088]. Антимонид галлия легко получается сплавлением исходных элементов. Для получения арсенида такой синтез представляет серьезные трудности, так как при температуре плавления арсенида давление пара мышьяка очень велико. Еще в большей степени это относится к фосфиду. Поэтому последний лучше получать косвенным путем, например действием на металл фосфористого водорода при 900—950° С [445]. Прямой синтез GaP может быть осуществлен в расплаве висмута, используемого в качестве индифферентного растворителя [496]. GaN, GaP, GaAs, GaSb — устойчивы по отношению к кислороду и влаге воздуха и лишь с трудом разлагаются кислотами. От нитрида к антимониду наблюдается постепенное нарастание металлических свойств. Все эти соединения являются полупроводниками.

С в о д о р о д о м галлий образует гидрид галлия (дигаллон) Ga_2H_6 [423]. Известны сложные гидриды галлия со щелочными металлами, общая формула которых $MGaH_4$ [178].

С у г л е р о д о м и к р е м н и е м галлий никаких соединений не образует. С бором реагирует с очень большим трудом, образуя металлоподобный борид GaB_{12} [719].

Галлий дает комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами [513].

Галлий может быть центральным атомом в г е т е р о п о л и-с о е д и н е н и я х. Например, при прибавлении раствора нитрата галлия к горячему раствору парамолибдата аммо-

ния образуется белый осадок гексамолибдогаллата аммония $(NH_4)_3[Ga(HMoO_4)_6]\cdot 7H_2O$[223].

Описан монороданидный комплекс галлия $GaSCN^{2+}$ ($\lg K_{уст} = 15{,}2 \pm 2{,}1$; $\mu = 0{,}6$; 20° С) [308].

Важную роль в аналитической химии галлия играют ферроцианиды. Ферроцианид галлия $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ получил еще Лекок де Буабодран [1018] при выделении галлия из кислых растворов. Состав осадков был подробно изучен Тананаевым [479, 481]. До отношения $M_4[Fe(CN)_6] : GaCl_3 = 0{,}75$ в исходной смеси в системах $GaCl_3 — M_4[Fe(CN)_6] — H_2O$ (где M — Li, Na, K, Rb и Cs) образуется нормальный ферроцианид галлия $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$. При избытке $M_4[Fe(CN)_6]$ химизм в системах усложняется по мере перехода от лития к калию. Так, при любых соотношениях $GaCl_3$ и $Li_4[Fe(CN)_6]$ образуется нормальная соль $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$. При реакции с $Na_4[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ образуются смешанные соли $NaGa[Fe(CN)_6]$ и $KGa[Fe(CN)_6]$ (и, по-видимому, также $RbGa[Fe(CN)_6]$ и $CsGa[Fe(CN)_6]$), первая из которых разлагается водой, вторая, более, прочная, растворима конгруэнтно. Произведение растворимости $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ равно $1{,}5\cdot 10^{-34}$, что соответствует растворимости $1{,}5\cdot 10^{-5}$ *моль/л* [90]. С феррицианидом галлий осадков не образует.

Соединения галлия с органическими кислотами. При прибавлении ацетата натрия к раствору соли галлия выпадает белый мелкокристаллический осадок нерастворимого в воде основного ацетата $Ga(CH_3CO_2)_2\cdot 3Ga_2O_3\cdot 6H_2O$. Соль эта легко растворяется в кислотах. Нормальные ацетат и формиат галлия до сих пор не получены.

При растворении гидроокиси галлия в растворах молочной, винной, лимонной и щавелевой кислот образуются соли, которые могут быть выделены из растворов в виде кристаллогидратов. Все они растворимы в воде, а лактат и оксалат также и в спирте [780]. С ионами тартрата в водном растворе галлий образует комплексные ионы катионного и анионного типа [418, 438, 479]. Первые из них образуются при относительно низких значениях pH и избытке $GaCl_3$. При этом сначала образуется ион $Ga(HC_4H_4O_6)^{2+}$, который по мере повышения pH переходит в более устойчивый ион $Ga(C_4H_4O_6)^{+}$ и затем при значениях pH, близких к 7, в $Ga_2(C_4H_2O_6)^{2+}$.

Состав анионных комплексов по мере повышения pH раствора изменяется в следующем порядке:

$$[Ga(HC_4H_4O_6)_5]^{2-},\quad [Ga(HC_4H_4O_6)_2(C_4H_4O_6)]^{2-},$$

$$[Ga(C_4H_4O_6)_2(HC_4H_4O_6)]^{-},\quad [Ga(C_4H_4O_6)_2]^{-}.$$

$$\lg K_{уст} Ga(Tar)_2 = 9{,}76 \pm 0{,}05\ [1347].$$

Большей устойчивостью, по-видимому, обладают комплексные ионы, содержащие во внутренней сфере ион $C_4H_4O_6^{2-}$. Тенденция к комплексообразованию у галлия при одинаковых условиях вы-

ражена сильнее, чем у алюминия [418, 438]. Гидроокись галлия начинает осаждаться из виннокислых растворов при pH ~2,5, гидроокись алюминия — при 3,6. Как правило, наиболее устойчив виннокислый комплекс того элемента, который образует менее растворимую гидроокись [418].

В растворах щавелевой кислоты и ее солей образуются нормальный оксалат $Ga_2(C_2O_4)_3$ и комплексные ионы $[Ga(C_2O_4)_2]^-$ и $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$, находящиеся в равновесии при pH 1,6—7,4 [46, 170, 293, 437, 479, 889]. При более высоких значениях pH равновесие сдвигается в сторону комплексных оксалатов, при меньших значениях — в сторону нормального оксалата [437]. При значениях $pH \geqslant 3$ доминирует комплекс $Ga(C_2O_4)_2^-$ [170]. Полярографическим методом подтверждено существование комплекса $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$ при pH 8,6— 10 [293]. Установлено также существование в растворе иона $[Ga(C_2O_4)]^+$ при $pH \leqslant 1$ [170, 1004]. Суммарная константа устойчивости иона $Ga(C_2O_4)_3^{3-}$ равна $1{,}71 \cdot 10^{15}$ ($\lg K = 15{,}24$ [170], по другим данным — $17{,}98 \pm 0{,}08$ [1347]).

Цитратный комплекс галлия очень прочен при pH 3,0—7,5 [660]. С увеличением pH раствора последовательно образуются различные комплексные формы цитрата галлия [313]:

$[C_3H_4OGa(COOH)_3]^{2+}$;

$[C_3H_4OGa(OH)_2(COOH)_3]^0$ (pH ~3);

$[C_3H_4OGa(OH)_2(COO)(COOH)_2]^-$ (pH ~4);

$[C_3H_4OGa(OH)_2(COO)_3]^{3-}$ (pH > 8).

Дальнейшее добавление щелочи при pH>9—10 разрушает комплекс; при этом галлий остается в растворе, по-видимому, в виде галлата.

Натриевая и аммонийная соли галлиево-лимонной кислоты хорошо растворимы в воде, сама же свободная кислота растворима незначительно.

Таблица 8

Константы устойчивости комплексных соединений галлия с БФГА и 8-оксихинолином

Комплекс	Метод расчета	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	Литература
Ga-БФГА	Рюдберга	10,57	10,34	9,92	10,57	20,90	30,82	[16]
	Бьеррума	10,22	9,99	9,83	10,22	20,18	30,01	
Ga-8-оксихинолин	Рюдберга	14,49	14,08	12,26	14,49	28,57	40,82	[435]
	Бьеррума	14,50	13,90	12,42	14,50	28,40	40,81	
	Дюрссена—Силлена	14,51	13,50	12,49	14,51	28,01	40,50	

Таблица 9

Комплексы галлия с некоторыми органическими реагентами

Реагент	Состав комплекса	pH	μ	lg $K_{уст}$	Литература
Триоксиглутаровая кислота	1:1	2,0—8,5			[503]
Аскорбиновая кислота		2,5—5,5			[472]
Салициловая кислота	GaS_3^{3-}			5,71	[198]
	1:1	3,5	0,02—0,2	2,54—3,98	[743]
Сульфосалициловая кислота	1:1	3,0	0,02—0,2	4,61—3,95	[1160]
Пирокатехин-3,5-дисульфокислота (натриевая соль) (тирон) . .	1:1		0	7,24	[742]
Миндальная (фенилоксиуксусная) кислота	GaA^+, GaA_2^-, GaA_3^{3-}				[1339]
ЭДТА	GaY^-		0,1	20,27±0,1	[439, 693, 952, 1310, 1312]
	H[GaY]				[439]
	$[GaY(OH)]^{2-}$			34,0±0,1	[439, 1347]
Нитрилотриуксусная кислота	1:1	3			[186]
	GaX_2			25,81±0,04	[1347]
1,2-Диаминциклогексан-N, N, N′, N′-тетрауксусная кислота	GaZ			22,91±0,15	[1312]
	GaZ(OH)			35,6±0,1	[1347]
Карминовая кислота	1:1			4,18	[765]
2-Фенилазо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота				0,35±0,1 (в воде)	
				3,82±0,4 (в системе метанол—вода)	[1228]
1,2-Диокси-3-антрахинонсульфокислота	1:2	3—5		9,48	[768]
Дитизон	1:3			1,30	[1212]
Ацетилацетон			→0	$\lg K_1=9,4$	[711, 889,
				$\lg K_2=17,9$	926, 1322,
				$\lg K_3=23,6$	1354]
Нитроацетилацетон	1:3				[757]
o, *o*′-Диоксиазобензол	2:1	6,2			[1291]
Салицилиден-*o*-аминофенол	1:2	4,5			[1290]
Трополон	1:3				[1140, 1141]

Галлий образует нерастворимые внутрикомплексные соединения с N-бензоилфенилгидроксиламином (БФГА) — $Ga(C_{13}H_{10}O_2N)_3$ [16] и 8-оксихинолином — $Ga(C_9H_6NO)_3$ [417, 435, 709, 710].

В табл. 8 даны последовательные $\lg K_n$ и общие $\lg\beta_n$ константы устойчивости БФГА галлия и оксихинолината галлия, вычисленные различными методами.

В табл. 9 приведены комплексы, образуемые галлием с некоторыми органическими реагентами.

Известны комплексные соединения галлия с 2-метилоксином [897], 8-меркаптохинолином (тиооксином) [44] и его галогенопроизводными [43, 45], различными β-дикетонами [775, 788, 1127, 1307, 1349, 1441], N-метиланабазин-α′-азо-α-нафтолом [404], 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом [1157], 7-(2-пиридил-азо-)8-оксихинолином [94], тиазолил-(2-азо-6)-3-диметиламинофенолом (ТАМ) [1112], *бис*-салицилальдегидтриэтилентетрамином [744], изомерными фенилендиарсоновыми кислотами [1217], N-дитиокарбоновыми кислотами глицина, аланина, валина и лейцина [1150], *п*-метоксибензотиогидроксамовой кислотой (МВТНА) [1326], мочевиной [1063], диоксаном [1209] и др. [1297]. Описаны также комплексные соединения Ga^+ с β-дикетонами, салициловым альдегидом и его оксимом, с пиридином и дипиридилом, с ацетилацетоном, бензоилацетоном, этилендиамином, дитизоном и т. д. [610].

Глава II

МЕТОДЫ ОТКРЫТИЯ ГАЛЛИЯ

Химические реакции открытия галлия мало специфичны: им мешают именно те элементы, которые обычно сопровождают галлий. Поэтому последний может быть обнаружен лишь после предварительного отделения от них.

Наиболее надежно галлий может быть открыт спектральным методом.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Галлий легко возбуждается и дает четкий спектр. Обнаружение может быть проведено в пламени, в дуге и в искре. Аналитические линии открытия галлия в дуге и в искре 4172,06; 4032,98; 2943,64 и 2874,24 Å [841].

Ниже указаны элементы, мешающие идентификации линий галлия:

Аналитические линии галлия, Å	Мешающие элементы
4172,06	Au, Cr, Fe, Ir, Mn, Si, Ti, V, Os, Pd, Rh, W, Co, Mo, Ru, Sc, CN
4032,98	Co, Cr, Fe, Os, Sb, In, Mo, Ru, V, Ir, Rh, Sr, Ti, W, Mn, Nb, Ta, Re
2943,64	Bi, Mg, Co, Ir, Ni, Ru, Cr, Fe, Mn, Ti, V, W, Ta
2874,24	Ag, Pb, Fe, Rh, Ru, Cu, Ti, V, Sb, Cr, Ir, Mo, Os, Pt, Re, Ta

Открытие галлия в растворах

Для обнаружения галлия в растворах наиболее пригоден метод пламенной фотометрии, использующий линии 4172,06 и 4032,98 Å [406, 779, 1074]. Потенциал возбуждения 3,07 *эв*. Ме-

шает марганец, дающий линии 4034,6; 4033,1 и 4030,8 Å [750, 840, 841].

Для анализа используют воздушно-ацетиленовое пламя [611, 1074, 1412], ацетилено-кислородное [750], водородно-кислородное [880, 881, 887], а также воздушное пламя, насыщенное смесью аргон — водород (чувствительность 0,02 *мкг* Ga/*мл*)[1440а]. При использовании пламенного спектрофотометра на основе монохроматора УМ-2 и воздушно-ацетиленового пламени чувствительность открытия галлия (λ=4172,06 Å) равна 2 *мкг/мл* [406]. Чувствительность определения галлия с ацетилено-кислородным или водородно-кислородным пламенем значительно повышается при добавлении к испытуемому раствору ацетона [664]. К сожалению, точные указания о границах чувствительности при обнаружении галлия методом фотометрии пламени отсутствуют. Вместо непосредственного обнаружения галлия в спектре пламени его растворов можно применить катодное осаждение галлия на меди или угле с последующим анализом в дуге [1296].

Открытие галлия в металлах, солях, минералах и горных породах

Для обнаружения галлия в металлах обычно непосредственно используют анализируемое вещество в качестве электрода и снимают спектр в дуге или искре. Таким путем галлий определяют в алюминии [674, 840] и железе [875]. При небольшом количестве материала, а также при исследовании порошкообразных веществ и солей используют вспомогательный электрод из угля [784, 848, 882, 941, 1018—1020, 1061, 1086, 1192, 1269, 1401, 1405], который целесообразно предварительно очищать прокаливанием в угольной трубчатой печи при 2700—2800° С [891]. Анализ также проводится в дуге или искре, хотя для легколетучих солей предпочитают пламенно-фотометрическое определение.

В минералах и горных породах качественное открытие галлия лучше всего проводить в дуговом спектре после отделения основных элементов химическим путем [564, 871, 1152, 1192, 1304, 1417].

Имеющиеся в литературе указания о чувствительности открытия отдельных линий не являются однозначными, а зависят от вида наблюдения (визуальный, фотографический), сорта пластинок и конструкции спектрографа [750, 752, 1192, 1296, 1330].

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Галлий легко обнаруживается фотографически в спектре вторичного рентгеновского излучения [747]. Этим методом было проведено определение галлия в минералах при содержании его $<0{,}01\%$ [848], а также в хлоридном растворе [782]. Результаты определений были подтверждены спектроскопическими исследованиями в дуге [848, 1086].

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Открытие галлия «сухим» путем

При прокаливании некоторых солей галлия (нитрат, сульфат, сульфид и др.) в окислительном пламени образуется белый неплавящийся окисел, который при смачивании раствором $Co(NO_3)_2$ и повторном прокаливании переходит в смешанную окись галлия — кобальта от голубого до оливково-зеленого цвета. Чувствительность $<0{,}1$ *мг* Ga [779].

При нагревании Ga_2O_3 в перле буры в водородном пламени перл остается прозрачным до 1365° С, затем мутнеет, а при 1375° С снова становится прозрачным, одновременно окрашиваясь в бледно-голубой цвет [1166]. При нагревании солей галлия с содой на древесном угле в запаянной трубке через некоторое время образуется неплавящийся красный шлак [779].

Открытие галлия в растворах

В растворах галлий может быть обнаружен только в трехвалентном состоянии. Соединения галлия с более низшими ступенями валентности выделены лишь в твердом виде (при растворении происходит окисление галлия до трехвалентного). Однако имеются работы, в которых доказывается существование в водных растворах солей одновалентного галлия [728, 1306, 1437]. Ионы Ga^{3+} бесцветны.

Реакции с органическими реагентами

Реакции с антрахинонами и хинонами. Аммиачный раствор хинализа рина (1,2,5,8-тетраоксиантрахинона) при адсорбции осадком гидроокиси галлия образует соединение сине-фиолетового цвета [577, 589, 712, 1215, 1216, 1432].

Чувствительность реакции повышается при стоянии раствора с осадком, а также в присутствии хлорида аммония. Этой реакцией галлий может быть обнаружен в присутствии больших количеств алюминия и цинка при добавлении к исследуемому раствору соответственно этиламина и пиридина. Мешают реакции Pb, Cu, Sn, Sb, In, Pt, Ge, V, Mo и большие количества железа. Нитрат- и ацетат-ионы замедляют образование соединения.

Ализарин (1,2-диоксиантрахинон) с гидроокисью галлия образует светло-красный лак [577, 589, 712, 1227]. Открываемый минимум 0,5 *мкг* Ga/*мл*. Согласно работе [589] чувствительность 0,05 *мкг*/*мл*. Предельное разбавление $1 : (2 \cdot 10^6)$.

Метод чувствительный, но мало специфичный, так как ализарин образует окрашенные осадки с рядом катионов и, прежде всего, с Al, Fe, In, Cr, Mn, Co, Ni и Zn.

Кузнецовой и Тананаевым разработан метод открытия галлия в присутствии Al, Zn, In, Cr, Ti, Zr, V, Pb, Mg, Co, Ni, Tl, Ag и Cd, включающий предварительное концентрирование галлия на гидроокиси алюминия [299] или гидроокиси титана [298] и последующее открытие его в виде ализаринового лака. Последний извлекают из аммиачно-оксалатного буферного раствора (pH 8—10) эфиром на границу раздела фаз. Алюминий в этих условиях связывается в прочный оксалатный комплекс и не дает окрашенного лака с ализарином [1227]. Большие количества Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+}. Открываемый минимум 1 *мкг* Ga/*мл*.

Описана также цветная реакция галлия с 1,2-диокси-3-антрахинонсульфокислотой, образующей при значениях pH 3—5 комплекс красного цвета [768].

Тетраоксихинон $C_6H_4O_6$ (водный или этанольный раствор) образует с растворами солей галлия при pH 4—5 красно-фиолетовый осадок (при концентрации $Ga \geqslant 10^{-2}$ *M*) или красно-фиолетовое окрашивание (при концентрации до 10^{-5} *M*) [1277]. Осаждение ускоряется в присутствии ацетата натрия, аммиака или органических оснований. Использование раствора реагента в борной кислоте дает возможность проводить цветные реакции на бумаге. Индий ведет себя подобно галлию. В растворах образуется всего один комплекс с соотношением реагент : Ga(In) = 2 : 3. Соли аммония дают в этих условиях светло-желтое окрашивание, но реакция менее чувствительна.

Реакция с флавонами. Морин (2′,3,4′,5,7-пентаоксифлавон) в щелочном растворе в присутствии солей галлия дает интенсивную зеленую флуоресценцию. Открываемый минимум при дневном свете 10 *мкг* Ga/*мл*, в ультрафиолете ~0,05 *мкг* Ga/*мл* [712, 779, 1251]. При проведении реакции в уксуснокислой среде чувствительность повышается [640, 642, 882, 1427]: открываемый минимум 0,17 *мкг* Ga/*мл* (предельное разбавление $1 : 6 \cdot 10^6$) при дневном освещении, в ультрафиолете 0,003 *мкг* Ga/*мл* (предельное разбавление $1 : 3 \cdot 10^8$). Мешающее действие алюминия устраняется добавлением фторида натрия [641]. Открываемый минимум в присутствии алюминия: при дневном освещении 400 *мкг* Ga/*мл*, в ультрафиолете 8 *мкг* Ga/*мл*. Обнаружение галлия морином при дневном свете специфично, в ультрафиолете мешают Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sc, Y, La, Si, Ti, Zr, Th, Sn, As, Sb, Ni, In. Добавлением фторида натрия устраняется флуоресценция Be, Sc, In, Ti, Zr; после прибавления 10%-ной H_2SO_4 она сохраняется только у Zr, Ti, Th, Sn, As, Sb. См. также работу [1201].

Галлий может быть открыт морином с использованием метода хроматографии на бумаге [1298]. При помощи морина в цинковой обманке можно обнаружить 0,0007% Ga. Влияние анионов на открытие галлия морином было изучено в работе [658].

Кверцетин — изомер морина (3,5,7,3′,4′-пентаоксифлавон) [5, 144, 277, 976, 1099] дает желто-зеленую флуоресценцию с солями галлия при pH 2—4. Открываемый минимум: 0,1 *мкг* Ga/*мл* [5]; предельное разбавление 1 : ($1{,}65 \cdot 10^4$) [1099]. Мешают бериллий и индий, дающие флуоресценцию при pH 2—6, а также многие другие катионы.

Реакции с 8-оксихинолином и бихинолилом. 8-Оксихинолин образует с ионами галлия в уксуснокислом растворе бледно-зеленоватый осадок, растворимый в минеральных кислотах и щелочах [838, 839, 898, 916, 1137]. Чувствительность реакции повышается при выдерживании раствора с осадком на водяной бане. Предельное разбавление 1 : ($1 \cdot 10^6$). Реакция не специфична, так как другие металлы (особенно In, Al, Zn, Mg) образуют с 8-оксихинолином аналогичные осадки.

Рекомендуют [158, 1283] открывать галлий добавлением 8-оксихинолина к раствору при pH 2,6—3, с последующей экстракцией хлороформом. Желтая флуоресценция с зеленым оттенком показывает присутствие галлия. Небольшие количества индия не мешают, если экстракция проводится при pH 2,6. Fe (III) восстанавливают до Fe (II) солянокислым гидроксиламином. При pH 3 даже 0,1 *мкг* Ga/5—10 *мл* дает слабую флуоресценцию (объем органической фазы 1 *мл*). В описанных условиях не обнаруживают флуоресценции щелочные металлы, Cu, Ag, Au, Mg, щелочноземельные металлы, Zn, Cd, Hg (I) и (II), Y, La, Ce (III), Al, Tl(I), Ti, Zr, Th, Ge, Sn (II) и (IV), Pb, V, Nb, Ta, As (V), Sb (III), Bi, Cr (III), Mo, Te, Mn, Fe (II), Co, Ni, Pt. Количества алюминия от 25 до 50 *мг* также не мешают.

Отделение галлия от алюминия может быть осуществлено хроматографическим методом на стеклянных пластинках, покрытых сорбентом (силикагель+гипс) [1317]. В качестве элюанта применяют смесь ацетона и концентрированной HCl (100 : 0,5). Пятна рассматривают в ультрафиолете после проявления хроматограммы 0,5%-ным раствором оксихинолина в 60%-ном этаноле и выдерживания в парах аммиака. Открываемый минимум $\geqslant 1$ *мкг* Ga. Желтый флуоресцирующий осадок образуется также при взаимодействии галлия с 5-метил-7-нитрозо-8-оксихинолином (pH 5,30—8,35) [898, 917, 919, 1390], 2-метил-8-оксихинолином [898, 916, 917], 5-метил-8-оксихинолином [898, 916, 917] и с 7-метил-8-оксихинолином [898, 916, 917].

8, 8′-Диокси-5, 5′-бихинолил [650]. 0,1%-ный раствор реагента в диметилформамиде образует с Ga^{3+} осадок желтого цвета. Чувствительность 2 *мкг* Ga. Такие же осадки дают Au^{3+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, UO_2^{2+}, Ni^{2+}.

Реакции с основными красителями. Алюминон (ауринтрикарбоновокислый аммоний) окрашивает раствор хлорида галлия в красный цвет, либо образует красный лак [352, 577, 589, 712,

729]. Чувствительность реакции: 0,35 *мкг* Ga/*мл* [352, 577, 589]; $10^{-2,3}$ *г-ион/л* при pH 3,0; 10^{-4} *г-ион/л* при pH 4,5 [712]. Мешают ионы алюминия и скандия, которые образуют аналогично окрашенные лаки, возникающие, однако, значительно быстрее, чем лак галлия. Индий, таллий и германий в аналогичных условиях дают с алюминоном растворы красного цвета без осадков.

С большей чувствительностью галлий может быть обнаружен по розовой окраске пятна, возникающей при нанесении капли исследуемого раствора на фильтровальную бумагу, импрегнированную спиртовым раствором триметилалюминона (алюмокрезона). Чувствительность 0,065 *мкг* Ga, предельное разбавление $1 : 8 \cdot 10^4$ [306].

Родамин В образует с галлием в 6*N* HCl хлоргаллат родамина В, экстрагирующийся бензолом [1185]. Окрашенный в красный цвет слой бензола проявляет в УФ-свете оранжево-красную флуоресценцию. Положительные помехи обусловливаются ионами Hg^{2+}, Sb^{3+}, TeO_3^{2-} и SCN^- [1245]. Мешающее влияние Sb (V), Fe (III), Tl (III) и W устраняется добавлением $TiCl_3$ перед прибавлением бензола. Открываемый минимум ~0,1 *мкг* Ga. Реакция может быть выполнена капельным методом [789].

Об использовании производных родамина в качестве реагентов для капельного открытия и спектрофотометрического определения галлия см. работу [1356].

Метиловый фиолетовый в кислом растворе в присутствии хлорида (роданида) образует с галлием соединение, экстрагирующееся хлороформом или бензолом в присутствии ацетона [300], улучшающего расслаивание смеси. Окрашивание органического слоя в сине-фиолетовый цвет может быть использовано для открытия (и определения) галлия. При наличии в растворе больших количеств алюминия в качестве экстрагента используют хлороформ, поскольку алюминий не экстрагируется последним в присутствии метилового фиолетового и не оказывает заметного влияния на степень извлечения галлия.

Бриллиантовый зеленый дает с галлием в 6 *N* HCl комплекс, хорошо экстрагирующийся бензолом с образованием зеленого экстракта [297]. Извлечению галлия бензолом способствует Al^{3+}. Не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, Al, In, Ti, Zr, W, Cr, Mo, U, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Bi, Se, Te, Rh, Pd, Ru, Pt, Nb и Ta. Мешают большие количества W, Ag, Hg (I), Ir, Sn (II), F; Fe (III), Au (III), Tl (III), Sb (V) предварительно восстанавливают раствором $TiCl_3$. Метод применяется для открытия галлия в нефелинах, угольной золе, сульфидных минералах и бокситах.

Ксиленоловый оранжевый (3,3′-*бис*-N,N′-ди (карбоксиметил)аминометил-*о*-крезолсульфофталеин) предложен в качестве чувствительного и избирательного реагента для откры-

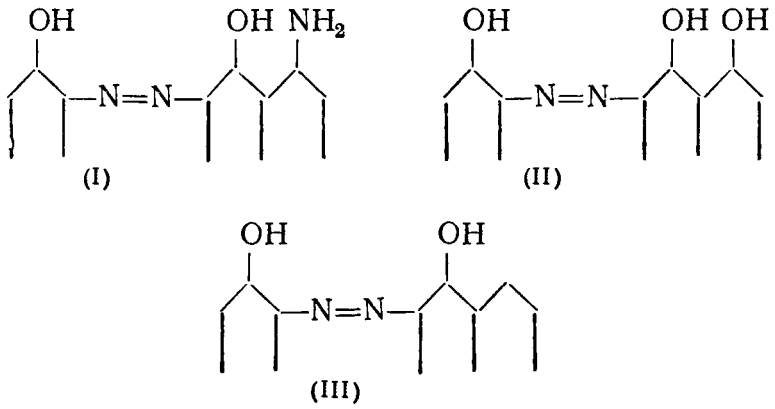
тия галлия [1235]. Метод основан на образовании интенсивно красно-фиолетового комплекса в растворе <0,3 *М* по HCl. Мешающее действие алюминия устраняют добавлением триэтаноламина и фторида аммония. Чувствительность 20 *мкг* Ga/25 *мл* (в присутствии 71 *мг* Al, 2,5 *мг* Fe, 100-кратного избытка In, Cd, Pb, Bi, Mn, Zn, Co, Ni, Hg, Tl, V, Th, Zr и 5-кратного избытка меди). Открытию не мешают щелочные и щелочноземельные элементы.

Описана также цветная реакция галлия с тимолсульфофталексоном, дающим при pH 6 синее окрашивание [1336].

Метиленовый синий в солянокислом растворе образует с галлием соединение состава 1 : 1, окрашивающее бензольный экстракт в ярко-голубой цвет [302, 303].

Чувствительность реакции 50 *мкг* Ga/*мл* бензола. Не мешают: Al, Zn, In, Cd, Cu^{2+}, Ti^{4+}, Pb, Sn (IV), As, Mn (II), Cr (III), Co, Ni, V (V), Mg, Bi, Sb (III), Zn, щелочные и щелочноземельные металлы. Мешающее влияние Fe^{3+} устраняют восстановлением его до Fe^{2+} аскорбиновой кислотой. Мешают сильные восстановители и сильные окислители. Реакция может быть использована для открытия галлия в различных промышленных объектах (в том числе в алюминии), содержащих этот металл.

Реакции с азосоединениями. В качестве чувствительных реагентов на галлий предложены [326, 327] красители, содержащие следующие группировки атомов [276]:



В этих красителях имеются две оксигруппы в *о,о'*-положении к азогруппе, что обусловливает их взаимодействие с солями галлия. Однако наличие (или отсутствие) окси- или аминогруппы в периположении к *о*-оксигруппе приводит к некоторым особенностям образующихся продуктов реакции. В табл. 10 приведены реагенты, которые позволяют обнаруживать $\leqslant$0,15 *мкг* Ga/0,1 *мл* раствора (т. е. предельная концентрация 1 : $(6 \cdot 10^5)$ и меньше). Реагенты 1—5, содержащие группировку (I), при взаимодействии с раствором соли галлия образуют ярко окрашенные соединения. Реагенты 6—9, содержащие группировки (II) и (III), дают с

галлием не только окрашенные, но и флуоресцирующие продукты реакции (в табл. 10 приведены предельные концентрации только для флуоресцентных реакций).

Соли галлия реагируют с указанными красителями преимущественно при низких значениях pH. Цветной реакции на галлий с красителями мешают главным образом In, Sc, Th, а также Fe^{3+}. При низких значениях pH ионы Zn, Ce, Y и La не образуют с ними окрашенных соединений.

Ряд представителей группы *o,o'*-диоксиазокрасителей (солохромовые красители) [64, 325, 366, 391, 407, 712, 988, 1005, 1006, 1247, 1426] и триоксиазокрасителей [325, 576] дает с солями галлия чувствительные флуоресцентные реакции. В табл. 11 приведены реакции галлия с этими красителями, чувствительность открытия галлия по наблюдению оранжево-красного свечения при облучении аналитической кварцевой лампой. Реакции выполняют в присутствии буферных смесей, pH 3—4. Как видно из табл. 11, наиболее пригоден для открытия галлия по флуоресценции реагент 3. В присутствии спирта с солями галлия получается более яркая флуоресценция. Реагенты 6 и 8 реагируют с солями галлия с переменой окраски, причем характерно, что Al, а также In, Mn, Ni, Co, Fe, Ti, Cr (III) и Zn не дают подобного эффекта. Изменение же окраски вызывается многими катионами; так, с красителями 4 и 6 реагируют соли Cr (III), Ni, Co, Ti, Zn и Fe (II), с красителем 8 — соли тех же элементов, кроме хрома. Поэтому перед проведением реакции галлий должен быть отделен от сопутствующих металлов.

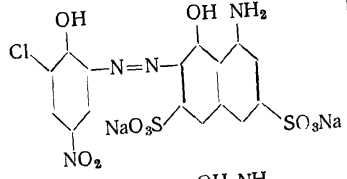
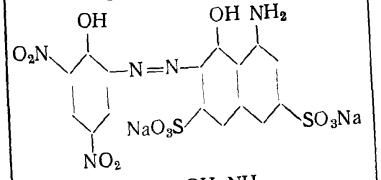
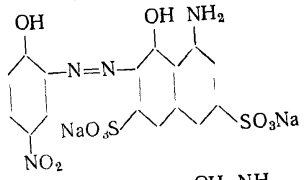
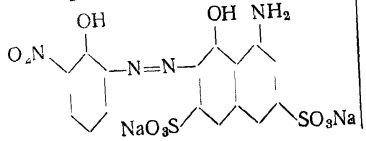
Из солохромовых красителей [712, 1247], которые могут быть использованы для обнаружения галлия, особенно пригоден понтахром сине-черный R [1245]. В табл. 12 приведены реакции флуоресцентного открытия галлия некоторыми триоксиазокрасителями (мешают многие катионы). Для всех соединений установлена чувствительность открытия галлия непосредственно в водном растворе и после извлечения образовавшегося комплекса равным объемом изоамилового спирта. Оптимальное значение pH раствора 3,5. Все эти соединения не дают флуоресценции в отсутствие галлия.

Чувствительным, хотя и не селективным методом обнаружения микроколичеств галлия является капельная реакция с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) или 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР), проводимая на крупинках ионообменной смолы (дауэкс 50 W и дауэкс 1) в присутствии буфера с pH 4,7 и 6,0 соответственно [1090].

Цветные реакции с галлием дают также 7,2-(пиридилазо)-8-оксихинолин [94], N-метиланабазин-α'-азо-α-нафтол [404], 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол [1157], тиазолил-(2-азо-6)-3-диметиламинофенол (ТАМ) [1112] и некоторые азосоединения пиридинового ряда [159а].

Таблица 10

Цветные и флуоресцентные реакции галлия с азосоединениями

Краситель	Соединение	Формула	pH	Окраска соединения	Флуоресценция	Предельная концентрация
1	Галлион		2—3 4—6	Голубая Синяя	–	1:($1 \cdot 10^6$) 1:($4 \cdot 10^5$)
2	Кислотный хром темно-зеленый		3—5	Синяя	–	1:($8 \cdot 10^5$)
3	Палатин хром зеленый		3—6	Голубая	–	1:($8 \cdot 10^5$)
4*	—		2—3 4—6	Голубая Синяя	–	1:($8 \cdot 10^5$)

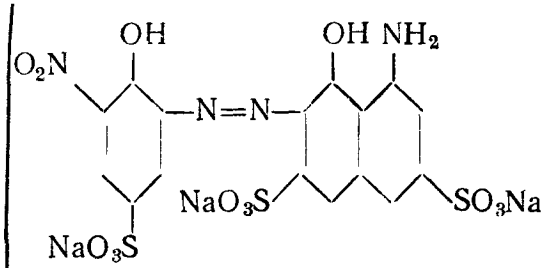
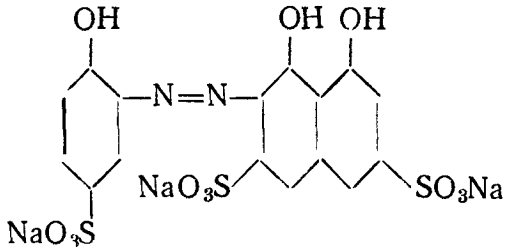
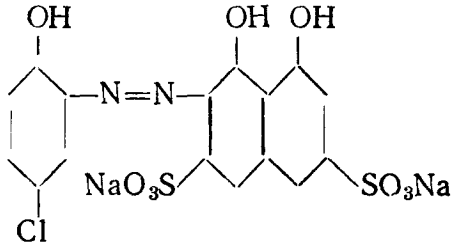
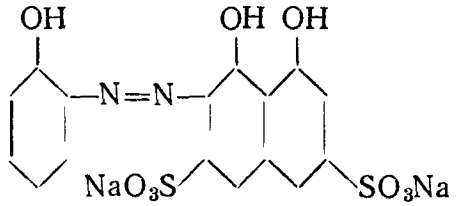
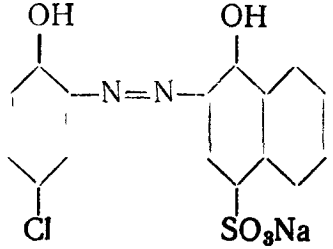
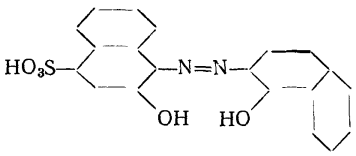
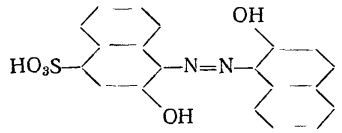
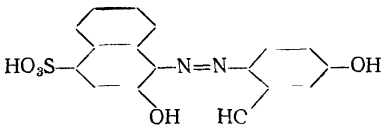
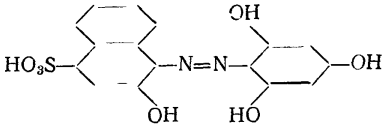
5*	—		2—3 4—6	Голубая Синяя	—	1.(1·10⁴)
6	Кислотный хром синий К		4—8	Фиолетово-красная	Красная	1*мкг* Ga/*мл* (1·10⁶) Мешают: Al, Sc, Th, Y, Fe
7	Кислотный хром темно-синий		3—5	Фиолетовая	Красная	1,4 *мкг* Ga/*мл* 1:(7·10⁵) Мешают: Al, Fe
8	Прямой синий В		3—5	Фиолетовая	Красная	1,6 *мкг* Ga/*мл* 1:(6·10⁵) Мешают: Al, Fe
9	Кислотный хром темно-синий 3К		1—5	Фиолетово-красная	Ярко-розовая	1,2 *мкг* Ga/*мл* 1:(8·10⁵) Мешают: Sc, In, Y, Fe

Таблица 11

Реакции *о,о'*-диоксиазокрасителей с солями галлия

Краситель	Соединение	Формула	Окраска раствора с красителями и галлием		Чувствительность обнаружения галлия, *мкг*
			Ga	холостой раствор	
1	4-Сульфо-2-оксинафталин-1-азо-2,1-оксинафталин (солохромовый черный)		Фиолетовая	Красно-фиолетовая	0,5
2	4-Сульфо-2-оксинафталин-1-азо-1,2-оксинафталин		То же	То же	1,0
3	4-Сульфо-2-оксинафталин-1-азо-4-1,3-диоксибензол (сульфонафтолазорезорцин)		Красная	Темно-красная	0,05—0,1
4	4-Сульфо-2-оксинафталин-1-азо-4-1,3,5-триоксибензол		Малиновая	Желтая	0,2

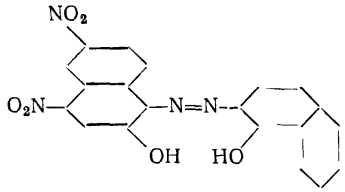
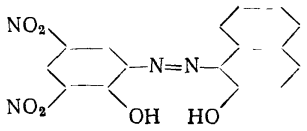
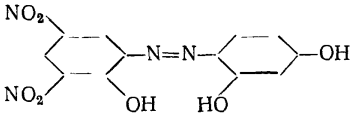
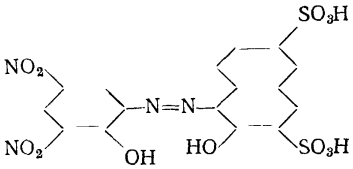
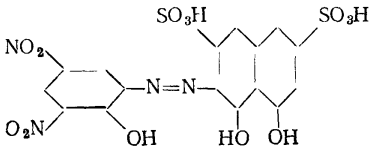
5	2-Окси-4,6-динитробензол-1-азо-2,1-оксинафталин		Серовато-фиолетовая		—
6	1-Окси-4,6-динитробензол-2-азо-1,2-оксинафталин		Красная	Желто-розовая	—
7	1-Окси-4,6-динитробензол-2-азо-4-1,3-диоксибензол		Коричневато-желтая		—
8	1-Окси-4,6-динитробензол-2-азо-1,2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота		Малиновая	Красно-желтая	0,2
9	1-Окси-4,6-динитробензол-2-азо-2-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота		Фиолетовая	Красно-фиолетовая	—

Таблица 12

Флуоресцентное открытие галлия с триоксиазокрасителями

Реагент	Среда	Флуоресценция	Чувствительность, *мкг/мл*
2,2′,4′-Триокси-1,1′-азобензол	Водный раствор	Красная	0,08
	$C_5H_{11}OH$	Оранжевая	0,01
2,2′,4′-Триокси-1,1′-азобензол-5-сульфокислота	Водный раствор	Оранжево-красная	0,01
2,2′,4′-Триокси-1,1′-азобензол-3,5-дисульфокислота	То же	Оранжевая	0,004
2,2′,4′-Триокси-5-нитро-1,1′-азобензол	$C_5H_{11}OH$	Зелено желтая	0,002
2,2′,4′-Триокси-5-нитро-1,1′-азобензол-3-сульфокислота	$C_5H_{11}OH$	Желтая	0,0006
2,2′,4′-Триокси-5-хлор-1,1′-азобензол	Водный раствор	Красная	0,12
	$C_5H_{11}OH$	Красно-оранжевая	0,02
2,2′,4′-Триокси-3-хлор-1,1′-азобензол-5-сульфокислота	Водный раствор	Оранжевая	0,02
2,2′,4′-Триокси-3-хлор-5-нитро-1,1′-азобензол	$C_5H_{11}OH$	Зелено желтая	0,02
2,2′,4′-Триокси 5-хлор-1,1′-азобензол-3-сульфокислота (люмогаллион ИРЕА)	Водный раствор	Оранжево-красная	0,002
	$C_5H_{11}OH$	То же	0,001

Другие красители, дающие цветные реакции с галлием (*п*-нитробензолазопирокатехин, основание Шиффа, дифенилкарбазон), хотя и являются высокочувствительными, но обладают очень незначительной специфичностью. Однако некоторые из них все же могут быть использованы для обнаружения галлия при условии предварительного отделения его от мешающих элементов [407].

Реакции с продуктами конденсации салицилового или резорцилового альдегидов с производными гидразина и ароматическими аминами. Галлий может быть открыт (определен) одновременно со скандием и цирконием в присутствии почти всех других катионов (за исключением алюминия и железа) по синей флуоресценции в УФ-свете их комплексов с продуктами конденсации салицилового или резорцилового альдегидов с производными гидразина и ароматическими аминами [899, 900, 1203]. Метод позволяет определять до 0,04 *мкг* Sc, 0,06 *мкг* Ga и 0,5 *мкг* Zr.

С помощью салицилиден-*о*-аминофенола (салицилаль-*о*-аминофенол) галлий открывают по зелено-желтой флуоресценции при pH 4,0—5,0 с чувствительностью 0,15 *мкг/мл* [1203].

Семикарбазон салицилового альдегида (салицилалсемикарбазид) при pH 3,0—4,0 дает с галлием соединение с сине-голубой флуоресценцией. Чувствительность 0,02 *мкг* Ga/*мл* [271].

Дисалицилалтетраметилендиамин и дисалицилалэтилендиамин в водных или в водно-спиртовых растворах образуют с галлием соединения, экстрагирующиеся бензолом из водного раствора при pH 3,8—9,0 [275] и люминесцирующие в нем сильнее, чем в воде. Дисалицилалтетраметилендиамин пригоден для открытия галлия в присутствии 100—200-кратного избытка большинства элементов II и III групп периодической системы. Мешающее влияние ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} частично устраняется тиосульфатом натрия.

Оптимальное значение pH люминесценции соединений галлия с обоими реагентами 3,8; открываемый минимум 50 *мкг* Ga/50 *мл*.

Обнаружение галлия при помощи реакций осаждения. Таннин ~ $C_{76}H_{52}O_{46}$ образует с солями галлия нерастворимое адсорбционное соединение гидроокиси галлия с гидрозолем таннина [135]. По появлению белых хлопьев может быть обнаружено 0,2 *мкг* Ga/*мл* [предельное разбавление $1 : (5 \cdot 10^6)$].

Реакция неспецифична, так как Ta, Nb, Ti, Zr, U, Th и другие элементы также образуют с таннином нерастворимые адсорбционные соединения. В присутствии Cd, Be, Tl, Zn, Ni, Co, Mn реагент может быть применен для обнаружения галлия.

Купферон (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина) образует с солями галлия в сернокислом растворе белый хлопьевидный осадок [1138]. Метод применяется для обнаружения галлия в присутствии алюминия [1295, 1308].

Камфарная кислота [1,2,2-триметилциклопентандикарбоновая кислота-(1,3)] в 0,6 *N* уксуснокислом растворе соли галлия выделяет осадок [624, 626]. Образование осадка ускоряется при нагревании. Чувствительность реакции не исследована. Открытию галлия мешают индий, железо и другие металлы, осаждающиеся камфарной кислотой; Zn, Cd, Pb, Mn, Ni, Co, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Pr и Nd не мешают.

Прочие реагенты. Резорцин (*м*-диоксибензол) в аммиачном растворе дает с ионами галлия сине-фиолетовое окрашивание [1057], интенсивность которого зависит не от количества галлия, а от количества резорцина. О содержании галлия можно судить лишь по скорости возникновения окраски. Открываемый минимум 10 *мкг* Ga.

При взаимодействии спиртового раствора диокси-1,2-нафталиндифенилкарбинола (DNDC) с солями галлия (индия) в слабокислой среде [1278] при концентрации $Ga(In) > 10^{-2} M$ образуется красно-фиолетовый осадок, а в случае разбавленных растворов (до $0{,}5 \cdot 10^{-4} M$) происходит только окрашивание раствора в красно-фиолетовый цвет. Аммиачные растворы необходимо подкислять борной кислотой (H_3BO_3). Для открытия галлия (индия) к испытуемому раствору, содержащему DNDC, добавляют аммиак, что вызывает окрашивание раствора в красно-фиолетовый цвет. При прибавлении H_3BO_3 в присутствии галлия (индия) цвет раствора не меняется, в противном случае раствор становится бледно-желтым, что характерно для раствора DNDC в слабокислой среде. Чувствительность реакции 1,4 *мкг* Ga/*мл*.

В разбавленных растворах галлий образует с реагентом комплекс состава DNDC : Ga = 3 : 1. В числе многих других ионов (Li, Be, In, Tl^{3+}, La, Ce^{3+}, Y, Zr^{4+}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-}) галлий может быть отчетливо и быстро идентифицирован методом электромиграции на бумаге [756].

Галлий дает цветные реакции с ауринмоно- (2 *мкг/мл*) и ауринди- (0,8 *мкг/мл*) карбоновыми кислотами [577, 589], эриохромцианином R (0,6 *мкг/мл*) [577, 589], эриохромазуролом (0,5 *мкг/мл*) [577, 589], гистазарином (0,8 *мкг/мл*) [577, 589], пурпурином (0,01 *мкг/мл*) [577, 589, 712], гематоксилином (10^{-3} *г-ион/л* при pH 2,4—3,0 и 10^{-4} *г-ион/л* при pH 4,5) [712], хром-синим [712], производными флуорона [407], акридиновым красным [619], флавеозином [619], тиопиромином [619], формазанами [168] и с 2-пиридил- и 2-хинолилгидразонами карбонилзамещенных 8-оксихинолинов [1394].

Едкие щелочи и аммиак осаждают белый хлопьевидный осадок гидроокиси галлия [494], легко растворяющийся в избытке осадителя. При кипячении аммиачного раствора осадок снова медленно выделяется. Винная кислота препятствует осаждению галлия аммиаком. Гидроокись галлия образуется также при гидролитическом расщеплении многочисленных соединений галлия в растворе, особенно при нагревании. Качественное обнаружение галлия осаждением его в виде гидроокиси неспецифично [813].

Растворимые карбонаты выделяют белый осадок, который растворяется в избытке карбоната аммония [494].

Карбонат бария полностью осаждает галлий на холоду [494].

Кислые сульфиты щелочных металлов осаждают галлий из нейтрального или слабокислого раствора при температуре кипения в виде хлопьевидного осадка гидрата окиси галлия (отличие от цинка) [494].

Ацетаты щелочных металлов при кипячении с растворами солей галлия (pH 5,3) выделяют основную соль галлия. Осаждение неполное, если раствор более кислый или щелочной [494].

Сернистый водород не осаждает галлий из разбавленных кислых растворов. Однако небольшие количества его могут выделиться в виде сульфида, если одновременно осаждается какой-либо металл группы меди [494, 530].

Сульфид аммония выделяет сульфид галлия только тогда, когда в растворе имеет место образование другого нерастворимого сульфида [494].

Ферроцианид калия в 1—2 *N* HCl осаждает из растворов солей галлия белый осадок [494, 1018, 1021, 1051]. В нейтральном растворе при добавлении избытка осадителя осадок растворяется. Растворяется он также в щелочах и в кипящей соляной кислоте, из которой, однако, вновь выделяется после охлаждения в течение нескольких часов [1177]. Часто наблюдаемое светло-синее окрашивание осадка объясняется следами солей Fe^{3+} [814]. Открываемый минимум: 20 *мкг* Ga/*мл* [687, 1246]. Предельное разбавление 1 : $(2 \cdot 10^5)$ [1018, 1021, 1051]. Реакции мешают нитрат-ионы [687] и катионы, образующие осадки с реагентом, большинство из которых, правда, растворяется в соляной кислоте. Метод может быть использован для открытия галлия в сфалерите [1246] в присутствии Zn, Cd, Fe, Mn, Pb, Hg, Sn, In; Cu, Co, Ni, Mg, Ca не мешают обнаружению галлия.

Ферроцианид и соль двухвалентного марганца. Галлий можно легко обнаружить по его индуцированному действию на осаждение бурого осадка ферроцианида двух- или трехвалентного марганца [305, 420, 499, 789, 812, 1227]. Открываемый минимум: 5 *мкг* Ga/0,04 *мл*; предельное разбавление 1 : $(8 \cdot 10^3)$. Не мешают Hg^{2+}, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Rb, Pd, Ir, Pt, Fe, W, Nb, Ta, Al, рзэ, Y, Zr, Th, Be, Tl^{3+}, In, Zn, Mn, Ni, щелочноземельные и щелочные металлы при предельном отношении 100 : 1.

Ионы Ag^+, Hg^+ и Pb^{2+} образуют осадки белого цвета, почти не мешающие обнаружению галлия. Ионы Cu, Mo, V, Cr, U, Ce^{4+}, Ti, Sc и Co реагируют так же, как и галлий; ионы Se и Tl^+ окрашивают раствор в фиолетовый цвет, ионы железа образуют сине-зеленый осадок. Для открытия галлия в цинковой обманке и в свинцовом блеске отделяют галлий от сопутствующих элементов экстракцией эфиром из солянокислого раствора, а затем осаждают его 8-оксихинолином [838, 839].

Микрокристаллоскопические реакции обнаружения галлия. Микрокристаллоскопические реакции галлия также не отличаются специфичностью

Осаждение в виде $(NH_4)_3GaF_6$. Наиболее чувствительным является обнаружение галлия в виде комплексного фторида $(NH_4)_3GaF_6$ (октаэдры), получаемого при добавлении фторида аммония к раствору соли галлия [779, 836]. Реакция выполняется на целлулоидной пластинке, так как стекло разъедается реагентом. Открываемый минимум: <100 *мкг* Ga/*мл*. Алюминий образует аналогичные прозрачные октаэдры [836].

Осаждение в виде цезий-галлиевых квасцов. При добавлении хлорида, бисульфата или сульфата цезия к сернокислому раствору соли галлия образуются блестящие бесцветные кристаллы в форме октаэдров или в виде комбинации кубов и октаэдров $Ga_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 24H_2O$ или $CsGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [420, 647, 708, 752, 836, 1427, 1438], пригодные для микрохимического обнаружения галлия. Al, Cr, In образуют аналогичные кристаллы. Ионы Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Fe, U, Ce, Y, Zr, Th, Be, Tl, Sc, Zn, Mn, Co, Ni, щелочноземельных и щелочных металлов мешают. Открываемый минимум ~ 4 *мг* Ga/*мл*. При добавлении 50%-ного спирта к раствору осадителя чувствительность реакции может быть существенно повышена. Открываемый минимум в этих условиях ~ 10 *мкг* Ga/*мл*. По другим данным [647], предельное разбавление составляет $1 : (2 \cdot 10^3)$.

Растворимость цезий-индиевых квасцов в спиртовой среде значительно выше и это можно использовать для отделения галлия от индия (а также от цинка, меди и свинца) [1401].

Осаждение в виде аммонийно-галлиевых квасцов. При добавлении к сернокислому раствору соли галлия хлорида аммония образуются кристаллы $NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [752, 836]. Открываемый минимум: ~ 100 *мг* Ga/*мл*. В 70%-ном спиртовом растворе растворимость аммонийно-галлиевых квасцов понижается и чувствительность обнаружения возрастает. Открываемый минимум в спиртовой среде: ~ 30 *мкг* Ga/*мл*.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Вопреки указаниям некоторых исследователей [1382], галлий может быть обнаружен полярографически [892, 1442] в солянокислых, азотнокислых или аммиачных растворах вплоть до концентрации $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ *г-экв/л*.

Глава III

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГАЛЛИЯ

Отсутствие специфических методов определения галлия требует его предварительного отделения от большинства элементов, что, вследствие очень малого содержания его в природных и промышленных объектах, представляет одну из самых трудных задач аналитической химии. Наиболее часто требуется определять галлий в присутствии Al, Zn, In, Fe, Ge и Pb, обладающих большим химическим сходством.

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОСАЖДЕНИЯ

Методы отделения галлия, основанные на реакциях осаждения, применяются довольно редко. Как правило, они используются для отделения относительно больших количеств галлия, т. е. при выделении его из концентратов, сплавов и некоторых других технических продуктов. При этом предпочтение должно отдаваться таким методам, при которых галлий осаждается, а сопутствующие элементы остаются в растворе.

В табл. 13 приведены методы отделения галлия от некоторых элементов реакциями осаждения.

Концентрирование галлия осаждением с носителями

Концентрирование небольших количеств галлия в присутствии больших количеств других элементов обычно не достигается при осаждении труднорастворимых соединений галлия; поэтому для его концентрирования используют методы соосаждения.

В растворах, содержащих свободную минеральную или органическую кислоту, галлий не образует осадка с сероводородом, если он присутствует один, но полностью осаждается совместно с сульфидами Ag, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, As, Mn, Fe из слабокислых,

Таблица 13

Отделение галлия от некоторых элементов методами осаждения

Метод	Содержание, *мг*		Литература
	Ga	отделяемые элементы	
Осаждение галлия аммиаком в присутствии NH_4Cl		Щелочные металлы, Mg, щелочноземельные металлы, Cd, Tl, Mn, Ni	[138, 1024, 1025, 1028, 1031, 1032, 1050]
Осаждение галлия карбонатом бария		Mn	[138]
		Fe (II)	[811]
Осаждение галлия при нейтрализации солянокислых растворов (pH 3), содержащих фосфат аммония		Mg, Ca, Zn, Cd, Pb, Mo, Mn, Co—5; Cu, V—3	[535, 780]
Выделение галлия в виде комплексного фторида		Cu, Zn, Cd, Mo, W, Mn, Co, Ni	[480]
Осаждение галлия кипячением с Cu_2O или $Cu(OH)_2$ в присутствии SO_2		Be, Zn, Cd, Al, рзэ, Tl, Pb, U, Mn, Fe, Co, Ni	[138, 733, 993, 1027, 1029, 1050]
Осаждение галлия ферроцианидом калия из раствора HCl (1:3)		Be, Mg, щелочноземельные металлы, Cd, Hg (II), H_3BO_3, Al, Sc, Y, рзэ, Tl, Pb, H_3PO_4, Sb, Bi, Cr, Mn. Co	[138, 1027, 1050]
		Ru, Rh, Ir	[1035—1039 1042—1044, 1050]
Выделение галлия в виде $Ga(OH)_3$ гидролизом галлата (индикатор метиловый красный)		F^-	[877]
Выделение галлия избытком CH_3COOH		Zn, Al, In, Fe	[178]
Гидролитическое выделение галлия			
сульфитом из раствора NH_4OH	15—47	Zn—350; Ca	[138, 752, 767, 811, 893, 1230]
мочевиной из раствора H_2SO_4 (pH 4—5,5)		Ca; Zn $\leqslant 1 \cdot 10^3$; Mn, Cu, Al	[1433]
анилином в присутствии $Na_2S_2O_3$	4,6—46	$FeCl_3 - 5 \cdot 10^3 \div 5 \cdot 10^4$	[1136, 1138]
фенилгидразином в присутствии NH_4HSO_3		Fe	[1413]
Осаждение галлия оксихинолином			
из горячего раствора NH_4OH (5:95) (pH 6—8)		Щелочные металлы, V, Mo, W	[690]
при pH 3,5 (бифталатный или ацетатный буферы)	5—30	Mg, Ca, Cd, Pb—7; Mn—20; U—0,5	[534, 535]
бифталатный буфер		Al	[535]
в присутствии тиомочевины		Cu—5	[535]
в присутствии аскорбиновой кислоты и гидроксиламина		V — 1÷2 Fe—20	[535]

Таблица 13 (*продолжение*)

Метод	Содержание, *мг*		Литература
	Ga	отделяемые элементы	
Осаждение галлия 5,7-дибром-8-оксихиналином из кипящей 0,06 *N* HCl в присутствии ацетона		Ga:Al=1:1000	[831, 1120]
Осаждение галлия купфероном			
из 2 *N* H_2SO_4		Щелочные металлы, Cu, Mg, щелочноземельные металлы, Zn;	[690, 833, 1135, 1138, 1295, 1413]
	3,2—56,2	Al—$10^1 \div 10^3$; Sc, Y, рзэ, In, As, Cr, U, Mn, Co, Ni	
из 1 *N* $H_2C_2O_4$, содержащей $(NH_4)_2C_2O_4$		Ti, Zr, Th$\leqslant$100	[690]
Осаждение галлия таннином из кипящего 1—2%-ного раствора CH_3COOH, содержащего NH_4NO_3		Щелочные металлы, Be, Mg, щелочноземельные металлы, Zn, Cd, Tl, Mn, Co, Ni	[532, 833, 1135, 1138]
Осаждение галлия пиридином в присутствии солей аммония		Щелочные металлы, Cu, Mg, щелочноземельные металлы, Zn, Cd, Mn, Co, Ni	[219]
Осаждение галлия камфарной кислотой или камфоратом натрия			
из CH_3COOH		Щелочные металлы, Be, Mg, щелочноземельные металлы;	[624, 626, 631]
	1—100	Zn — $1 \div 500$; Cd; $Al_2O_3 \leqslant 10$; Sc, Y, рзэ, Tl, Ge	
	1—100	Pb — $1 \div 200$; Th, V, Cr, U, Mn, Co, Ni	
из CH_3COOH в присутствии $Na_2S_2O_3$	Ga_2O_3—$1 \cdot 10^3 \div 1{,}5 \cdot 10^5$	Fe_2O_3 — $1 \div 500$	[628, 629]
Выделение галлия в виде основных коричнокислых солей		Zn, Mn, Co, Ni	[387, 388]
Осаждение галлия диантипирилпропилметаном из 5,5—6 *N* HCl		Cu, Mg, Zn, Cd, Al, In, Bi, Mn, Co, Ni	[100]
Осаждение меди избытком Na_2S из 4 *M* NaOH или сероводородом из раствора H_2SO_4		Cu — небольшие количества	[597] [964]
Осаждение серебра в виде AgCl или Ag_2S		Ag	[1030, 1034—1036, 1050]
Выделение золота восстановлением H_2S в растворах HCl, а также при помощи H_2SO_3 или Cu^0		Au	[1030, 1034—1036, 1050]

Таблица 13 (*продолжение*)

Метод	Содержание, *мг*		Литература
	Ga	отделяемые элементы	
Осаждение щелочноземельных металлов в виде сульфатов в присутствии спирта	Основа	Ca, Sr, Ba	[1028, 1050]
Осаждение цинка избытком Na_2S из 4 *M* NaOH		Zn — небольшие количества	[597, 811]
Осаждение цинка роданомеркуриатом калия из разбавленных растворов H_2SO_4 или HNO_3		Zn $\leqslant$ 50 *мг*/100 *мл*	[752, 1076]
Осаждение ртути сероводородом из раствора HCl		Hg	[1030, 1034—1036, 1050]
Восстановление ртути до металла медью		Hg	
Выделение ртути при действии кипящей HCl на смесь окислов ртути и галлия		Hg	[1246]
Осаждение алюминия из горячего раствора избытком NH_4OH (ограниченное применение)		Al — незначительные количества	[781, 813, 814, 1138]
Выделение алюминия из раствора HCl в виде $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ацетилхлоридом в ацетоне, газообразным HCl в присутствии ацетона или эфира		Al — несколько граммов	[178, 625, 687, 752, 1295, 1354]
Осаждение Sc, Y и рзэ из кипящего раствора избытком NaOH или KOH		Sc, Y, рзэ	[273, 1028, 1050]
Осаждение индия в виде $In(OH_3)$ карбонатом натрия		In	[628, 629]
Осаждение индия избытком NaOH или KOH		In	[479, 752]
Осаждение индия гексаминокобальтихлоридом в виде $[Co(NH_3)_6]InCl_6$ из 2,5 *N* HCl		In	[1387]
Осаждение индия избытком водного раствора гексаметилендиамина		In	[274]
Осаждение индия в виде диэтилдитиокарбамината			
pH 3—5, в присутствии избытка оксалата		In:Ga=2:1	[93]
pH 7—11, в присутствии тартрата или цианида		In:Ga=1:10	[1204]
Осаждение Tl (I) в виде Tl_2PtCl_6		Tl (I)	[1030, 1034—1036, 1050]

Таблица 13 (*продолжение*)

Метод	Содержание, *мг*		Литература
	Ga	отделяемые элементы	
Осаждение Tl (III) гексаминокобальтихлоридом в виде $[Co(NH_3)_6]TlCl_6$ из 0,5 N HCl		Tl (III)	[1387]
Выделение $SiO_2 \cdot n\,H_2O$ многократным выпариванием с HCl		Si	[993, 1045, 1047, 1050]
Осаждение титана и циркония фениларсоновой кислотой из горячей 2 N H_2SO_4	Ga_2O_3 — 10÷130	TiO_2 — много ZrO_2 — 100 ÷ 2300	[690, 1257]
Осаждение Ti, Zr и Th кипящим раствором щелочи		Ti, Zr, Th	[1028, 1029, 1048, 1050]
Осаждение тория щавелевой кислотой из раствора HCl, не содержащего сульфат-ионов	Ga_2O_3 — 10÷130	ThO_2 — 120 ÷ 2400	[690]
Осаждение олова сероводородом		Sn	[964, 1026, 1033, 1050, 1295]
Осаждение олова в виде SnO_2		Sn	[1026, 1033, 1050, 1246]
Осаждение свинца избытком Na_2S из 4 M NaOH или сероводородом из раствора H_2SO_4	Основа	Pb — небольшие количества	[597, 964]
Осаждение свинца в виде $PbSO_4$ выпариванием раствора с H_2SO_4		Pb	[811]
Осаждение фосфора в виде фосфоромолибдата		H_3PO_4	[1045, 1047, 1050]
Осаждение сурьмы сероводородом из раствора H_2SO_4		Sb	[811, 964]
Осаждение висмута сероводородом с многократным переосаждением осадка		Bi	[811]
Выделение висмута соосаждением с основным карбонатом железа		Bi	[933]
Выделение ниобия и тантала гидролизом сернокислых растворов		Nb, Ta	[811]
Выделение ниобия и тантала обработкой пиросульфатного плава окислов ниобия, тантала и галлия кипящей водой		Nb, Ta	[1041, 1049, 1050]
Осаждение селена и теллура действием восстановителей (H_2S, H_2SO_3)		Se, Te	[993, 1039, 1040, 1044, 1045, 1050]

Таблица 13 (*окончание*)

Метод	Содержание, *мг*		Литература
	Ga	отделяемые элемечты	
Осаждение WO_3 выпариванием с HCl		W	[993, 1045, 1047, 1050]
Осаждение урана избытком NaOH		U	[1024, 1025, 1031, 1032, 1050]
Осаждение железа из горячего раствора избытком NH_4OH (ограниченное применение)		Fe	[781, 813, 814, 1138]
Осаждение железа избытком NaOH с обязательным переосаждением осадка	10	Fe—1000	[628, 629, 811, 813, 1028, 1050, 1376, 1411]
Осаждение железа в виде FeS в присутствии сульфосалициловой кислоты	Ga_2O_3—13÷54	Fe_2O_3 — 88÷590	[1138]
Осаждение железа α-нитрозо-β-нафтолом из раствора CH_3COOH	Ga_2O_3—25	Fe_2O_3 — 4÷44	[1191]
Осаждение Ru, Rh, Pd, Os и Pt сероводородом из раствора HCl		Платиновые металлы	[1035—1039, 1042—1044, 1050]
Восстановление родия и палладия металлической медью			
Осаждение иридия кипячением сернокислого раствора с KOH			

например уксуснокислых, растворов [347, 425, 529, 562]. Количественный захват галлия сульфидами при выделении их из слабокислых растворов наблюдал еще Лекок де Буабодран [1027, 1029, 1050].

Рядом авторов предложено соосаждать галлий с As_2S_3 для отделения его от Be, H_3BO_3, Sc, Y, рзэ, Ti, Zr, Th, H_3PO_4, Nb, Ta, Cr, Mn [1028, 1029, 1048, 1050] и Al [138, 993, 1135, 1138, 1192]. В последнем случае отделение неколичественное. Из 0,36 *N* H_2SO_4 галлий не захватывается сульфидами меди, мышьяка и сурьмы.

При отделении галлия от основной массы алюминия используют в качестве коллектора активную двуокись марганца [178]. Сорбция лучше всего происходит в сернокислых растворах при pH ~ 3 (90—93%). Малые количества галлия могут быть сконцентрированы и отделены от ряда других элементов путем соосаждения его из кислых или щелочных растворов с гидроокисью железа [178, 383, 700] или алюминия [178, 350, 455, 497, 1292]. Соосаждение из кислых растворов следует производить при pH 4,5—6, а из щелочных — при pH 7—8. При pH > 8,2 соосаждение

галлия уменьшается [353, 455]. При выделении галлия с $Al(OH)_3$ в присутствии Na_2S или с CdS в присутствии Fe (III) полнота соосаждения для галлия составляет 80—90 и 90—100% соответственно [347, 454, 455], а при использовании активированного угля 50—70% [454, 455].

Микроколичества галлия соосаждают с камфоратом железа при pH 2—2,5 из предварительно нагретого раствора [287]. Осадок экстрагируют смесью спирта (бутиловый, амиловый) с диэтиловым эфиром (1 : 1) и реэкстрагируют смесью растворов NH_4NO_3 и NH_4OH; при этом железо переходит в водную фазу в виде гидроокиси, а галлий в виде галлата аммония остается в растворе, что позволяет отделять железо от галлия.

Используя различие в условиях соосаждения галлия и цинка с $Ca_3(PO_4)_2$, можно отделить галлий от 1000-кратных количеств цинка. Из растворов, содержащих 5 *моль* $NH_4NO_3/л$, галлий количественно соосаждается при pH 7,5. Цинк начинает соосаждаться лишь при $pH \leqslant 6$. Для полноты разделения галлия и цинка осадок фосфата кальция растворяют в небольшом количестве разбавленной HNO_3 и повторяют соосаждение Ga^{3+} в тех же условиях, после чего его вымывают из осадка раствором NH_4OH [354].

Для определения содержания галлия в бокситах его выделяют на частично осажденной $Al(OH)_3$, а затем отделяют от последней соосаждением алюминия с $Ca_3(PO_4)_2$ [357, 1413]. 0,5—250 *мкг* Al/*мл* количественно соосаждаются с $Ca_3(PO_4)_2$ при pH 5,0—9,8 из растворов, содержащих ~2,5 моля NH_4Cl или NH_4OH в 1 *л*; Ga^{3+} при $pH > 7,5$ и при той же концентрации NH_4NO_3 полностью остается в растворе.

Концентрирование на синтезированных и природных фосфоритах предложено также для разделения микрограммовых количеств таллия и галлия и отделения их от алюминия и индия [355, 356]. На рис. 3 приведена зависимость соосаждения указанных

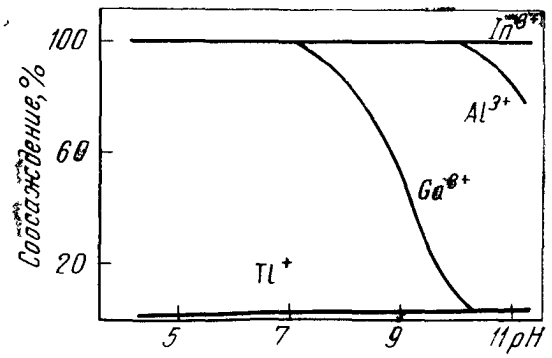


Рис. 3. Соосаждение Al, Ga, In и Tl с фосфатом кальция в зависимости от pH раствора

Концентрация Al, Ga, In и Tl от 1 до 100 *мкг*/20 *мл*; количество носителя 20 *мг* в расчете на ион Ca^{2+}: **концентрация NH_4NO_3 равна 1,5 *N***

элементов от pH раствора. Таким образом, если осаждать фосфат кальция из 1,5 *N* NH_4NO_3, содержащего Al, Ga, In и Tl при pH 4—7, то таллий количественно остается в растворе, а Al, Ga и In переходят в осадок, из которого галлий может быть выделен аммиаком (1 : 5). Подобное разделение может быть осуществле-

но также на хроматографической колонке с использованием природных фосфоритов в качестве сорбентов [356]. Таллий десорбируется водой или 1,5 *N* NH_3NO_3, а галлий — аммиаком (pH 10). Алюминий и индий количественно сорбируются фосфатом кальция и не мешают выделению таллия и галлия. Фосфат кальция в качестве носителя был использован также для извлечения галлия и некоторых других элементов, входящих в состав полиметаллических руд [191]. При pH 5—7,5 соосаждение галлия независимо от его концентрации и концентрации NH_4NO_3 протекает количественно. Дальнейшее увеличение pH раствора приводит к резкому уменьшению соосаждения, что связано с образованием галлат-иона. В указанном интервале pH галлий может быть отделен от Tl^+, Hg^{2+}, Au^{3+} (возможно также отделение галлия от Zn, Cd, Co и Ni). Наболее избирательно соосаждаются анионы $GaCl_4^-$, существующие в растворах $\geqslant 6$ *N* HCl. В качестве ингредиента соосадителя Мясоедовой [359] предложен индулин.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Экстракционные методы извлечения галлия из сложных смесей и отделения его от других элементов получили широкое распространение благодаря быстроте и простоте выполнения операций и большой избирательности. Отделение галлия экстракцией широко используют для анализа различных материалов при подготовке к весовому, объемному, колориметрическому и прочим методам определения.

Выделение галлия может быть осуществлено экстрагированием его галогенидных и роданидных комплексов, галогенидных соединений с органическими основаниями, внутрикомплексных и некоторых других соединений.

Экстракция галогенидных и роданидных комплексов галлия

Для отделения галлия от больших количеств алюминия и ряда других элементов широко используют экстрагирование хлорида галлия диэтиловым эфиром [856, 1376, 1411], насыщенным HCl [833, 1295, 1376]. Галлий при этом переходит в органическую фазу в виде комплексного соединения $HGaCl_4$. Экстракт, кроме галлия, может содержать большие количества Fe (III), Au (III), Ti (III), P, немного As, Sb, Mo, Te, V, In, рзэ. Cu, Ni, Hg, Se, Ge, Sn; Be, Ti, Zr и Th экстрагируются слабо [627, 630]. Максимум экстракции хлорида галлия (98%) достигается в 5,5 *N* HCl [918] (рис. 4). После трехкратной экстракции в водной фазе, содержащей 6,0 *N* HCl, остается неизвлеченным $< 0{,}1\%$ Ga [1176].

Для удаления соэкстрагированных элементов можно к эфирному экстракту добавить небольшое количество H_2SO_3 (для разрушения перекисных соедине-

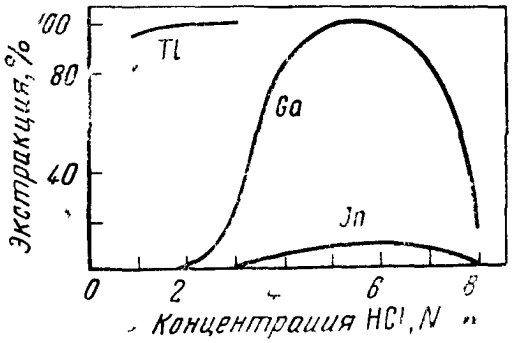


Рис 4 Влияние концентрации соляной кислоты на экстракцию хлоридов Ga, In, Tl

ний) [833], удалить эфир выпариванием, растворить остаток в 0,9 *N* HCl и обработать раствор при охлаждении сероводородом. При последующем нагревании на водяной бане осаждаются Mo, Au, Re и Ir [1411]. Следы железа отделяют обработкой фильтрата избытком NaOH [1411], а следы алюминия — осаждением галлия купфероном [1135, 1138, 1295]. Однако гораздо удобнее для отделения галлия от Fe (III) восстанавливать последнее перед экстракцией до Fe (II) металлической ртутью [1376]. В качестве восстановителей наиболее часто используют $TiCl_3$ (восстановление Fe, As, Sb, Mo, Tl, Au, V), реже — металлический кадмий (отделение Sb и Sn путем выделения из солянокислого раствора на губке металлического кадмия) [1432] и тиосульфат натрия.

Двухвалентная медь переходит при экстракции в органическую фазу весьма незначительно, а одновалентная — в заметных количествах. Для извлечения галлия из слоя органического растворителя применяется отгонка экстрагента (исключение составляет бутилацетат; т. кип. 126° С) или реэкстракция хлорида галлия водой.

Коэффициенты распределения галлия между разбавленными солянокислыми растворами (<1 *M* HCl) и эфиром (а также и другими органическими растворителями) $<1 \cdot 10^{-2}$, благодаря чему возможно реэкстрагировать галлий такими растворами из органической фазы. Лучшие результаты по реэкстракции достигаются при смешивании органической фазы с 0,1 *M* HCl. При этом галлий практически полностью переходит в водную фазу.

Вместо этилового эфира применяют также изопропиловый эфир [682, 1153] и ββ′-дихлорэтиловый эфир (хлорекс) [30]. Оптимальная кислотность при извлечении галлия из солянокислого раствора изопропиловым эфиром равна 7—7,2 *N* HCl. При концентрациях HCl выше 7,2 *M* начинается высаливание галлия из органической фазы. Коэффициент распределения галлия при соотношении фаз 1 : 1 равен 200 [532]. Экстрагирование галлия хлорексом начинается в >2 *M* HCl, а при концентрации HCl>6 *M* галлий практически полностью переходит в органическую фазу. Вместе с галлием экстрагируются Au (III) и Tl (III), а при концентрации HCl>8 *M* также железо и сурьма, большинство других элементов остается при этом в водной фазе. Преимуществом хлорекса перед диэтиловым и изопропиловым эфиром является малая летучесть, невзрывоопасность и большой удельный вес [30].

За последние годы для экстрагирования галлия были предложены другие кислородсодержащие органические растворители, более эффективные, чем диэтиловый и изопропиловый эфиры (спирты, сложные эфиры и кетоны) [73, 278, 289, 291, 448, 535, 666, 681, 682, 1109, 1187, 1429].

В табл. 14 приведены коэффициенты распределения галлия между солянокислыми растворами и органическими растворителями.

Таблица 14

Влияние природы растворителя на коэффициенты распределения галлия [73, 535]

Концентрация HCl, N	Коэффициент распределения K_p								
	бутилацетат	циклогексанон	метилизобутилкетон	амилацетат	этилбензоат	изоамиловый спирт	гексиловый спирт	бензиловый спирт	ацетофенол
2		230							
3		240							
4,7	64			20	0,95	20	18	21	125
5	140		500						
5,7	300			110	17	110	160	110	140
6	400		2800						
6,6				140	110	230	230	130	140
7	380		2500						
8	80								

В табл. 15 показано поведение посторонних элементов при экстрагировании [элементы, в равной степени хорошо экстраги-

Таблица 15

Экстрагирование хлоридов металлов различными органическими растворителями * [535]

Экстрагент	Экстракция, %										
	Fe (II)	Zn	Cu (II)	Cu (I)	Cd	Tl (IV)	Tl (III)	Tl (I)	In	V (V)	V (IV)
Диэтиловый эфир	0,0	0,2	0,05	20	0,0	0,0	—	—	Следы	Следы	Следы
Метилизобутилкетон	6,0	2,0	1,0	20,0	—	—	—	—	—	40,0	25,0
Циклогексанон	20,0	50,0	0,05	—	—	—	—	—	—	15,0	3,5
Бутилацетат	0,0	0,25	0,1	0,7	0,03	0,4	0,5	6,0	0,05	5,0	0,0

* Экстракция из 10—30 *мл* раствора HCl (при оптимальных условиях кислотности, см. табл 14), содержащего 10 *мг* Ga, 1 *г* Al, 50 *мг* Fe, 10—20 *мг* остальных элементов, равным объемом растворителя в течение 1 мин (равновесное состояние) Al, Co, Ni, Mn, Pb, Bi, Mg и Ca не экстрагируются

рующиеся диэтиловым эфиром (см. выше) и приведенными растворителями, не указаны].

Экстракция галлия (и индия) метилбутиловым, метил- и этилгексиловым, бутиловым и амиловым эфирами возрастает с повышением концентрации соляной кислоты [682]. С повышением их диэлектрической постоянной экстракция галлия (и индия) уменьшается.

Циклогексанон и метилизобутилкетон мало селективны и поэтому не могут быть применены для группового отделения элементов от галлия [532, 535, 666, 667, 681]. Циклогексанол более селективен, но менее эффективен, чем циклогексанон [666]. Ga, V^{5+}, Fe^{3+}, Au^{3+}, As^{3+}, Sb^{3}, Mo^{6+}, Ti, Ru (VIII), Sn (IV), Pa^{5+}, Nb, Ta, Np^{6+} экстрагируются на 75—99% из 8 *N* HCl равным объемом смеси 83% 2-этилгексанола и 17% петролейного эфира; In — на $\leqslant 10\%$, что может быть использовано для разделения галлия и индия [1187].

Бутил- и амилацетат являются самыми дешевыми и вместе с тем очень эффективными (особенно бутилацетат) растворителями. Избирательность бутилацетата примерно такая же, как и у диэтилового эфира, преимущество его — малая летучесть. Коэффициент распределения галлия при экстрагировании из 6 *N* HCl при соотношении фаз 1 : 1 равен 400 (см. табл. 14). Отношение коэффициентов распределения галлия и алюминия достигает $n \cdot 10^6$, что обусловливает высокое извлечение галлия в органическую фазу и весьма эффективное отделение его от алюминия. Распределение алюминия между 5 *M* HCl и бутилацетатом практически не зависит от концентрации металла в исходном растворе, а распределение галлия возрастает с увеличением как его собственной концентрации, так и концентрации алюминия. Последнее обстоятельство Большаков и Серяков [73] объясняют эффектом высаливания. Fe (III) и V (V) практически полностью экстрагируются бутилацетатом и другими эфирами, поэтому требуют предварительного отделения (см. выше). Отделение галлия от Fe (II) и Cu (II) не вызывает затруднений, поскольку последние плохо экстрагируются бутилацетатом из 5 *N* HCl. Содержание же Cu (I) в растворе должно быть минимальным (см. табл. 15). Циклогексан обладает незначительной экстрагирующей способностью [666]

В тех случаях, когда применение соляной кислоты нежелательно (например, при разложении материала серной или азотной с серной кислотами), галлий экстрагируют из сернокислых растворов [278]. Чтобы сделать возможной экстракцию металлов из таких растворов, применяют различные комплексообразующие агенты, дающие с металлами экстрагируемые комплексы. При экстракции галлия используют хлорид натрия, образующий комплекс $HGaCl_4$, хорошо экстрагируемый органическими

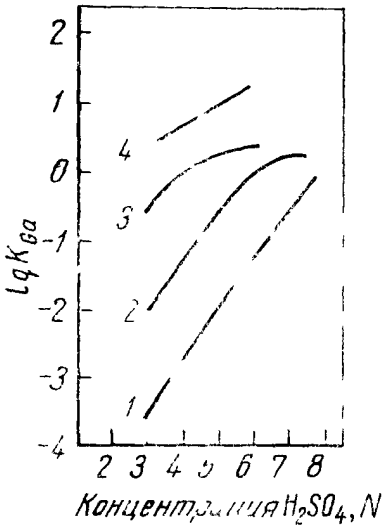


Рис. 5. Влияние концентрации серной кислоты и ионов хлора на lg K галлия при экстракции его бутилацетатом

Концентрация Cl-иона *1* — 1 *г-ион/л*; *2* — 2 *г ион/л*, *3* — 3 *г ион/л*, *4* — 4 *г-ион/л*

растворителями. Экстракция галлия из сернокислых растворов в органическую фазу зависит от концентрации в них серной кислоты и ионов хлора (рис. 5) и мало зависит от концентрации галлия. При оптимальных условиях (7 N H_2SO_4, насыщенная хлоридом натрия) коэффициент распределения алюминия равен $5 \cdot 10^{-4}$, а извлечение его в органическую фазу составляет лишь 0,05%. Степень разделения галлия и алюминия в этих условиях достигает $1 \cdot 10^6$.

Методом радиоактивных индикаторов показано, что из галогенидов галлия лучше всех экстрагируется $GaCl_3$ и хуже GaJ_3 [1109]. При обработке разбавленного водного раствора иодидов индия и галлия, содержащего 0,25 M KJ и 0,1 N H_2SO_4, равным объемом циклогексанона происходит количественная экстракция In^{3+}, а Ga^{3+} полностью остается в водной фазе. Коэффициент разделения $>10^5$ [879].

Из 5,0—5,5 N HBr галлий извлекается на 96,7% [663], что значительно выше величины, найденной Ирвингом и Россотти [918]. Экстракция из 5 N HBr использована для совместного извлечения галлия и индия бутилацетатом с последующей реэкстракцией индия соляной кислотой (1 : 1) [527], а также для отделения галлия от ниобия эфиром при анализе ниобиево-галлиевых сплавов [334].

Описана экстракция галлия бромидом тетрафениларсония в хлороформе [1441].

Индий может быть отделен от галлия экстракцией из растворов фтористоводородной кислоты [322]. Галлий (а также Al^+, Fe^{3+} и Ti) образует в таких растворах прочные неэкстрагирующиеся фторидные комплексы.

Роданид галлия извлекается эфиром на 99,3% из 7,0 N NH_4SCN и 0,5 N HCl и на 97,6% при pH 2—3 и той же концентрации NH_4SCN [662]. При экстракции смесью 20 *мл* эфира с 30 *мл* тетрагидрофурана [1335] из 1,6—1,8 N раствора NH_4SCN и 4 N H_2SO_4, содержащего 10—100 *мг* Al и 0,1 *мг* Ga, степень извлечения галлия в органическую фазу составляет >99%, причем алюминий практически полностью остается в водной фазе. Экстрагируемой формой является не комплексная кислота $HGa(SCN)_4$, а $Ga(SCN)_3$ [250—252].

Различие в величинах констант устойчивости $Fe(SCN)_3$ и $Ga(SCN)_3$ (25 и 0,4 соответственно) использовано для разделения 10^{-2}—10^{-3} молей Ga и Fe экстрагированием из 0,07—0,08 *M* NH_4SCN [251]. Однако экстракция галлия из бромидных и роданидных растворов менее избирательна, чем экстракция $GaCl_3$ из солянокислых растворов.

Экстракция галогенидных соединений галлия с органическими основаниями

Весьма удобным методом выделения галлия служит экстракция его галогенидов с диантипирилметаном и диантипирилфенилметаном [95]. Наибольший интерес представляет экстракция комплекса галлия с диантипирилфенилметаном из сильносолянокислых растворов; она протекает более избирательно, чем из бромидных и иодидных. Распределение хлоргаллата диантипирилфенилметана между хлороформом и 6 *M* HCl не зависит от концентрации галлия в интервале 0,5—10 *мкг* Ga. При этом Al, Zn, Pb, Cd, Mg, Bi, As, In, Sn, Ge не экстрагируются. Экстрагируются Fe (III), Tl (III), частично Cu (II) и Sb, однако в присутствии $TiCl_3$ в экстракт переходят лишь ничтожные их количества. Двукратное промывание экстракта раствором 6 *N* HCl, содержащим $TiCl_3$ и диантипирилфенилметан, обеспечивает практически их полное удаление.

При отношении фаз 1 : 1 и Ga : Fe : Zn = 1 : 200 : 200 галлий может быть полностью отделен из солянокислых растворов от железа и цинка 2%-ным раствором гептиламина в керосине и бензоле (галлий в экстракте), а также 2%-ным раствором октиламина в керосине [317, 384, 561] и реэкстрагирован 5%-ным раствором NaCl.

Из высокомолекулярных аминов для экстрагирования галлия из хлоридных растворов применяются три-н.гексиламин в толуоле [726] и некоторые другие алкиламины [599, 851, 1316]. Полное извлечение галлия из 4 *N* HCl происходит при использовании ксилольного раствора N-додеценилтриалкилметиламина (амберлита L A-1) [1156]. Метод может быть применен для отделения галлия от Cu (II). 10%-ный раствор этого же экстрагента в ксилоле используется для отделения Cu, Cd, Bi, Pb и In от Ga и Zn [1373, 1374]. Из сернокислых растворов, 0,5 *M* по KJ, Cu, Cd, Bi, Pb и In экстрагируются на 99%; Ga, Fe (III) и Zn извлекаются очень незначительно.

Экстракция внутрикомплексных соединений галлия

Комплекс галлия с 8-оксихинолином полностью экстрагируется хлороформом при pH 3—10 [435, 1002, 1113]. Константа экстракции $\lg E = 3{,}79$ [1113, 1347, 1348]. Эффективное отде-

ление от больших количеств алюминия достигается при pH 2 (рис. 6) [712, 1002, 1347]. При pH 3 галлий может быть отделен от Cr (III), Co, Pb, Mn (II), Ni, Th, Ti и U [1002].

Отделение галлия от алюминия [720] и индия [14, 509] может быть осуществлено экстрагированием купфероната галлия хлороформом из 2 *N* HCl и 2 *N* H_2SO_4 соответственно. В зависимости от кислотности среды экстракция купфероната галлия может быть проведена диэтиловым эфиром, изоамиловым спиртом, бензолом, циклогексаноном [14]. Щавелевая и этилендиаминтетрауксусная кислоты уменьшают извлечение купфероната галлия [14].

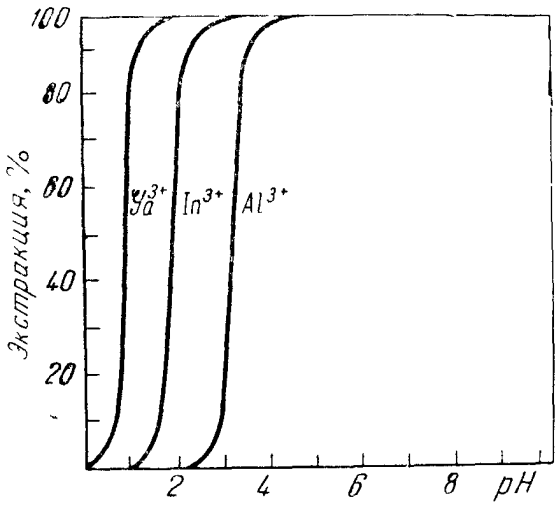


Рис. 6. Зависимость экстракции оксихинолинатов Ga, In, Al от pH раствора

Концентрация оксихинолина 0,1 *M*; концентрация металла 0,01 *M*

Комплекс галлия с N-бензоилфенилгидроксиламином (БФГА) количественно экстрагируется хлороформом и бензолом при pH 2—9, изоамиловым спиртом при pH 3—9 и циклогексаноном при pH 3,5—9 [15, 509, 1077]. Диэтиловый эфир экстрагирует ⩽40% Ga при pH 3—9. При применении бензола и хлороформа экстракция происходит также из растворов 20—24 *N* H_2SO_4. Этилендиаминтетрауксусная кислота и оксикислоты уменьшают извлечение галлия. По силе влияния на экстракцию они располагаются в ряд: комплексон III > щавелевая кислота > лимонная кислота > винная кислота [15, 660, 1347]. Элементы, обычно мешающие определению галлия (In, Pb, Ge, Sn), могут быть отделены экстрагированием комплекса галлия с БФГА при pH 3,1. Факторы разделения: Ga^{3+}/In^{3+}—10^4, Ga^{3+}/Pb^{2+}—10^4, Ga^{3+}/Ge^{4+}—10^3 и Sn^{4+}/Ga^{3}—10^3 [1077].

Бусевым с сотр. [93] предложен простой и надежный метод эффективного отделения галлия от индия, основанный на экстракции диэтилдитиокарбамината индия этилацетатом при pH 3—5 в присутствии избытка оксалата. Диэтилдитиокарбаминат галлия количественно экстрагируется этилацетатом при pH 1,5—5, однако щавелевая кислота мешает извлечению. Для концентрирования галлия использована способность пирролидиндитиокарбамината галлия экстрагироваться при pH 4,8 хлороформом [1357].

Экстрагирование галлия может быть проведено в виде β-дикетонатов [775, 1127, 1303, 1307, 1349, 1353, 1441]. Извлечение β-изопропилтропололоном при pH <1 дает возможность отделить

галлий совместно с Fe (III), Sc, Cu (II), In (III), Th, U (VI), Al от Ag (I), Co (II), Ni (II), Zn, Cd, Y, Am (III), щелочноземельных и редкоземельных элементов.

Внутрикомплексные соединения галлия с оксиазосоединениями, содержащими одну сульфогруппу, могут быть использованы для экстракции его н. бутиловым спиртом [210]. Из других азосоединений, применяемых для извлечения галлия в виде внутрикомплексных соединений, следует упомянуть дитизон [696, 1212]. Коэффициент разделения пары In — Ga в ацетатной среде при экстрагировании раствором дитизона в четыреххлористом углероде составляет $\sim 10^6$ [1212]. От большинства элементов галлий может быть отделен экстракцией камфората галлия смесью бутилового или амилового спирта с диэтиловым эфиром (1 : 1) [287].

Экстракция прочих соединений галлия

Ди-н. бутилфосфат в четыреххлористом углероде экстрагирует галлий и индий при pH 4—5 из солянокислых растворов [963]. При реэкстракции 1 *M* HNO_3 галлий переходит в водную фазу, а индий остается в органической, из которой может быть реэкстрагирован лишь 9—10 *M* HNO_3. Разделение галлия и индия может быть осуществлено также алкилфосфорными кислотами из растворов H_2SO_4, $HClO_4$, HNO_3, $H_2C_2O_4$, HF, HJ, HCl и HBr [321]. Описана экстракция галлия три-н.бутилфосфатом в керосине из солянокислых [1145, 1397] (отделение от железа) и азотнокислых [1396] растворов, раствором *бис*-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты из солянокислых растворов [960], растворами три-н.октилфосфиновых сульфидов в циклогексане или нитробензоле из соляно- и азотнокислых растворов [783], фторированными карбоновыми кислотами из щелочных растворов [160], оксипроизводными хромона в хлороформе при pH 5,0—6,0 [1146].

Для разделения алюминия и галлия используют различие в экстракции их нафтеновыми кислотами [3, 584]. В качестве растворителей наибольший эффект дают высшие спирты, этиловый эфир, этилацетат, а также смеси бензол — этилацетат и этиловый эфир — керосин. Коэффициент распределения сильно зависит от кислотности водной фазы, причем резкое увеличение экстракции наблюдается при значении pH, близком к началу выделения гидроокисей. До pH 3 экстракция галлия не превышает 8%, от pH 3,14 она становится равной 41,6%, а при pH 4,55 достигает максимума (93,7%) [584]. Большие концентрации хлориона в водном растворе подавляют экстракцию галлия, что связано с образованием устойчивых комплексов $[GaCl_4]^-$, не способных экстрагироваться нафтеновыми кислотами. Присутствие сульфат-иона практически не влияет на экстракцию алюминия,

однако для галлия область экстрагирования сдвигается в кислую область более чем на одну единицу (по сравнению с pH в отсутствие сульфата), что дает возможность разделять алюминий и галлий. При соотношении Al : Ga = 100 : 1 максимальное разделение наблюдается при pH равновесной водной фазы 3, 65 [3].

Извлечение галлия можно проводить смесью, состоящей из двух комплексообразующих агентов (например, азосоединение и бензоилацетон или флавонол, нитрозофенилгидроксиламин и др.) в хлороформе [167], а также органическими соединениями, содержащими группы P=S и P(S)SH [876]. Об отделении галлия экстракцией см. также [1095].

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Наряду с экстракционными методами большое распространение получили хроматографические методы отделения галлия от многих элементов, в том числе и очень близких к нему по химическим свойствам (алюминий, цинк).

Весьма эффективны методы, использующие изменение коэффициентов распределения разделяемых элементов в смешанных средах (органический растворитель — кислота) [10, 12, 147, 148, 148а, 816, 821, 981, 983—987, 1214].

Алимариным с сотр. [10, 12, 148] детально изучено ионообменное поведение галлия на сильнокислотном катионите КУ-2×8 в H^+-форме в солянокислых средах, содержащих метиловый, этиловый, пропиловый и изопропиловый спирты, кетоны, диоксан. Отделение галлия методом ионного обмена систематизировано в табл. 16. Для отделения галлия используют также адсорбционную и распределительную хроматографию.

В качестве сорбента в адсорбционной хроматографии используют трехзамещенный фосфат кальция, а также природный (волжский) фосфорит [356]. При пропускании через колонку раствора, содержащего Ga, In и Tl, последний лишь частично сорбируется, но легко вымывается как водой, так и 1,5 *N* NH_4NO_3. Элюирование галлия проводят аммиаком (pH 10). Индий количественно поглощается фосфатом кальция и не вымывается водой, 1,5 *N* раствором NH_4NO_3 и аммиаком (pH 10). Алюминий ведет себя подобно индию.

Разделение Ga, Tl, In и Al может быть проведено на колонке, заполненной целлюлозой, обработанной раствором ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в циклогексане. Таллий с колонки вымывают 0,3 *M* HCl, галлий —0,7 *M* HCl, индий —3 *M* HCl и алюминий — 8 *M* HCl последовательно [704].

Для концентрирования микрограммовых количеств галлия и отделения его от цинка (при анализе высокочистого цинка) был

Таблица 16

Отделение галлия методом ионного обмена

Отделяемые элементы	Ионит	Исходный раствор	Элюант для галлия	Литература
Be	Дауэкс 1×8 в Cl^--форме	6*N* HCl+изопропанол		[983]
Zn	СБС в NH_4^+-форме	NH_4OH (pH 9—10)+винная (щавелевая, сульфосалициловая) кислота		[7]
	СБС в H^+-форме	ЭДТА (pH 4—5)		[7]
	КУ-2 в NH_4^+-форме	2*M* $(NH_4)_2CO_3$		[8, 9]
	OAL и L, содержащие четвертичный амин	2*N* HCl	2*N* HCl	[1207, 1208]
Cd	СБС в NH_4^+-форме	Винная кислота (щавелевая, сульфосалициловая, ЭДТА)		[525]
Al	КУ-2 в H^+-форме	$H_2C_2O_4$, ЭДТА		[522]
	ЭДЭ-10 П в Cl^--форме	7*N* HCl	H_2O	[166]
	АН-2Ф в Cl^--форме	ЭДТА	2*N* HCl	[522]
	То же	$H_2C_2O_4$		[522]
	» »	Солянокислый	0,5*N* HCl	[316]
	OAL и L, содержащие четвертичный амин	7*N* HCl	0,1*N* HCl	[1207, 1208]
Sc	Дауэкс 50 W×8	Сернокислый		[998]
In	Дауэкс 50 в H^+-форме	Солянокислый	0,7*N* HBr	[965]
	КУ-2 в H^+-форме	Хлориды металлов + органические растворители		[147]
Ti	ЭДС-10П	4,5*N* HJ	1*N* HJ	[41]
Sn (IV)	Вофатит L-150, содержащий иминогруппы	4*N* HCl	4*N* HCl	[939]
Pb	СБС в NH_4^+-форме	Винная кислота (сульфосалициловая, галловая) (pH 9—10)		[525]

Таблица 16 (*продолжение*)

Отделяемые элементы	Ионит	Исходный раствор	Элюант для галлия	Литература
Pb	СБС в H^+-форме		1,3*N* HCl	[525]
	Дауэкс 1×8 в NO_3^--форме	Раствор 90% тетрагидрофурана+10% 5*N* HNO_3	Раствор 90% тетрагидрофурана+10% 5*N* HNO_3	[982]
	AG 1×8 в Br^--форме	0,1—4,0 *N* HBr	0,1 *N* HBr	[1361]
U	Трифторхлорэтиленовый полимер, покрытый ТФБ		8*N* HNO_3	[905]
	Дауэкс 1×8	5*N* HNO_3+метанол	Раствор 95% метанола+5% 5*N* HNO_3	[981]
Pu	Дауэкс 1×4 в Cl^--форме	5*N* HCl	0,5*N* HCl	[1115]
Re	Дауэкс 1×8 в Cl^--форме	HCl+SCN^-	0,5 M H_2SO_4	[951]
Fe	AB-17	$H_2C_2O_4$	0,1*N* NaOH	[463]
	Амберлит IRA-400	5*N* HCl	H_2O	[615, 1145]
	Амберлит IRA-400 в SCN^--форме	HSCN	0,1*N* HCl	[988]
	Пермутит ES в NO_3^--форме	$H_2C_2O_4$ (pH 4)	1*N* NaOH	[661]
Cd, Zn	Дауэкс 50 W×8	0,5*N* HCl+50% ацетона		[816]
Sc, рзэ	AG 50 W×8 в H^+-форме	0,1*N* HCl	1,75*N* HCl	[1360]
In, Cu	Силикагель, обработанный 39%-ным раствором динонилнафталинсульфокислоты в н. гептане		1*N* HCl	[1249]
In, Zn	То же		1*N* HCl	[1249]
In, Al	Дауэкс 1×8 в Cl^--форме	6*N* HCl+метоксиэтанол	1*N* HCl	
		3*N* HCl+ацетон	20% 3*N* HCl +80% ацетона	[984—986]
		HCl+метанол (этанол, метил- или этилгликоль)		

Таблица 16 (*продолжение*)

Отделяемые элементы	Ионит	Исходный раствор	Элюант для галлия	Литература
In, Al	Дауэкс 1×8 в Cl^--форме	HCl+CH_3COOH+ +HCOOH		[984—986]
In, Tl	Дауэкс 1	HCl	1 *N* HCl	[991]
Pu (IV), Th	Дауэкс 1×8		8 *N* HNO_3	[905]
Fe, Cu	СБС в H^+-форме		NaOH	[7]
Ni, Mn	Дауэкс 50 W×8	0,5 *N* HCl+85% ацетона		[816]
Ni, Fe	Дауэкс 1×8 в Cl^--форме	HCl+метил- или этилгликоль		[985]
Zn, Cu, Ni	ЭДЭ-10 П в CO_3^{2-}-форме	$(NH_4)_2CO_3$+ NH_4OH	2,5 *N* HCl	[8,9, 523]
Zn, Cd, Cu	КУ-2 в NH_4^+-форме	NH_4OH+глицин	NH_4OH+глицин	[476]
Zn, Cd, Sb (III)	Анионит, растворенный в HCl	HCl	10 *N* HCl	[616, 617]
Al, V, Ti	ЭДЭ-10 П в Cl^--форме	HCl+1 *M* LiCl		[41]
In, La, Zr	Дауэкс 50×8	H_2O+NH_4SCN+ +органический растворитель		[1214]
Ti, Zr, W	AG 50 W×8	⩽0,3 *M* H^+		[1359]
Fe, Cu, Zn	Варион АД	HCl	Концентрированная HCl	[967]
Cd, Pb, Cu, Fe	СБС в H^+-форме		10%-ный раствор щелочи	[525]
Hg (II), Bi (III), Cd, Sn (IV)	Дауэкс 50 W×8 в H^+-форме	0,3—0,5 *N* HBr		[818]
Al, Fe, Ni, Co	АВ-17 в Cl^--форме	6 *N* HCl		[360]
Sn, Pb, Cd, Zn	СБС в NH_4^+-форме		4 *N* NH_4OH	[360]
U, Th, Y, рзэ	Дауэкс 1	90—95%-ный пропиловый (изопропиловый) спирт+10—5% HNO_3		[987]
Cu, Co, In, Zn, Cd	АВ-17 в Cl^--форме	8 *N* HCl	0,5 *N* HCl	[228]
Co, Ni, Zn Cu, Fe	СБС в Na^+-форме	NaOH+NH_4OH		[199]

Таблица 16 (*окончание*)

Отделяемые элементы	Ионит	Исходный раствор	Элюант для галлия	Литература
In, Sb, Pb, Cu, Zn, Fe (II)	Дауэкс 50 в H^+-форме	0,1—0,3 *N* HCl	1,3—1,5 *N* HCl	[965]
Al, Zn, Cd, Hg, Tl, Sn, Bi	Дауэкс 1×4	6 *N* HCl	1 *N* HCl	[861]
Al, Pb (II), Zn, Sn (II), VO_3^-, Sb (III), Ge (IV), U (VI), Mo (VI)	Ионообменник III в Cl^--форме	3,5—4 *N* HCl	2%-ная HCl	[1170]
Cu, Cd, рзэ, Y, Ca, Sr, Ba, Tl, Na, K, Cs	Дауэкс 50 W в NH_4^+-форме		2%-ный раствор лимонной кислоты (pH 3)	[659]
Al, Cd, Mo (VI), Nb (V), Cs, Sn (4+), Ta (V), Ti, UO_2^{2+}, W(VI), Zr	Дауэкс 50 W×8 в H^+-форме + цитрат аммония (хлорид этилендиамина)		1 *M* HF	[820]
VO_3^-, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, WO_4^{2-} MoO_4^{2-}, AsO_2^- AsO_4^{3-}, SeO_3^{2-} SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-}, TeO_4^{2-}	Анионит Diaion SA-100	HCl (pH>3)		[1092]

также использован метод колоночной распределительной хроматографии [4]. В качестве носителя органической фазы — трибутилфосфата — применен фторопласт-4. Состав водной фазы подбирался так, чтобы вначале экстрагировался галлий, а цинк не задерживался бы на колонке. Затем состав водной фазы менялся так, чтобы проходила реэкстракция оставшегося на колонке галлия. В качестве подвижной водной фазы используется 3 *N* HCl, поскольку в этом случае коэффициенты распределения для галлия и цинка в системе ТБФ — HCl имеют наибольшие значения [925]. При промывании колонки 3 *N* HCl цинк на колонке не задерживается и количественно обнаруживается в первой же порции элюата. Галлий смывается с колонки практически пол-

ностью 0,1 N HCl или водой. Хорошие результаты получаются для 100—230 *мкг* Ga [Ga : Zn от 1 : 1 до 1 : $(2 \cdot 10^4)$]. Коэффициент обогащения в последнем случае $\sim 5 \cdot 10^4$.

Отделение галлия от цинка методом распределительной хроматографии может быть проведено на кизельгуре (инфузорная земля) и силикагеле [1125]. Растворителем служит бутиловый спирт, насыщенный 1 M HCl. Значение R_f для галлия 0,1, для цинка 0,6 на силикагеле и 0,9 на кизельгуре.

Эти же адсорбенты, нанесенные на стеклянные пластинки, используются для разделения сложной смеси катионов методом тонкослойного ионофореза [1124]. Разделение проводят в 0,05 M молочной кислоте при 46 *в/см* в течение 5 мин. Длина пути миграции для Ga^{3+} составляет 55 *мм*.

Отделение галлия от Al, Be, In, Tl в виде их трифторацетилацетонатов может быть осуществлено методом газо-жидкостной хроматографии [1127, 1307]. Для разделения смесей комплексов применен хроматограф фирмы F&M (модель 500) с катарометром в качестве детектора и гелий в качестве газа-носителя. Колонки заполняют стеклянными бусинками (60—80 меш) или «хромосорбом W», содержащим силиконовое масло 710 как неподвижную фазу. В изотермическом режиме смесь Be—Al—Ga разделяют при 115° С, смесь Al — Ga — In при 120° С. Смесь Tl — Be — Al — Ga — In разделяют при программировании температуры от 85—160° С.

Отделение галлия методом распределительной хроматографии на бумаге

Различие величин R_f галлия и некоторых сопутствующих ему элементов особенно в присутствии комплексообразующих агентов [1064] делает возможным разделение их при помощи хроматографии на бумаге. В табл. 17 даны примеры разделений некоторых смесей, содержащих галлий, а в табл. 18 — значения R для галлия, полученные для ряда растворителей.

Особенно удобен метод хроматографии на бумаге для разделения следов радиоэлементов, образовавшихся в результате активации нейтронами анализируемого образца. Этим методом разделяют и изотопы других элементов при анализе геологических материалов [731] и высокочистого кремния [1404].

Для разделения Zn, Cu и Ga был использован метод высоковольтного электрофореза на бумаге Ватман № 3 [637]. Разделение проводят в 0,1 M растворе винной кислоты при напряжении 80 *в/см* в течение 28 мин. при 25° С. Этот же метод используется для количественного анализа смеси 38 неорганических ионов (в том числе Ga^{3+}) на бумаге Ватман № 1 в 1 N лимонной кислоте при 30 *в/см* и силе тока 2—3 *ма* [1309].

Отделение галлия от сопутствующих элементов методом хроматографии на бумаге Таблица 17

Бумага	Состав неподвижной фазы	Состав подвижной фазы	Разделяемые элементы	R_f	Способ хроматографирования	Литература
Ватман № 1		Бутанол—HBr—H_2O (10:1:9)	Ga—In—Tl	0,04; 0,78; 0,93	Восходящий	[956]
То же		То же	Zr—Sc—Ga—V—Be—In	0,00; 0,02; 0,04; 0,12; 0,33; 0,78	То же	[956]
» »		Бутанол—HBr (10:6)	Zr—Sc—Ga—V—Be—In	0,14; 0,38; 0,62; 0,47; 0,66; 1,00		[956]
Шлейхер-Шулль № 2043b		Бутанол, насыщенный водой—36%-ная HCl (9:1)	Zn—Ga—In	0,92; 0,74; 0,38		[927]
	Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, 0,05 *M* раствор в циклогексане	8 *M* HCl	Ti—Ga—Fe—Tl—U—Ba——Ca—Ni	0,0; 0,03; 0,1; 0,17; 0,34; 0,56; 0,78; 0,96		[705]
	Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота—0,1 *M* раствор в циклогексане	7 *M* HCl	Ga—Y	0,05; 0,84		[705]
	То же	7 *M* HCl	Ga—Fe—Ba—Mn	0,01; 0,41; 0,68; 0,98		[705]
	» »	1,5 *M* HCl	Y—Ga	0,08; 0,92		[705]
Ватман № 1		1 *M* HCl	Al—Ga—In—Tl (I и III)	0,95; 0,95; 0,84; 0,80	Восходящий	[704]
То же	0,1 *M* раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в циклогексане	1 *M* HCl	Al—Ga—In—Tl (I и III)	0,0; 0,92; 0,32; 0,78	То же	[704]
» »		8 *M* HCl	Al—Ga—In—Tl (I и III)	0,79; 0,65; 0,90; 0,74	» »	[704]
Ватман № 1	0,1 *M* раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в циклогексане	8 *M* HCl	Al—Ga—In—Tl (I и III)	0,78; 0,04; 0,89; 0,17	» »	[704]
Ватман № 1 типа CBL/1	0,025 *M* раствор три-н.-октилфосфиноксида в циклогексане	4 *M* HCl	Ga^{3+}—Th—Tl^{+}—Al	0,0; 0,26; 0,57; 0,98	» »	[707]

То же	То же	6 *M* HNO_3	U^{6+}—Tl^{3+}—Fe^{3+}—Ga^{3+}	0,0; 0,07; 0,80; 0,98	Нисходящий	[707]
» »	» »	2 *M* H_2SO_4	Hg^{2+}—Bi—In^{3+}—Ga^{3+}	0,08; 0,67; 0,89; 0,99	То же	[707]
Бумага марки «Б»		45 *мл* бутанола— 12 *мл* воды—0,020 *г* комплексона III—0,92 *мл* концентрированной HCl	Ga—In—Cd—Zn	0,02; 0,12; 0,23; 0,39	Восходящий	[385]
Ватман		Пентанол — 4 *N* HCl	Ga—Cu—As—Al—Zn—Fe (III) — Fe (III)	0,27; 0,05; 0,48; 0,00; 0,50; 0,03; 0,19	То же	[793]
Ватман № 1	Динонилнафталинсульфокислота	0,25 *M* HCl	In—Ga—Zn	0,84; 0,10; 0,44	» »	[1288]
	Солянокислый три-н.-октиламин	10 *M* HCl	Ga—In—Al	0,00; 0,29; 0,92	» »	[1414]
		Бутанол—H_2O (5%)—HCl (0,88%); Бутанол—H_2O (22%)—HCl (4,4%)	Ga—In—Tl		» »	[862]
		Бутанол—концентрированная HCl—H_2O (10:3:7)	Be—In—Ge—Ga	0,30; 0,40; 0,54; 0,70		[703]
		Бутиловый спирт—HCl	Al—Ga—In—Zn		Нисходящий	[618]
	Трибутилфосфат	1—4 *N* HCl	Ga—In—Tl (I)—Tl (III)			[517]
Ватман № 531		Пентанол — 4 *N* HCl (до насыщения спирта)	Al—Ga—In—Tl		То же	[794]
		изо-Бутанол—HCl (1:1)	Al—Ga—In—Tl (I)—Tl (III) Al—In—Ga—Zn—Tl (III)		Восходящий	[1161]
		изо-Бутанол—6 *N* HCl (1:1)	V (U, Mn)—Fe^{2+} (Zn)—Co (Ni)—Ga		То же	[1161]
Шлейхер-Шулль № 2043b		Бутанол — ледяная CH_3COOH—ацетоуксусный эфир —H_2O (5:1:0,5:3,5)	Fe—Al—Ti—Ga	0,281; 0,089; 0,066; 0,242		[1327]

Таблица 18

Величины R_f галлия для некоторых растворителей

Бумага	Состав неподвижной фазы	Состав подвижной фазы	R_f	Литература
Ватман № 1		2 *N* LiCl	~1,0	[635]
Ватман АЕ-30	Аминоэтилцеллюлоза	То же	~1,0	[635]
Ватман ДЕ-20 (ДЕАЕ)		» »	~1,0	[635]
	Амберлит IRA-400	1 *N* LiCl	0,4	[635]
То же		0,0—6,0 *N* HBr	1,0	[635]
Ватман № 1		Бутанол — концентрированная HCl (2:1)	1,0	[966]
Бинзер № 202		То же	0,17	[966]
Анионообменная ДЕ-20	Целлюлоза	4 *N* HCl	>0,9	[1052]
Ватман № 1		4 *N* HCl	0,9	[1052]
Анионообменная АЕ-30	Целлюлоза	4 *N* HCl	0,9	[1052]
	Смола SB-2	1 *N* HCl	0,8	[1052]
Ватман № 1	Катионит амберлит SA 2	0,5 *N* HSCN 1 *N* HSCN	0,85 0,9	[636]
Анионообменная АЕ-30	Аминоэтилцеллюлоза	0,5 *N* HSCN 1,75 *N* HSCN	0,9 0,8	[636]
Анионообменная MN	Целлюлоза	0,5 *N* HSCN 1,75 *N* HSCN	0,9 0,75	[636]
Ватман ДЕ-20 (ДЕАЕ)		0,5 *N* HSCN 1,75 *N* HSCN	0,75 0,67	[636]
	0,05 *M* раствор гексадециламина в CCl_4	4 *M* HCl	>0,8	[1289]
	0,05 *M* раствор дилауриламина или трилауриламина в CCl_4	2 *M* HCl	>0,8	[1289]
	0,05 *M* раствор хлорида 4-метилтрикаприламмония в CCl_4 (Aliquat—336)	0,5 *M* HCl	>0,8	[1289]
Ватман № 1		7 *N* HCl	<0,75	[644]
		1 *N* HBr	<0,75	
		7 *N* LiCl	<0,75	
		7,5 *N* $CaCl_2$	<0,75	
	0,1 *M* раствор три-н. октилфосфинсульфида в циклогексане	1 *M* HCl	1,0	[783]
		3 *M* HCl	1,0	
		5 *M* HCl	0,44	
		7 *M* HCl	0,21	

Таблица 18 (*окончание*)

Бумага	Состав неподвижной фазы	Состав подвижной фазы	R_f	Литература
Катионообменная SA-2		8 *N* HNO_3	0,55	[1188]
		1 *N* HNO_3	~0,1	
Анионообменная SB-2		1—8 *N* HNO_3	~0,95	[1188]
	Катионит-амберлит SA-2	5—6 *N* $HClO_4$	0,3	[1287]
		5 *N* $NaClO_4$	0,25	
Ватман № 1 CRL/I	0,04 *M* раствор этил-*п*-тиона (*о*, *о*-диэтил-*о*-*п*-нитрофенилтиофосфат) в толуоле	0,0001—0,01 *M* HNO_3	0,92	[706]
		0,1 *M* HNO_3	0,93	
		1,0 *M* HNO_3	0,92	
		5,0—10,0 *M* HNO_3	0,94	
		14,7 *M* HNO_3	0,70	
То же	0,02 *M* раствор этил-*п*-тиона в толуоле	0,0001—0,01 *M* HNO_3	0,91	[706]
		0,1 *M* HNO_3	0,97	
		1,0 *M* HNO_3	0,88	
		5,0 *M* HNO_3	0,90	
		10 *M* HNO_3	0,95	
		14,7 *M* HNO_3	0,71	

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электролизом водных растворов можно отделить галлий от многих металлов Поддерживая катодный потенциал меньшим потенциала выделения галлия, можно выделить из раствора более электроположительные элементы, оставляя галлий и другие электроотрицательные элементы в растворе. Если затем поднять потенциал катода до значения потенциала выделения галлия, то он будет осажден на катоде и таким образом отделен от более электроотрицательных элементов Так разделяют, например, медь (100—250 *мг*) и галлий (0,5—20 *мг*) [146] в азотнокислом растворе (pH 1,1, потенциал —0,3 *в*, 40—50° С). Во всех случаях получается плотный спектральночистый мелкокристаллический осадок меди. Разделение может быть проведено выделением меди электролизом из сульфатных растворов, не содержащих Cl^- иона при напряжении 2—2,2 *в* [993].

Широкое распространение в цветной металлургии получил амальгамный метод разделения различных элементов. Некоторые элементы (Al, Be, B, Ti, Nb, V, Ta, Zr, P, щелочные, щелочноземельные и редкоземельные), например, из слабокислых растворов на ртутном катоде не выделяются и галлий можно отделить от них электролизом. От элементов, переходящих в амальгаму, галлий может быть отделен при электролитическом ее разложении. Поддерживая определенные значения анодного потенциала (рис. 7), из амальгамы можно выделить последовательно большинство металлов [526].

При разложении амальгам в первую очередь будут переходить в раствор наиболее электроотрицательные элементы; другие элементы с более электроположительными потенциалами, чем у галлия, останутся в амальгаме. Поддерживая значение анодного потенциала недостаточным для окисления галлия (около —0,55 *в*), можно отделить его от основного спутника — цинка. Если же после отделения цинка потенциал амальгамы установить около —0,48 *в*, то в раствор перейдет весь галлий, а более

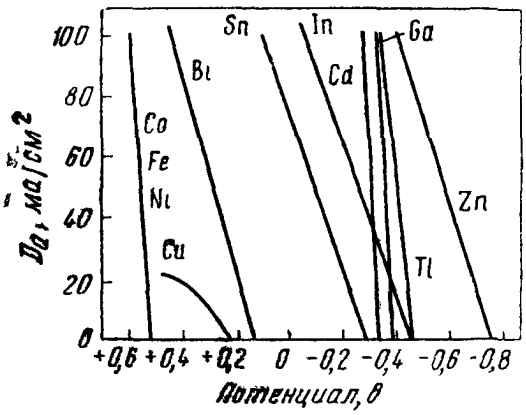


Рис 7 Зависимость потенциала анода от плотности тока при электролитическом разложении амальгам, содержащих 1 *г-атом* металла в 1 *л* ртути

Электролит 0,1 *г-ион* металла и 1 *г-экв* H_2SO_4

электроположительные металлы (Fe, Co, Ni и др.) останутся в амальгаме. Таким образом, фракционным разложением амальгамы можно разделить элементы, имеющие различные электродные потенциалы. Амальгамный метод очень эффективен при разделении галлия и цинка — элементов, трудно разделяющихся химическими методами.

При определенных условиях из сильнокислых сред галлий на ртутном катоде не выделяется из-за значительной катодной поляризации, в то время как цинк в этих условиях выделяется почти количественно [378]. В 2*N* H_2SO_4 и плотности тока на катоде 0,03—0,05 *а/см*^{2} почти 100% Zn извлекается в амальгаму, галлия же переходит в нее лишь несколько сотых долей процента.

При анодном окислении смешанных амальгам в 1 *N* H_2SO_4 можно отделить 20 *мг* Ga от 1 *мг* Zn, 100—250 *мг* Cd, Tl и In [328, 333].

Извлечение галлия из раствора может быть проведено цементацией амальгамой натрия из 1—8 *N* раствора NaOH [328.] Ускорение извлечения достигается увеличением концентрации амальгамы (0,25—1,5%) и скорости перемешивания (350—1400 об/мин) при 20—80° С. В 4,5 и 8,5 *N* растворах NaOH удается полностью отделить галлий от алюминия и хрома; в присутствии 5 *мг* V выход галлия в амальгаму уменьшается, а при содержании 20 *мг* V цементация галлия совсем не происходит.

Отделение галлия от сурьмы достигается цементацией последней металлическим кадмием из 6 *N* HCl [457], а отделение от Au [1030, 1034—1036, 1050], Rh и Pd [1035—1039, 1042—1044, 1050] — восстановлением их металлической медью.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ

Хлорид галлия можно отделить от нелетучих хлоридов или от хлоридов, которые улетучиваются при значительно более высоких температурах, нагреванием в токе хлора. Так, $GaCl_3$ (т. кип. 215—220° С) отделяют от $InCl_3$ (медленно возгоняется при 600°С) [1076] и $ZnCl_2$ (т. кип. 730° С) [1076] дистилляцией безводных хлоридов в токе сухого хлора при температуре около 230—255° С. Цинк может быть отделен дистилляцией его в вакууме или в токе водорода в раскаленной трубке (галлий не летуч до 1000° С) [688, 1260, 1399]. Отделение от германия проводится дистилляцией $GeCl_4$ из концентрированного солянокислого раствора током хлора [993], от мышьяка — дистилляцией $AsCl_3$ из солянокислого раствора [811, 993, 1411].

Глава IV

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ

ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ

Для весового определения галлия пользуются его труднорастворимыми соединениями, которые могут быть взвешены непосредственно (весовая форма) или после перевода в весовую форму. Такими соединениями являются гидроокись, оксихинолинат, пирролидиндитиокарбаминат, салицилгидроксамат, диантипирилпропилметанхлоргаллат, N-бензоилфенилгидроксиламинат, основные соли галлия с дикарбоновыми кислотами, фосфат, ферроцианид, гексаминокобальтихлоргаллат, электролитически выделенный металлический галлий.

Выбор той или иной формы существенно зависит от сопутствующих элементов. Весовые методы, как правило, используются для определения относительно больших количеств галлия (чистые соли, концентраты, сплавы, некоторые технические продукты). Определение же галлия в минеральном сырье и во многих продуктах металлургического производства требует больших навесок, выделения галлия из сложной по составу смеси, что иногда бывает связано с потерей части галлия. Поэтому в таких случаях весовые методы применяются редко.

Определение галлия в виде Ga_2O_3

Для определения в виде Ga_2O_3 выделяют из раствора гидроокись галлия, либо основные соли, адсорбционные соединения гидроокиси с коллоидными кислотами или солями или внутрикомплексные соединения с органическими кислотами. Выделение галлия в виде гидроокиси $Ga(OH)_3$ разбавленным раствором аммиака представляет некоторые трудности, поэтому иногда предпочитают гидролитические методы выделения либо осаждение органическими реагентами, а также образование труднорастворимых адсорбционных соединений. Два последних способа бо-

лее чувствительны и селективны по сравнению с аммиачным и гидролитическим. Для озоления и прокаливания осадка, полученного одним из указанных выше способов, применяют фарфоровые и кварцевые тигли и окислительную атмосферу. При прокаливании в восстановительной атмосфере наблюдаются потери в весе, обусловленные образованием Ga_2O, которая уже при 660° С заметно сублимируется [691].

Платиновые тигли для прокаливания не применяются, так как при восстановительном действии продуктов сгорания фильтра могут образовываться сплавы галлия с платиной [691, 815]. Однако при хорошем доступе воздуха можно использовать и платиновые тигли. Некоторые авторы, во избежание восстановительного действия фильтровальной бумаги и угля фильтра, рекомендуют проводить фильтрование осадка через фарфоровый тигель с пористым дном, прокаленный до постоянного веса при 850° С [1433]. Потери галлия могут наблюдаться и в том случае, если осаждение проводилось в растворах, содержащих Cl^--ион, поскольку при прокаливании образуется $GaCl_3$, обладающий высокой летучестью. Так, например, при прокаливании Ga_2O_3 с двойным количеством NH_4Cl при 250° С наблюдается полное улетучивание осадка [691]. Поэтому нужно обращать особое внимание на тщательность промывания осадка при получении его из хлоридсодержащих растворов.

Во избежание возможных потерь вследствие образования летучих продуктов озоление и прокаливание, вплоть до полного окисления содержимого тигля, нужно проводить очень осторожно. Постоянство веса достигается при прокаливании в сильном пламени горелки Теклю ($\sim$1000° С) * (окись галлия Ga_2O_3 заметно не улетучивается даже при $\sim$2000° С [1419]). Полученная при 1000° С Ga_2O_3 очень гигроскопична, поэтому ее следует взвешивать быстро и в закрытом крышкой тигле или бюксе [752, 815, 1135, 1191]. Есть, однако, сведения, что прокаленная при 1200—1300° С окись галлия не гигроскопична [1075]. Окись галлия белого цвета (если она окрашена, это говорит о наличии примесей).

Осаждение галлия аммиаком. Впервые на возможность выделения гидроокиси галлия аммиаком указал Лекок де Буабодран [1050]. Метод этот раньше применялся довольно часто; в настоящее же время он заменен лучшими методами, хотя еще и применяется для выделения больших количеств галлия. Трудности при работе этим методом заключаются в том, что гидроокись галлия амфотерна и обладает значительной растворимостью не только в кислотах и щелочах, но и в аммиаке, солях аммония и воде [778, 1135], что приводит к заниженным результатам при определении галлия.

---

* Металлический галлий при 1000° С не летуч [878].

Растворитель	Растворимость $Ga(OH)_3$, *мг/л*
H_2O	1,0
4,64%-ный NH_4OH	32,2
0,01 *M* NH_4OH + 0,03 *M* $(NH_4)_2SO_4$	57,4
0,04 *M* раствор $(NH_4)_2SO_4$	5,2

Растворимость гидроокиси галлия в аммиаке, возрастающая в присутствии аммонийных солей, которые образуются при осаждении аммиаком, объясняется образованием галлата. Растворимость осадка зависит от степени его старения. Осажденная аммиаком студнеобразная $Ga(OH)_3$ при кипячении раствора прочно прилипает к стенкам стакана и количественное перенесение ее на фильтр очень затруднительно. Поэтому при осаждении нужно избегать избытка аммиака.

Осаждение гидроокиси галлия из щелочных растворов галлата кипячением их с солями аммония также не является количественным вследствие растворимости $Ga(OH)_3$ в солях аммония [1135].

Методики выделения гидроокиси галлия аммиаком описаны в работах [138, 752, 767, 811, 814, 815, 893, 1191].

Сернокислый раствор, содержащий Ga(III), свободный от органических веществ, избытка аммонийных солей и осаждающихся аммиаком элементов, разбавляют до 200 *мл*, вводят несколько капель метилового красного и нагревают до кипения. Затем медленно прибавляют разбавленный и свободный от карбоната раствор аммиака до начала образования осадка. Когда выделение гидроокиси галлия прекратится, добавляют еще немного раствора аммиака и нагревают раствор до кипения. Так продолжают до тех пор, пока окраска индикатора не станет желтой (при малом содержании галлия, порядка $n \cdot 10^{-4}$, раствор оставляют на ночь на краю водяной бани). После этого вводят немного мацерированной бумаги, кипятят еще 1—2 мин., фильтруют и переносят осадок на фильтр, тщательно споласкивая стенки стакана горячим нейтральным 2%-ным раствором NH_4NO_3. Воронку накрывают стеклом и быстро растворяют оставшийся на стенках стакана осадок в возможно меньшем количестве горячей разбавленной серной кислоты. Осаждают галлий аммиаком, как указано выше, осадок отфильтровывают через тот же фильтр и тщательно промывают 2%-ным раствором NH_4NO_3.

Влажный фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, взвешенный вместе с плотно прилегающей крышкой, и осторожно нагревают (не покрывая крышкой), пока осадок не высохнет. Затем прокаливают сначала при возможно более низкой температуре до сгорания углерода, а затем в окислительных условиях при температуре около 1000° С. Закрывают тигель крышкой и продолжают прокаливать еще несколько минут. Охлаждают в эксикаторе над серной кислотой или фосфорным ангидридом и плотно закрытый тигель взвешивают. Затем тигель снова прокаливают, охлаждают, как прежде, и, предварительно положив нужные разновесы на весы, быстро взвешивают. Прокаливание продолжают до достижения постоянного веса [138, 893].

Взвешенный осадок необходимо исследовать на содержание в нем посторонних окислов, а при проведении особо точных анализов следует внести поправку на содержание примесей, например кремнекислоты, введенных с реактивами или извлеченных из стекла посуды. Al, Cr, Be, Ti, Zr, Th, рзэ, Fe, In и другие элементы, осаждающиеся аммиаком, соосаждаются с гидроокисью галлия. Мешают также оксалат и тартрат [847, 1021].

Гидролитические методы осаждения галлия в виде $Ga(OH)_3$ или основных солей. Осаждение сульфитом [138, 752, 767, 811, 893, 1230]. При действии твердого $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$, раствора бисульфита аммония, приготовленного насыщением аммиака (1 : 4) газообразным SO_2 или раствора бисульфита натрия, приготовленного насыщением 10%-ного раствора Na_2SO_3 газообразным SO_2, на растворы солей галлия происходит количественное выделение плотной гидроокиси галлия, которая хорошо фильтруется.

К 100—200 *мл* солянокислого или, лучше, сернокислого раствора, содержащего не более 0,1 *г* Ga (III) и свободного от посторонних, осаждающихся аммиаком или бисульфитом элементов, прибавляют раствор аммиака до слабощелочной реакции по лакмусу и затем 5 *мл* раствора $(NH_4)HSO_3$. После этого раствор точно подкисляют по лакмусу разбавленной соляной кислотой, разбавляют до 200 *мл*, накрывают часовым стеклом и сильно кипятят 5 мин. Фильтруют через бумажный фильтр, осадок тщательно промывают водой до полного удаления Cl^--иона и в дальнейшем поступают, как при осаждении галлия аммиаком.

Для проверки полноты осаждения в фильтрат вводят 1—2 капли метилового красного и затем раствор аммиака точно до пожелтения индикатора. Метод более чувствительный, чем предыдущий; 0,2 *мг* Ga в 5 *мл* еще могут быть осаждены сульфитом. Результаты анализов при содержании 15 и 47 *мг* Ga_2O_3 дают ошибку $\pm 0{,}1$ *мг* [1230]. Применяя переосаждение осадка, можно этим методом определять галлий в присутствии не очень больших количеств цинка (15—47 *мг* Ga_2O_3 на 350 *мг* Zn) Для этого осадок растворяют в нескольких каплях HCl, разбавляют водой и после удаления избытка кислоты выпариванием повторно осаждают бисульфитом. Установлено, что даже при трехкратном переосаждении осадка не наблюдается потерь галлия [1230].

Осаждение азидом натрия NaN_3 [752]. К 250 *мл* слабокислого раствора, содержащего 0,07 *г* Ga, добавляют 0,5 *г* азида натрия. После 2—3-минутного кипячения раствора выделяется хорошо фильтрующийся осадок $Ga(OH)_3$. Длительное кипячение приводит к образованию осадка, сильно прилипающего к стенкам стакана.

Недостатки метода — не всегда удовлетворительная чистота реагента, выделение при кипячении раствора очень ядовитого азотистого водорода.

Осаждение бромид-броматной смесью $KBr + KBrO_3$ [1135, 1138]. В присутствии сульфат-иона галлий количественно осаждается при $[H^+] = 0{,}02$ *N*. Остаточная концентрация H^+ должна быть около 0,5 *N*. Получающийся мелкокристаллический осадок очень плохо фильтруется. В тех же условиях происходит количественное соосаждение $Al(OH)_3$.

Осаждение ацетатом аммония [1135]. Осаждение неполное, так как при высокой концентрации ацетата образуется растворимый комплекс галлия; при малых концентрациях ацетат-иона галлий осаждается, в лучшем случае, на 90%. В присутствии железа и алюминия выпадает основной ацетат железа, количественно захватывающий галлий и алюминий [993].

Осаждение тиосульфатом натрия [767, 1138]. Осаждение галлия тиосульфатом натрия происходит не полностью, поэтому применяют последующее высаливание анилином. Метод применяется для определения галлия в присутствии железа.

Осаждение мочевиной $[CO(NH_2)_2]$ [1433]. При нагревании сернокислых растворов галлия, свободных от хлор-иона, с мочевиной выделяется плотный осадок основного сульфата галлия ($Ga : SO_4 = 8 : 1$). Осадок наименее растворим при pH~5. Растворимость осадка ~0,2 *мг* Ga/*л* значительно ниже, чем в случае осаждения аммиаком. При прокаливании осадка основной сульфат галлия количественно переходит в окись галлия Ga_2O_3.

К сернокислому раствору галлия, содержащему ~3 *мл* концентрированной H_2SO_4 и не содержащему хлоридов, прибавляют 3 *г* мочевины, разбавляют водой до 500 *мл* и добавляют по каплям аммиак до образования неисчезающей мути. Раствор нагревают до кипения и кипятят до тех пор, пока величина pH раствора не будет находиться в пределах 4—5,5, т. е. пока среда раствора не станет щелочной по метиловому оранжевому. Затем осадок отфильтровывают, промывают холодной водой (в других промывных жидкостях осадок растворим больше, чем в холодной воде) и переводят в Ga_2O_3 по уже описанному (см. выше) способу. Минимальная температура, необходимая для переведения осадка в Ga_2O_3, равна 475° С [767].

Колориметрическим методом установлено, что в каждых 500 *мл* фильтрата остается 0,1—0,2 *мг* Ga_2O_3, в 150—200 *мл* промывных вод растворяется 0,01 *мг* Ga_2O_3. Большие ошибки возникают вследствие прилипания осадка к стенкам стакана, несмотря на интенсивное вымывание, количество теряемого осадка может составлять от 0,1 до 0,6 *мг*.

Определению не мешают Ca (~0,2 *г*/500 *мл*), а также Zn и Mn, если количество каждого из них <1 *г*. Однако при этом необходимо переосаждение осадка [853, 1433].

Проведение реакций гидролитического осаждения галлия маскируется присутствием некоторых комплексообразующих реагентов. Найдено, что маскирующая способность исследованных комплексообразующих реагентов убывает в следующем порядке: лимонная кислота > этилендиаминтетрауксусная кислота > сульфосалициловая кислота = винная кислота > щавелевая кислота > салицилат натрия [510].

Осаждение слабыми основаниями. Галлий количественно осаждается в виде гидроокиси при действии гидроксиламина и пиридина [219]. На осаждении гидроокиси галлия пиридином основан метод, применимый как для аналитических целей, так и для препаративного получения соединений галлия высокой чистоты.

При действии пиридина на раствор галлия, содержащий соли Mn, Co, Ni, Zn, Cd и Cu, выделяется гидроокись, загрязненная этими элементами. Соосаждение примесей особенно характерно для Co, Zn и Cd. Введение в исходный раствор хлорида аммония способствует образованию растворимых комплексов металлов с пиридином типа $[MPy_2]Cl$ и исключает возможность образования нерастворимых галлатов. Поэтому осаждение гидроокиси галлия

пиридином следует проводить в присутствии большого количества NH_4Cl; при этом даже однократным осаждением можно выделить чистую гидроокись с ничтожным количеством примесей Co, Zn, Cd и Cu. Введение в раствор NH_4Cl приводит также к количественному отделению галлия от щелочных металлов, магния и щелочноземельных металлов. Индий ведет себя аналогично галлию.

Осаждение таннином [1135]. Хорошие результаты дает осаждение галлия из уксуснокислого раствора в присутствии NH_4NO_3 таннином в виде труднорастворимого адсорбционного соединения. Метод значительно более чувствительный, чем осаждение галлия аммиаком (позволяет открывать 1 ч. галлия в 10 млн. частей раствора). Галлий осаждается даже из растворов комплексов (винная, сульфосалициловая кислоты, ацетат аммония) [690].

К слабоуксуснокислому раствору соли галлия добавляют нитрат аммония до получения 2%-ного раствора, который нагревают до кипения, и приливают по каплям и при помешивании 10%-ный раствор таннина (готовят растворением таннина в насыщенном на холоду растворе ацетата аммония) до прекращения выделения осадка Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей NH_4NO_3 и несколько капель CH_3COOH, до удаления иона хлора Фильтр с осадком подсушивают, а затем прокаливают в фарфоровом тигле с соблюдением всех описанных выше предосторожностей (см стр 73 и 74) В литературе есть сведения о том, что прокаливание можно вести при 520° С [767]

Очень слабые основания, такие как $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и др., обычно осаждаются таннином в уксуснокислом растворе. В присутствии оксалата аммония титан осаждается таннином, в то время как галлий остается в растворе [129]. Двухвалентные металлы (Zn, Ni, Co, Mn, Cd и Be), а также галлий соосаждаются Однако при переосаждении осадка (растворение в разбавленной HCl и повторное осаждение таннином) галлий полностью отделяется от этих элементов.

Осаждение купфероном [138, 1138]. Купферон количественно осаждает галлий из сернокислых растворов в виде соединения $[C_6H_5N(NO)O]_3Ga$, переходящего при прокаливании не ниже 745° С в Ga_2O_3 [767].

Раствор, содержащий ~10—300 *мг* Ga (в присутствии аммонийных солей или без них), нейтрализуют осторожно серной кислотой, с таким расчетом, чтобы после разбавления водой до объема 100—500 *мл* (варьирование объема раствора в пределах 100—500 *мл* не оказывает влияния на точность определения галлия [811, 1135, 1138]) концентрация ее стала 2 *N* Затем добавляют при комнатной температуре и при сильном помешивании 6%-ный водный раствор купферона (на каждые 0,1 *г* Ga теоретически необходимо 0,6 *г* купферона, но обычно берут ~1 *г* его) По некоторым другим данным [811] для того же количества галлия требуется 3—4,5 *г* купферона, следовательно, 50—75 *мл* 6%-ного раствора (сравни также [1295]). Хлопьевидный осадок фильтруют через бумажный фильтр, промывают осадок 2 *N* H_2SO_4 до удаления хлор-иона, подсушивают, прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают в виде Ga_2O_3

Фильтрование облегчается, если предварительно раствор с осадком охладить в проточной воде в течение 10 мин [811, 1295]. Часто тотчас же после фильтрования или спустя 1 час в фильтрате появляется муть В таком случае следует добавить в него 1—2 *мл* реагента и вновь отфильтровать через тот же фильтр.

Осаждение купфероном позволяет отделять галлий от Al, Cr, In, Ce, Sc, Y, Er и UO_2^{2+}. Шеррер [1295] отделял галлий (вместе с Cu, Ti, Zr, Sn, V и Fe) от алюминия в 0,5 *N* H_2SO_4, хотя в работе [833] указывают, что заметное количество алюминия соосаждается даже при осаждении из 1 *N* H_2SO_4. Для количественного отделения галлия от алюминия необходимо вести осаждение из 2 *N* H_2SO_4 и применять переосаждение осадка.

Переосаждение осадка требуется также и в присутствии скандия [690]. В присутствии индия для уменьшения растворимости осадка добавляют к промывной жидкости (2 *N* H_2SO_4) несколько миллилитров раствора купферона.

При осаждении галлия необходимо, чтобы весь уран был в виде ионов UO_2^{2+}, поскольку четырехвалентный уран количественно осаждается купфероном. Fe (II) не мешает определению галлия [124]. Галлий (3—60 *мг*) может быть определен в присутствии цинка (до 1,3 *г*) при осаждении купфероната из 1 *N* H_2SO_4 [833].

Большие количества нейтральных солей (NaCl, Na_2SO_4) не мешают определению, если тщательно промывать осадок. В противном случае прокаленную смесь, содержащую галлий, обрабатывают горячей водой, отфильтровывают осадок и после тщательного промывания вновь озоляют и прокаливают [811].

Из щавелевокислых растворов осаждение галлия купфероном не происходит [690]. В 2 *N* H_2SO_4 в присутствии тартрата осадок также не образуется. Для получения осадка кислотность раствора не должна быть выше, чем 0,3 *моль/л* H_2SO_4. Но при такой концентрации серной кислоты может происходить осаждение алюминия. Поэтому в присутствии тартрата требуется особенно тщательное регулирование кислотности раствора [1308]. Еще лучше перед осаждением разрушить винную кислоту выпариванием (до паров SO_3).

Осаждение камфарной кислотой [287, 623—626, 629]. Камфарная кислота количественно осаждает галлий из нейтральных или слабоуксуснокислых растворов в виде камфората галлия. Осадок лишь незначительно растворим в горячей воде и 0,6 *N* CH_3COOH. Метод чувствительный и довольно специфичный, так как позволяет отделять 1—100 *мг* Ga от многих других элементов: 500 *мг* Mg, 100—500 *мг* Ca, 500 *мг* Sr, 500 *мг* Ba, 1—500 *мг* Zn, 1—300 *мг* Cd, 100 *мг* La, 100—200 *мг* Ce, 100—200 *мг* Pr, 50—150 *мг* Nd, 1—200 *мг* Pb, 10—500 *мг* Mn, 11—500 *мг* Ni(Co), щелочных металлов, Ge, Tl, V, Cr, U, Be и Th.

1—5 *мг* Al не мешают определению 30—100 *мг* Ga [625]. Большие количества алюминия предварительно отделяют в виде

$AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ осаждением газообразным хлористым водородом в эфирном растворе и затем определяют галлий в фильтрате камфарной кислотой [625].

Индий и железо осаждаются количественно вместе с галлием. Индий отделяют осаждением галлия карбонатом натрия в виде $Ga(OH)_3$. Fe (III) предварительно осаждают 1,5 *N* KOH или восстанавливают тиосульфатом натрия [628, 629].

Fe (II) не мешает определению галлия [1109]. Эфирной экстракцией хлоридов галлий может быть отделен от Be, Ti, Zr, Th [630], Cr, V и U [631] и затем определен камфарной кислотой.

Для осаждения галлия обычно применяют раствор 25 *г* камфарной кислоты в 100 *мл* спирта или раствор 10 *г* реагента в 100 *мл* ацетона; раствор 25 *г* камфората натрия в 100 *мл* воды либо твердую камфарную кислоту рекомендуют для определения больших количеств галлия, чтобы избежать прибавления больших количеств спирта или ацетона.

Исследуемый раствор соли галлия (хлорид или нитрат) упаривают досуха на водяной бане и растворяют остаток в 100 *мл* 2%-ного NH_4NO_3 или в 100 *мл* 0,6 *N* CH_3COOH, содержащей 2% NH_4NO_3. К раствору прибавляют $\sim$1—2 *г* камфарной кислоты (в виде раствора или твердый реагент) и нагревают раствор при сильном перемешивании в течение 10 мин. на кипящей водяной бане. Затем отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают осадок небольшими порциями промывной жидкости общим объемом 50 *мл* (10 *мл* 6 *N* CH_3COOH, 20 *мл* 10%-ного раствора NH_4NO_3, 80 *мл* H_2O). В случае осаждения раствором камфората натрия промывная жидкость, для уменьшения растворимости осадка, должна быть насыщена твердой камфарной кислотой. После подсушивания фильтра с осадком последний возможно полнее отделяют от фильтра и озоляют его отдельно во взвешенном фарфоровом тигле, после чего добавляют фильтр и прокаливают до Ga_2O_3. Минимальная температура, необходимая для переведения осадка в Ga_2O_3, равна 450—500° С [767, 1109].

Воспроизводимость полученных этим методом результатов вполне удовлетворительная.

В том случае, если галлий осаждают из чистого раствора его соли (в отсутствие других элементов), то остаток, полученный после упаривания раствора на водяной бане, лучше растворять в воде, чем в уксусной кислоте. В противном случае получается трудно фильтрующийся и плотно прилипающий к стенкам стакана осадок. Кроме того, уксуснокислый фильтрат часто бывает мутным и поэтому требуется повторное фильтрование.

Осадок, полученный в описанных условиях, может быть промыт спиртом, ацетоном и эфиром, высушен при 94—110° С и взвешен в виде $Ga_2[C_8H_{14}(CO_2)_2]_3$ с фактором пересчета 0,189 [767] По другим данным [1109], при осаждении галлия из буферного формиатного раствора (pH 3) и высушивании осадка при 110° С фактор пересчета равен 0,213.

Осаждение коричной (фенилакриловой) кислотой [387, 388]. Коричная кислота или коричнокислый аммоний количественно осаждают галлий в виде плотного осадка смеси солей ($C_6H_5CH : CHCOO)_2\,GaOH$ и $C_6H_5CH : CHCOO\,Ga(OH)_2$) ($\sim$4 : 1) из слабокислых растворов при нагревании. В присутствии избытка реагента образуется растворимое аммонийное производное основного коричнокислого галлия. Полнота выделения галлия дости-

гается при осаждении в присутствии NH_4Cl и промывании осадка горячим разбавленным раствором коричной кислоты. Осадок прокаливают и взвешивают в виде Ga_2O_3. Mn, Ni, Co и Zn не осаждаются в условиях выделения галлия и очень незначительно сорбируются (сотые доли миллиграмма) образующимся осадком, так что полное отделение галлия от этих элементов достигается однократным осаждением. NO_3^-- n SO_4^{2-}-ионы не мешают осаждению Метод рекомендуется для анализа различных материалов и природных соединений, в частности для морских марганцевых конкреций (морские шлихи и марганцевые осадки морей).

Осаждение бензойной кислотой и ее производными [1337, 1338, 1340]. Бензойная кислота или бензоат аммония количественно осаждают галлий при pH 3,72—5,89 и используются для определения и отделения галлия от многих посторонних катионов.

Анализируемый раствор ($\geqslant$15 *мг* Ga) нейтрализуют аммиаком до появления слабой мути, которую устраняют добавлением нескольких капель уксусной кислоты, затем вводят ацетатный буферный раствор до получения указанного выше значения pH, раствор нагревают до ~80° С, прибавляют 25 *мл* теплого 2%-ного раствора бензойной кислоты (бензоата аммония) и нейтрализуют разбавленным раствором NH_4OH по метиловому оранжевому, метиловому красному или бромфеноловому синему Раствор с осадком выдерживают 30—40 мин на водяной бане, отфильтровывают осадок, промывают его водой до удаления хлор-иона, высушивают при ~110° С, прокаливают и взвешивают в виде Ga_2O_3

Определению не мешают эквивалентные количества Zn, Cd, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, UO_2^{2+}, Cu^{2+}, щелочноземельные элементы и 25—30-кратные количества Na и NH_4^+. Мешают Al, Bi, In^{3+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Be, Cr^{3+}, Tl^{3+}, Ce^{3+}, Ti^{4+}, Th и Zr^{4+}. В присутствии Co^{2+}, Fe^{2+}, Be и Ce^{3+} осаждают Ga^{3+} при pH 3,72, осадок бензоата растворяют в разбавленной соляной кислоте и повторяют осаждение Ga^{3+}. Tl^{3+}, Fe^{3+} и Ce^{4+} восстанавливают сернистой кислотой до низших валентных состояний и осаждают Ga^{3+} при pH 3,72 (в присутствии железа и церия необходимо переосаждение).

Эквивалентные галлию количества Cr^{3+} окисляют до Cr (VI) щелочным раствором брома и осаждают Ga^{3+} после подкисления раствором CH_3COOH.

Для отделения Ti^{4+}, Th, Zr^{4+}, Ce^{4+} и Fe^{3+} в анализируемый раствор вводят избыток щелочи, осадок гидроокисей отделяют от маточного раствора, растворяют в разбавленной соляной кислоте и повторяют осаждение гидроокисей избытком щелочи; осадок отделяют, а фильтрат объединяют с фильтратом после первого осаждения и определяют галлий, как описано выше.

Исследования, проведенные микрофотографическим методом при 1000-кратном увеличении, а также изучение инфракрасного абсорбционного спектра в области 4000—7000 $см^{-1}$, показали, что состав и структура осадка, образующегося при взаимодействии

$GaCl_3$ с бензойной кислотой, сильно зависят от pH раствора. При pH<3,41 осаждение Ga^{3+} протекает не полностью, однако состав осадка отвечает формуле $Ga(OH)(C_6H_5COO)_2$. В интервале pH 3,7—4,0 Ga^{3+} осаждается в виде плотного, легко фильтруемого и легко растворимого в HCl осадка, состав которого также соответствует формуле $Ga(OH)(C_6H_5COO)_2$. Последний легко отмывается от избытка осадителя органическими растворителями (эфир, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, ацетон) и может служить в качестве весовой формы без прокаливания до Ga_2O_3. При pH 4,0—5,89 Ga^{3+} количественно осаждается в виде хлопьевидного, трудно промываемого и трудно растворимого в HCl осадка, представляющего смесь $Ga(OH)_3$ и $Ga(OH)(C_6H_5COO)_2$. Полученный при этом осадок легко прилипает к стенкам стакана, в котором проводят осаждение, и медленно растворяется в HCl при нагревании.

При pH>7,0 осаждается $Ga(OH)_3$, причем часть галлия остается в растворе в виде галлата.

Вместо бензойной кислоты в качестве осадителя могут быть использованы ее производные (*м*-толуиловая, *м*-нитро-*о*-хлор- и 3,5-динитробензойные кислоты), но они обладают меньшей чувствительностью, чем бензойная кислота.

Осаждение фталевой кислотой [1342]. Фталевая кислота количественно осаждает галлий при pH 3,4—6,0. При pH 3,0 выделяется основная соль $Ga(OH)C_6H_4(COO)_2$, при увеличении pH осадок содержит переменное количество гидроокиси галлия.

К анализируемому раствору ($\geqslant$10 *мг* Ga) прибавляют по каплям разбавленный раствор NH_4OH до появления легкой мути, которую растворяют прибавлением CH_3COOH, устанавливают требуемое значение pH добавлением ацетатной буферной смеси, нагревают до 60—80° С, прибавляют 20 *мл* 10%-ного спиртового раствора фталевой кислоты, нейтрализуют разбавленным раствором NH_4OH по бромфеноловому синему и нагревают 30—40 мин на водяной бане для коагуляции осадка. Горячую смесь фильтруют, осадок промывают горячей водой до полного удаления хлор-иона, прокаливают до Ga_2O_3 и взвешивают.

Определению не мешают Mg, Ca, Cd, Ni, Mn, Co, Cu (I), Tl (I), CrO_4^{2-}, Zn, Ce (IV), а также большие количества Na и NH_4^+. Мешают Pb^{2+}, Ba, Hg^{2+}, Bi, Sr, Al, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Be, Cu^{2+} и Tl^{3+}. Tl^{3+} и Cu^{2+} восстанавливают сернистой кислотой до Tl^+ и Cu^+ соответственно. Хром окисляют до CrO_4^{2-} щелочным раствором брома. Fe^{3+} отделяют обработкой анализируемого раствора избытком щелочи. Индий ведет себя аналогично галлию.

Определение галлия в виде оксихинолината [417, 534, 690, 838, 839, 1121, 1138]

Галлий количественно осаждается оксихинолином из слабокислых, нейтральных и слабоаммиачных растворов в виде желтозеленого осадка, состав которого после высушивания при 120° С

до постоянного веса отвечает формуле $Ga(C_9H_6NO)_3$ (13,89% Ga). Фактор пересчета на галлий — 0,1389, на Ga_2O_3 — 0,1867. ПР оксихинолината галлия $8{,}7 \cdot 10^{-33}$ [417].

В сильнокислых, сильнощелочных и сильноаммиачных растворах осадок либо вообще не образуется, либо осаждается частично. Осаждение из ацетатного буферного раствора также не количественное.

Осадок практически нерастворим в воде при 20° С (0,1—0,2 *мг* в 100 *мл* H_2O), но несколько растворим в горячей воде (0,6—0,7 *мг* в 100 *мл* H_2O) и в водных растворах спирта (0,2—0,3 *мг* в 100 *мл* 5%-ного спирта и 40—45 *мг* в 100 *мл* 50%-ного спирта). При нагревании осадок плавится с разложением, причем происходит значительная сублимация, поэтому прокаливание и взвешивание в виде Ga_2O_3 невозможно. Добавление щавелевой кислоты уменьшает потери, но не устраняет их полностью. Если возникает необходимость закончить определение галлия взвешиванием в виде Ga_2O_3, то осадок оксихинолината галлия растворяют в горячей 2 *N* H_2SO_4, осаждают галлий купфероном и прокаливают осадок до окиси. Описываемый метод очень чувствителен. Для весового определения галлия в виде оксихинолината предложены различные варианты осаждения (осаждение из кислых, щелочных, аммиачных, тартратных растворов). В качестве осадителей используют 5%-ный спиртовый раствор оксихинолина, 3%-ный раствор оксихинолина в ацетате аммония (при определении больших количеств галлия) или аммиачный раствор оксихинолина.

Осаждение галлия из кислого раствора [838, 839]. Анализируемый минеральнокислый раствор разбавляют водой до 150—200 *мл*, добавляют необходимое для осаждения количество осадителя с небольшим избытком, а затем при 70—80° С нейтрализуют раствор аммиаком (слабый избыток аммиака не мешает). Стакан с осадком выдерживают в течение 0,5—1 часа на горячей водяной бане при частом перемешивании. После охлаждения оставляют осадок 1—2 часа на холоду, а затем фильтруют через фарфоровый тигель с пористым дном. Осадок промывают сначала 20 *мл* горячей воды, а затем холодной водой до полного обесцвечивания промывных вод. Высушивают при 120° С и взвешивают в виде оксихинолината.

Осаждение галлия из щелочного раствора [838, 839]. При осаждении из сильнощелочных растворов целесообразно не проводить предварительной нейтрализации раствора, а добавлять небольшой избыток осадителя (3%-ный раствор оксихинолина в ацетате аммония) и после подогревания до 70° С и прибавления подходящего индикатора (тимоловый синий или бромтимоловый синий) нейтрализовать раствор кислотой до изменения окраски (от сине-зеленой до желтой). Количественное выделение оксихинолината галлия происходит при pH 6—8.

Тщательное проведение нейтрализации — основа получения хороших результатов. Этого достигают также следующим образом: после наступившего изменения окраски индикатора добавляют еще небольшой избыток кислоты, затем делают раствор аммиачным и поступают далее, как описано выше (см. стр. 82).

Осаждение галлия из аммиачного раствора [690]. Осаждение галлия оксихинолином из аммиачных растворов позволяет отделять его от V, Mo и W. Сначала в сильноаммиачном растворе выделяют основное количество галлия, а остаток его осаждают дополнительно из почти нейтрального раствора.

Исследуемый аммиачный раствор галлия (5 *мл* концентрированного аммиака на каждые 10 *мл* раствора) нагревают до кипения (при этом гидроокись галлия растворяется с образованием галлата) и добавляют аммиачный раствор оксихинолина до прекращения выделения осадка. После выдерживания на водяной бане в течение 15 мин. осадок отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают 1%-ным раствором аммиака. Фильтрат аккуратно нейтрализуют уксусной кислотой, добавляют 1 *мл* насыщенного раствора $(NH_4)_2CO_3$ и кипятят раствор до нейтральной реакции по лакмусу.

После охлаждения в течение 2—3 час. незначительное количество дополнительно выделенного осадка отфильтровывают и промывают аналогично Оба осадка растворяют в горячей 2 *N* H_2SO_4 и осаждают галлий купфероном (см. стр. 77 и 78) Осадок прокаливают и взвешивают в виде Ga_2O_3.

Если осаждение проводится в присутствии ванадия и дополнительно выпавший (в фильтрате) осадок оксихинолината имеет не светло-желтый, а грязно-желтый цвет, то это указывает на соосаждение ванадия В этом случае полученный осадок необходимо растворить в минимальном количестве горячей серной кислоты и повторить осаждение.

При содержании в растворе <20 *мг* Ga осаждение проводят следующим образом: к сильноаммиачному раствору добавляют оксихинолин и, не отфильтровывая осадка, аккуратно нейтрализуют уксусной кислотой; добавляют раствор карбоната аммония, кипятят и фильтруют.

Переведение оксихинолината галлия в купферонат и взвешивание в виде Ga_2O_3 используется только для препаративных целей; для точного же определения галлия рекомендуется в качестве весовой формы оксихинолинат.

Метод является точным. Результаты анализов, проведенных с 1—20 *мг* [811] и 3—70 *мг* Ga [838, 839], отклоняются в среднем на $\sim \pm 0{,}1$ *мг* от теоретической величины. Мешают определению Al, Fe, In, Zn и другие элементы, осаждающиеся оксихинолином [690, 1138].

Осаждение галлия в присутствии тартрата позволяет одновременно осуществлять некоторые разделения [838, 839].

Присутствие многоатомных спиртов жирного ряда (маннит и глицерин) не оказывает влияния на полноту выделения галлия. Для полного маскирования иона Ga^{3+} обоими спиртами pH раствора должно быть 13 [416]. Осаждение галлия выгоднее про-

водить при pH<6, чтобы избежать осаждения других металлов. Влияние pH на полноту осаждения галлия подробно было изучено Черкашиной [534, 535]. Осаждение проводилось из бифталатных или ацетатных буферных растворов (pH 2,5; 3; 3,5; 4) 5%-ным раствором оксихинолина в 2 *N* уксусной кислоте. Было показано, что полное осаждение оксихинолината галлия достигается в растворах со значением pH не ниже 3,5. Для осаждения 5—20 *мг* Ga следует вводить 30%-ный избыток осадителя, при меньших содержаниях галлия необходим 2—3-кратный избыток. Галлий отделяется от Ca, Mg, 7 *мг* Pb и Cd, 20 *мг* Mn, 0,5 *мг* U. При наличии бо́льших количеств требуется переосаждение.

Al, Fe(III), Cu и V(V) осаждаются вместе с галлием. Однако в присутствии фталат-иона (бифталатный буфер) галлий удается отделить от основной массы алюминия. Из 300 *мг* Al в осадок переходит 0,3—0,5 *мг*. Введением в раствор тиомочевины предупреждается осаждение 5 *мг* Cu; при больших количествах требуется переосаждение. В присутствии аскорбиновой кислоты и гидроксиламина галлий удается отделить от основной массы железа (из 20 *мг* Fe с галлием осаждается 0,05—0,1 *мг*) и от 1—2 *мг* V.

При определении небольших количеств галлия полнота выделения его не удовлетворительна. Гомогенное осаждение его при гидролизе 8-ацетоксихинолина [945] также не дало нужных результатов.

Большей избирательностью по сравнению с 8-оксихинолином обладает 5,7-дибром-8-оксихинолин, который количественно осаждает галлий из разбавленной HCl, содержащей ацетон [831]. Осадок может быть высушен при 100—224° C и взвешен в виде $Ga(C_9H_4Br_2NO)_3$ [767]. Реагент позволяет определять галлий в присутствии алюминия (Al : Ga = 1000 : 1). Мешают In^{3+} и Fe^{3+}, также осаждающиеся при действии этого реагента.

Определение галлия в виде пирролидиндитиокарбамината [837, 843, 1357]

Галлий количественно осаждается пирролидиндитиокарбаминатом натрия при pH 3,8—4,0 в присутствии винной кислоты. Осадок высушивают при 110—120° C и взвешивают в виде $Ga(C_5H_8NS_2)_3$. Метод отличается высокой точностью. 0,5—10 *мг* Ga определяются с ошибкой ±0,05 *мг*. Путем эфирной экстракции из раствора 5,5—6 *N* HCl и экстракции с помощью CCl_4 диэтилдитиокарбаминатов из водного раствора при pH 8—9 достигается отделение всех элементов, кроме As^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Se(IV) и Mo(VI), которые выделяют в виде сульфидов. Железо восстанавливают до экстракции раствором $TiCl_3$. Менее чем 10 *мг* Al не мешают определению 5 *мг* Ga.

Определение галлия в виде салицилгидроксамата [1218]

20-кратный избыток реагента осаждает $Ga(C_7H_5O_3N)(OH)$ при pH 5,5—6,5. Осадок выдерживают в течение 2 час., затем фильтруют через стеклянный фильтр, промывают горячей водой, высушивают при 110° С до постоянного веса и взвешивают.

Определению мешают алюминий и индий, так как образуют аналогичные осадки при pH 6—7,5 и 4,5—5 соответственно. Не мешает PO_4^{3-}, если только повышение величины pH до необходимого значения производить после добавки реагента.

Мешающее действие Cu, Fe, Ti, V и Mo устраняют предварительной экстракцией их салицилгидроксаматов хлороформом из растворов с высокой концентрацией H_2SO_4.

Определение галлия с диантипирилпропилметаном [100]

Метод характеризуется высокой селективностью. Осаждение галлия начинается из 3 *М* HCl и количественно заканчивается в 5,5—6 *М* HCl. Состав осадка $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HGaCl_4$, фактор пересчета на галлий 0,1084.

К анализируемому раствору прибавляют 1%-ный раствор реагента в CH_3COOH (1 : 10) по 1 *мл* на каждый миллиграмм галлия и равный объем концентрированной HCl. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3, промывают сначала 6 *М* HCl, содержащей 0,05% реагента, а затем 6 *М* HCl, высушивают при 100—110° С и взвешивают.

При определении 3—17 *мг* Ga ошибка <2,0%. Определению не мешают Mn^{2+}, Mg, In^{3+}, Co^{2+}, Bi, Fe^{2+}, Zn, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Al, Ni^{2+}. Мешают Tl^{3+} и Fe^{3+}. Последнее предварительно следует восстановить до Fe^{2+}. Метод может быть использован для отделения галлия от сопутствующих элементов.

Определение галлия с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином [13, 741]

N-Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) осаждает галлий из солянокислых и хлорнокислых растворов (pH 1,6—3,5) в виде белого осадка состава $Ga(C_{13}H_{10}O_2N)_3$, мало растворимого в CCl_4, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, CH_3COOH, разбавленной HCl и полностью растворимого в $CHCl_3$. Фактор пересчета на галлий 0,0987.

В исследуемом растворе устанавливают необходимое значение pH, подогревают раствор до 40—50° С и приливают ~2,5-кратный избыток спиртового раствора реагента. Выдерживают смесь на водяной бане в течение ~45 мин, фильтруют, осадок промывают и высушивают при 110—120° С. Взвешивают в виде $Ga(C_{13}H_{10}O_2N)_3$ Определение можно закончить также прокаливанием осадка до окисла.

Этим методом галлий может быть количественно определен в присутствии Al, Be, Zn, Fe(II), Cu, Th, Ce, U и In с ошибкой ±1%. Галлий осаждают из нагретого до 50° С солянокислого раствора при pH ~ 2,3 (при этом pH исключается осаждение гидроокисей и образование полимерных ионов галлия), реакционную смесь выдерживают 30—45 мин. на водяной бане, выделившийся осадок отфильтровывают и высушивают. Fe^{3+} мешает определению, поэтому его предварительно восстанавливают аскорбиновой кислотой.

При определении галлия в присутствии титана анализируемый раствор подкисляют соляной кислотой до 0,2 *N*, вводят спиртовой раствор реагента, перемешивают смесь в течение 40—50 мин., выпавший бензоилфенилгидроксиламинат титана отфильтровывают и промывают 0,2%-ным раствором реагента со значением pH ~ 0,5. Фильтрат упаривают, устанавливают pH 2,5—3,0 и осаждают галлий. Определению галлия и индия мешают большие количества F^-.

Определение галлия с дикарбоновыми кислотами [1345]

Азелаиновая и себациновая кислоты количественно осаждают галлий в виде белого кристаллического осадка основных солей состава $(CH_2)_7(COO)_2GaOH$ и $(CH_2)_8(COO)_2GaOH$ при pH 4,0—5,5 и 4,0—6,0 соответственно. Осадки нерастворимы в воде и в обычных органических растворителях. Они не плавятся вплоть до 250° С и не изменяются в весе при нагревании в течение нескольких часов при 100—110° С.

Нижний предел определения составляет 15 *мг* Ga. Эквивалентные количества Na, K, NH_4^+, Ca, Sr, Cd, Mg, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^+, Tl^+ и CrO_4^{2-} определению не мешают. Мешают Zn, Ce^{4+}, Cr^{3+}, Tl^{3+}, Bi, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}. Мешающее действие Cr^{3+}, Tl^{3+} и Cu^{2+} устраняют окислением Cr^{3+} до CrO_4^{2-} щелочным раствором брома и восстановлением Tl^{3+} до Tl^+, а Cu^{2+} до Cu^+ сернистым газом.

Определение галлия в виде фосфата [485—488, 534, 780]

Осадок фосфата галлия количественно выделяется из растворов при pH 2,5—7,5. Величина ПР $GaPO_4$ составляет $\sim 1{,}0 \cdot 10^{-21}$ при ионной силе 1. В качестве осадителя используют фосфат аммония [488]. Для осаждения фосфата галлия стехиометрического состава требуется избыток осадителя, в противном случае из раствора выделяются основные фосфаты галлия переменного состава. Количество осадителя влияет также и на форму осадка. Кристаллический осадок получается при осаждении 20-кратным избытком фосфата из раствора с pH 2,5—3,5 после выдержива-

ния в течение 30 мин. на водяной бане [534]. При нагревании $GaPO_4 \cdot xH_2O$ (где $x=3$ при 25° С и $x=2$ при 75° С) полностью дегидратируется при $\leqslant 200°$ С и при дальнейшем повышении температуры не изменяет свой вес; $GaPO_4$, прокаленный при $\geqslant 550°$ С, не гигроскопичен.

К солянокислому (а также сернокислому или азотнокислому) раствору соли галлия прибавляют 10 *мл* 10%-ного раствора $NH_4H_2PO_4$, разбавляют водой примерно до 50 *мл*, нагревают до кипения, прибавляют по каплям при перемешивании раствор NH_4OH до pH 3—5 и спустя 5—10 мин. осадок отфильтровывают через плотный бумажный фильтр, промывают 5%-ным раствором NH_4NO_3 до отрицательной реакции на Cl^-, высушивают, прокаливают при температуре $\geqslant 550°$ С и взвешивают в виде $GaPO_4$. Фактор пересчета на галлий 0,4232.

При содержании 30—150 *мг* Ga стандартное отклонение составляет 0,45 *мг*.

Метод можно использовать для определения галлия в присутствии фосфата, мешающего прямому комплексонометрическому определению галлия, осаждению его гидроокиси и др. Определению не мешают Ca, Mg, Mo, до 5 *мг* Zn, Mn, Pb, Co, Cd, 3 *мг* Cu и V. Осаждение фосфата галлия может быть проведено также нагреванием раствора с мочевиной.

Определение галлия ферроцианидом калия [481, 623, 811, 1135, 1191, 1192, 1401]

Выделение галлия в виде $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ из сильнокислых растворов было введено в практику количественного анализа еще Лекок де Буабодраном [1018, 1022, 1023, 1027—1029, 1033—1035, 1044—1046, 1050, 1051] и многократно использовалось. Позднее этот метод в значительной степени был переработан [811], однако по сравнению с другими методами он имеет много недостатков — осадок плохо фильтруется, необходимо проведение сложных операций для переведения содержащегося в нем галлия в весовую форму и т. д. Поэтому метод почти утратил значение для весового определения галлия, однако благодаря специфичности еще применяется для отделения галлия от других элементов, обогащения галлия при переработке минералов и для потенциометрического определения его [481, 962]. Чувствительность метода 0,1 *мг* Ga/10 *мл* 12%-ной HCl. Растворимость $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ в воде при 25° С составляет $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, ПР = $= 1{,}5\ 10^{-34}$ [482].

Определению галлия мешают окислители, в том числе нитрат, а также все металлы, которые в аналогичных условиях осаждаются в виде ферроцианидов (Zn, In, Zr). Осаждение галлия, однако, возможно в присутствии Pb, Hg, Bi, Cd, Sb, Co, Mn, Al, Be, рзэ, Rh, Ru, Ir, щелочноземельных металлов, бората и фосфата.

Определение галлия в виде гексаминокобальтифторгаллата [1385]

Галлий количественно осаждается гексаминокобальтихлоридом при pH 3,5—5,7 из растворов, содержащих фторид. Осадок высушивают при 110° С и взвешивают в виде $[Co(NH_3)_6]GaF_6$.

4—15 *мг* Zn, Tl^+, Ti^{4+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} не мешают определению; мешают миллиграммовые количества In^{3+} и Tl^{3+}, осаждающиеся из 2,5 и 0,5 *N* HCl соответственно, а также алюминий.

Электролитическое определение галлия

Нормальный (стандартный) электродный потенциал галлия, измеренный по отношению к 1 *N* $Ga_2(SO_4)_3$, равен —0,58 *в* [1259] (по другим данным —0,52 *в* [725]), вследствие чего выделение галлия из кислого раствора затруднительно, однако из щелочного раствора возможно. В аммиачных растворах, содержащих сульфат аммония, потенциал выделения галлия 2,6 *в* при 20° С и 2,4 *в* при 75° С [1251].

Для получения плотного блестящего осадка металла необходимо сильное перемешивание раствора (в 120 *мл* должно быть не менее 20 *мг* Ga). При электролизе в щелочных растворах платиновый анод частично разрушается и переходящая в раствор платина разряжается на катоде. Во избежание этого и для получения правильных результатов можно либо вносить поправки [1251], либо добавлять сульфат гидразина, который в значительной степени препятствует выделению платины на катоде [1252], либо вести электролиз на платиновом сетчатом катоде, омедненном раньше или одновременно с процессом выделения галлия известным количеством меди [1393].

К сернокислому раствору, содержащему 0,05—0,2 *г* Ga (нитрат-ион в очень небольших количествах не мешает), добавляют 50 *мл* концентрированного раствора аммиака, 10—40 *г* $(NH_4)_2SO_4$, 6 *г* гидразинсульфата и разбавляют до 130 *мл*. Электролиз ведут на водяной бане при 60—80° С, используя катод в виде двойной сетки из Pt — Ir (Ir — 5%) и применяя перемешивание (1200 *об/мин*). При постоянной силе тока 5 *а* и напряжении ~3,3—4 *в* выделение галлия заканчивается в течение 30—60 мин.

Для проверки полноты выделения галлия небольшое количество электролита подкисляют разбавленной H_2SO_4 до тех пор, пока окраска смешанного индикатора, состоящего из равных частей нейтрального красного и бромтимолового синего, добавленного к пробе, не перейдет из зеленой в розовую (pH ~7—7,2). Если при этом через некоторое время не будет наблюдаться выделения $Ga(OH)_3$, то электролиз можно считать законченным. После этого охлаждают электролит холодной водой и, не выключая тока, вынимают электроды, опускают их быстро в холодную дистиллированную воду, а затем промывают последовательно несколько раз водой, абсолютным спиртом и эфиром. Высушивают в сушильном шкафу или осторожно над небольшим пламенем горелки, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. В жидком состоянии галлий в виде серебристого налета очень хорошо осаждается на сетчатом катоде; если после охлаждения он не застывает вслед-

ствие переохлаждения, то кристаллизацию вызывают осторожным прикосновением к нему кусочка твердого галлия. Полученный таким образом металл имеет голубовато-серый цвет и заметно не окисляется при хранении в эксикаторе. После взвешивания металл растворяют в концентрированной HNO_3; возникающее при этом темное окрашивание электрода устраняют погружением его на короткое время в царскую водку или же очень недолгим прокаливанием в пламени горелки.

При большей продолжительности электролиза рекомендуется добавлять в электролит еще несколько граммов твердого гидразинсульфата.

При проведении электролиза на омедненном катоде 0,02—0,2 *г* Ga в виде $Ga_2(SO_4)_3$ растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют 10 *мл* 5 *М* раствора NaOH, 3—5 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и 0,02—0,04 *г* Cu (стандартный раствор $CuSO_4$). Нагревают раствор до 60—70° С и выделяют медь при потенциале 2 *в*; затем силу тока увеличивают до 4—5 *а* и выделяют галлий. По окончании электролиза промывают катод водой, спиртом (или ацетоном), высушивают в течение 10 мин. при 110° С и взвешивают. Из суммарного веса Ga+Cu вычитают известное количество выделившейся меди. Оба метода электролитического выделения галлия дают хорошие результаты, но пригодны только либо для чистых растворов галлия, либо для отделения его от более активных металлов. Мешают или частично выделяются вместе с галлием Cu, Co, Fe, In, Ni, Pd, Tl и Zn.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Объемные методы определения галлия развиты недостаточно. Наиболее изучено титрование галлия ферроцианидом калия, броматометрическое и цериметрическое титрование оксихинолината галлия, ванадатометрическое титрование дибромоксихинолината галлия и комплексонометрическое титрование галлия.

Первые три метода довольно длительны, трудоемки и отличаются небольшой селективностью. Требованиям практики больше отвечают комплексонометрические методы, получившие в настоящее время широкое распространение.

Титрование ферроцианидом калия

Метод титрования галлия ферроцианидом в присутствии феррицианида был предложен в 1928 г. Киршманом и Рамзаем [962] и изучен Ато [623]. Конец титрования определяется потенциометрическим путем. По данным Киршмана и Рамзая [962] лучшие результаты получаются в 0,03 *N* HCl; Ато [623] считает, что кислотность раствора необходимо поддерживать в пределах 0,005—0,0025 *N* HCl, так как только тогда состав осадка действительно соответствует формуле $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$. В сильнокислых (>0,1 *N* HCl) и в слишком слабокислых (<0,0005 *N* HCl) растворах, а также в растворах, содержащих много нейтральных солей, по его мнению, не наблюдается резкого изменения потенциала.

Титрование растворов с температурой >40° С приводит к разрушению осадка и окрашиванию раствора в голубой цвет. В качестве индикаторного электрода применяется платиновая

проволока; электродом сравнения служит каломельный электрод. Титрование проводится компенсационным методом. При использовании 0,01 или 0,05 *М* раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, содержащего 0,5—1,0 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$ в 1 *л*, получены удовлетворительные результаты определения 5—20 *мг* Ga [623] и 33—130 *мг* Ga [962]. Метод определения галлия применим только к чистым растворам, при отсутствии других элементов.

Черкашиной [534] были уточнены условия титрования и выяснено влияние посторонних элементов. Титрование производилось по компенсационной схеме 0,025 *М* раствором ферроцианида калия. Было установлено, что оптимальной кислотностью при титровании галлия является 0,015 *N* HCl и 60° С (±2°). Концентрация галлия при титровании не должна быть выше 0,15 *мг/мл*. В найденных оптимальных условиях можно определять от 5 до 26 *мг* Ga. Ошибка метода не превышает 1,5% при содержании 5 *мг* Ga и 1% — при бо́льших количествах.

В слабокислой среде Fe, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, In, Mn и V образуют нерастворимые ферроцианиды и мешают определению галлия. Алюминий не осаждается ферроцианидом, но дает с ним малодиссоциированное соединение. В присутствии 3-кратного избытка алюминия определение галлия невозможно. Не мешают Bi, Sb, Sn, As и Mo (до 3 *мг*), 1—2 *мг* U и Pb, а также Ca, Ti и Tl. Сульфаты и хлориды (2,5 *мг/мл*) также не мешают. Большие количества этих элементов и нейтральных солей резко снижают скачок потенциала и делают определение неточным или невозможным. В присутствии иона NH_4^+ результаты слегка завышены [792].

Лучшие результаты определения галлия получаются при замене ферроцианида калия ферроцианидами лития или натрия [481]. Ионы алюминия даже при относительно высокой концентрации не образуют (по крайней мере сразу) осадка с $Na_4[Fe(CN)_6]$. Удовлетворительные результаты получаются даже в присутствии 100-кратного избытка алюминия. Определение галлия в присутствии больших количеств алюминия, а также в присутствии металлов, не образующих осадка с ионами $[Fe(CN)_6]^{4-}$, может быть проведено амперометрическим методом [481].

Визуальное титрование галлия ферроцианидом калия проводится в присутствии редокс-индикаторов — 3,3′-диметилнафтидина 3,3′-диметилнафтидинсульфокислоты [646, 1109]. Конец титрования устанавливается по переходу окраски от красной в палево-зеленую. Этим методом можно определять 0,74—2,94 *мг* Ga с ошибкой ±0,25%.

Бромато- и цериметрическое титрование оксихинолината галлия

Определение галлия основано на окислении оксихинолина, образующегося при растворении осадка оксихинолината галлия в соляной кислоте, свободным бромом [49, 690, 838, 839, 1267], либо в хлорной кислоте сульфатом церия в присутствии катализатора [864].

Конец титрования в первом случае определяется с помощью соответствующего индикатора, разрушающегося избытком брома (иодкрахмальная бумага — внешний индикатор), либо иодометрически.

Галлий осаждают оксихинолином по методике, приведенной выше (см. весовой метод определения галлия с 8-оксихинолином, стр. 81—84). Осадок растворяют непосредственно на фильтре в теплой 10—15%-ной HCl. Вводят в фильтрат 1—2 *г* твердого KBr и незначительный избыток 0,1 или 0,2 *N* $KBrO_3$, легко обнаруживаемый по появлению свободного брома. Затем добавляют KJ и крахмал и выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом.

При определении 14,07—28,15 *мг* Ga погрешность составляет ±0,21%.

При цериметрическом определении катализатор готовят растворением 2,8 *мл* 50%-ного раствора $Mn(NO_3)_2$ и 3 *г* $AgNO_3$ в 250 *мл* 1 *N* $HClO_4$ Для приготовления раствора $Ce(SO_4)_2$ 7,4 или 14 *г* $Ce(HSO_4)_4$ смешивают соответственно с 5 или с 7 *мл* 98%-ной H_2SO_4, смесь нагревают 5 мин. и добавляют воду, содержащую 82,5 *мл* 72%-ной $HClO_4$ до общего объема 1 *л*.

Выполнение определения. Пробу, содержащую 0,12—0,60 *мг* Ca^{3+}, смешивают в центрифужной пробирке с избытком 2%-ного раствора 8-оксихинолина в 10%-ной CH_3COOH, смесь нейтрализуют разбавленным раствором аммиака по феноловому красному и нагревают 10—15 мин. на водяной бане. Осадок центрифугируют, промывают 40%-ным раствором CH_3COONH_4, растворяют в 50 *мл* 2 *N* $HClO_4$, прибавляют 100%-ный избыток $Ce(SO_4)_2$, 1 *мл* катализатора, нагревают до 95° С, выдерживают, пока раствор не покраснеет (3—5 мин.), быстро охлаждают, прибавляют 10—15 *мл* 6 *N* H_2SO_4 и титруют избыток $Ce(SO_4)_2$ 0,01 или 0,025 *N* $FeSO_4$ в присутствии ферроина.

Средняя ошибка определения галлия 1%.

Оба метода требуют предварительного отделения галлия от элементов, образующих осадки с оксихинолином в тех же условиях, что и галлий.

Ванадатометрическое титрование дибромоксихинолината галлия [121, 364]

В присутствии Al, In, Pb, Cd, Mn, а также небольших количеств Sb и W, осаждение галлия дибромоксихинолином и последующее ванадатометрическое его определение можно вести без предварительного отделения галлия [121]. Если же одновременно присутствуют Fe, Cu, Zn, Sn и Mo, то предварительное отделение галлия обязательно. Галлий осаждают в виде гидроокиси пиридином с алюминием в качестве коллектора либо отделяют экстракцией в виде трихлорида эфиром.

При титровании выделившегося дибромоксихинолина в сернокислом растворе V (V) восстанавливается до V (IV), а дибромоксихинолин окисляется до пиридин-2,3-дикарбоновой (хинолиновой) кислоты с одновременным образованием муравьиной, угольной и бромистоводородной кислот.

На окисление 1 моля дибромоксихинолина расходуется 10 *г*-экв. ванадата. Величина грамм-эквивалента галлия небольшая (2,324), что позволяет определять милли- и субмиллиграммовые количества галлия макрохимическим методом.

К 100 *мл* раствора галлия, содержащего 4 *мл* 6 *N* HCl, добавляют 20 *мл* ацетона, нагревают до кипения и приливают 15—25 *мл* 0,3%-ного раствора дибромоксихинолина в ацетоне Осторожно кипятят 15 мин, а затем нагревают на водяной бане 1 час Фильтруют в горячем состоянии и промывают 20%-ным горячим раствором ацетона в 0,05 *N* HCl, а затем водой. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в сосуд, где проводилось осаждение, приливают 75 *мл* 10 *N* H_2SO_4 и нагревают до растворения дибромоксихинолината. Затем приливают раствор ванадата аммония (25—50 *мл* 0,05 *N* раствора метаванадата аммония в 6 *N* H_2SO_4). Количество последнего должно быть таким, чтобы после окисления дибромоксихинолина оставался избыток ванадата не менее 5—6 *мл*. Смесь нагревают до кипения и кипятят 1 мин, после чего выдерживают на кипящей водяной бане в течение часа. Охлаждают и оттитровывают избыток ванадата раствором соли Мора (0,05 *N* раствор в 6 *N* H_2SO_4) в присутствии фенилантраниловой кислоты Определяемые количества: 0,20—4,65 *мг* Ga.

Метод применим для определения галлия в анодных сплавах.

Комплексонометрическое титрование

Большие возможности объемного определения галлия появились с введением в аналитическую химию комплексонов [414, 1234].

Комплексонометрические методы в отношении селективности, быстроты выполнения и точности результатов превосходят все прочие титриметрические методы определения галлия.

Комплексонометрическое определение основано на практически мгновенном образовании незначительно диссоциированного комплекса галлия с титрованным раствором комплексона.

Ион галлия реагирует с комплексоном III в молярном отношении 1 : 1. Соединение GaY^- существует еще при pH 2 [1106]. При pH 1,8—2,5 галлий реагирует с комплексоном в стехиометрическом соотношении лишь при нагревании; при pH 2,5—4,0 реакция идет и на холоду [532].

Для экспериментального определения точки эквивалентности при титровании комплексоном III пользуются внутренними индикаторами (металлоиндикаторы), в качестве которых применяются различные органические красители (морин, эриохром черный Т, ализарин S и т. д.) и другие соединения, которые образуют с галлием интенсивно окрашенные комплексные соединения, но менее прочные, чем соответствующий комплекс с комплексо-

ном III. Поэтому последний во время титрования вытесняет ион металла из комплекса с индикатором. В момент достижения эквивалентной точки происходит резкое изменение окраски раствора. Определение галлия может быть проведено в слабокислых, нейтральных и аммиачно-тартратных растворах как методом прямого, так и (большей частью) обратного титрования. Последнее применяется тогда, когда прямое титрование комплексоном III невозможно или не дает хороших результатов, в основном из-за отсутствия подходящих индикаторов. В этом случае введенный избыток комплексона III оттитровывается раствором соли другого металла. Получаемые результаты в большинстве случаев отличаются высокой точностью. Если титрование проводить 0,001 или 0,1 *М* раствором комплексона III, то ошибка определения макро- и полумикроколичеств галлия составляет примерно 0,1—0,5%, а микроколичеств — 1—3%.

Индикаторы при комплексонометрическом титровании галлия

Морин в присутствии галлия сообщает раствору интенсивную зеленую флуоресценцию, гаснущую при прибавлении эквивалентного количества комплексона III [169, 761, 1201, 1202]. Реакция очень чувствительна, но не специфична, поскольку в этих условиях флуоресцируют также In, Al, Be, Th, Sc и др.

К 40—60 *мл* анализируемого раствора, содержащего 0,1—5,0 *мг* Ga, прибавляют 2 *г* NaCl, 2 *г* CH_3COONa, 1 *мл* ледяной CH_3COOH и 0,5 *мл* 0,1%-ного раствора морина в этиловом спирте pH раствора должен быть 4,5—5,0 Титруют в ультрафиолетовом свете 0,01 *М* раствором комплексона III до исчезновения зеленой флуоресценции раствора Небольшие количества железа и алюминия (5—10 *мг*) маскируют добавлением раствора фторобората (1,8 *г* кристаллической буры растворяют вместе с 3,2 *г* NaF в воде и после подкисления уксусной кислотой доводят водой до 100 *мл*). Остальные катионы (кроме щелочных металлов) мешают определению галлия.

Недостаток методики — небольшая скорость реакции комплексона III с галлием, связанным с морином, и нерезкий конец титрования Добавление к исследуемому раствору перед титрованием метанола или ацетона приводит к усилению флуоресценции комплекса галлия с морином и более четкому определению точки эквивалентности. Этот улучшенный вариант пригоден для определения галлия в присутствии больших количеств алюминия, который предварительно отделяется на анионообменной колонке [861].

В литературе описан также метод микролюминесцентного определения малых содержаний галлия в 10—50 *мг* анализируемого материала [463]. Метод прост и обладает высокой чувствительностью (1,0—10,0 *мкг* Ga/2 *мл*).

К анализируемому раствору в плоскопараллельной кювете (l=1 *см*) прибавляют 1—2 капли 0,02%-ного спиртового раствора морина, разбавляют до 2 *мл* ацетатным буферным раствором с pH 3,5—4,0 и титруют из микробюретки (0,2 *мл*) 0,05 *N* (или, в зависимости от содержания галлия, более разбав-

ленным) раствором комплексона III до исчезновения свечения люминесценции, возникающей при облучении комплекса УФ-лучами при 365 *нм*

В другом варианте в раствор вводят избыток титрованного раствора комплексона III, раствор морина и ацетатный буфер. Полученный раствор титруют слабокислым раствором соли галлия известной концентрации до получения максимума люминесценции (полное связывание морина в комплекс).

Определение галлия этим методом может быть произведено только при условии предварительного отделения его от элементов, образующих светящиеся комплексы с морином и устойчивые комплексонаты при pH 3,0—4,0.

Ализарин S (ализариновый красный S, 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфокислота, натриевая соль). Применение этого индикатора для титрования галлия детально изучено Черкашиной [532, 534]. При прямом титровании переход окрасок в конечной точке нечеткий. Поэтому был применен метод обратного титрования комплексона III раствором нитрата тория. В точке эквивалентности происходит резкое изменение окраски из желтой в красную.

В раствор, содержащий галлий, вводят избыток комплексона III Не вступивший в реакцию комплексон оттитровывают раствором соли тория Было найдено, что при pH 2,5—4,8 на 1 моль Ga приходится 1 моль комплексона III. Это соотношение нарушается, если pH <2,5; так, при pH 2,2 оно равно 0,948, а при pH 1,8 — 0,821. Однако это верно лишь при титровании растворов на холоду.

В горячих растворах (~80° C) соотношение комплексона III к галлию 1 : 1 сохраняется даже при pH 1,8. Таким образом, определение галлия методом обратного титрования торием возможно при pH 1,8—4,8 Независимо от температуры раствора наиболее резкий переход окрасок наблюдается при pH 2,8—3,5, но наибольшая избирательность метода имеет место при pH 2. При определении до 1 *мг* Ga используют микробюретки и 0,002 *М* растворы комплексона III и тория; от 1 *мг* до 10 *мг* — полумикробюретки и 0,01 *М* растворы, для количеств >10 *мг* — обычные бюретки и 0,02 *М* растворы.

Максимальная ошибка при содержаниях галлия от 0,1 до 0,5 *мг* составляет 5%, от 1 до 10 *мг* — 0,5÷0,3%, а от 10 до 50 *мг* — 0,1%.

Из обычно сопутствующих галлию элементов допускается присутствие до 7 *мг* Al, но лишь при pH 1,8—2, так как в этих условиях алюминий образует очень неустойчивый комплекс с комплексоном III. При более высоком значении pH алюминий образует комплексонат и может быть принят за галлий.

Fe (II) не образует комплексоната при pH<2. Однако при нагревании раствора получаются завышенные результаты (нагревание способствует образованию комплексоната железа). Fe (III) титруется вместе с галлием. Для введения поправки на железо раствор после титрования подкисляют 1 *N* HCl (до 0,8 *N* по HCl) и определяют железо колориметрически по реакции с роданидом.

Sn (II) и Sn (IV), Ni, In и Cu мешают определению даже в ничтожных количествах. Влияние меди (~2 *мг*) в растворах с pH 2 можно устранить связыванием ее в комплекс с тиомочевиной.

Ca, Ba, Mg и Mn не мешают при титровании в растворах с pH 3 и ниже. Zn, Cd, Pb и Co в растворах с pH 3 частично титруются вместе с галлием, при дальнейшем снижении pH их влияние уменьшается. При pH 2 эти элементы не мешают. Не мешают также Ge, Sb (V), As (V), U (VI). Титан, хотя и образует малоустойчивый комплексонат, из которого он вытесняется торием, но реакция замещения идет очень медленно и конец титрования неотчетлив. V (V) частично титруется вместе с галлием при pH 2, при более высоком значении pH ванадий не мешает. Mo (VI) влияет на определение. Анионы Cl^- и NO_3^- не мешают; SO_4^{2-}, F^-, тартрат- и оксалат-ионы влияют, даже если присутствуют в малых количествах.

Галлоцианин (7-диметиламино-4-окси-3-оксо-3-феноксазин-1-карбоновая кислота; мордант голубой 10) $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Галлоцианин окрашен в красно-фиолетовый цвет в кислом растворе и образует сине-фиолетовые растворы в щелочной среде. С галлием в кислом растворе дает интенсивно окрашенный синий лак, легко реагирующий с комплексоном III с образованием первоначальной красной окраски галлоцианина [1105, 1335]. Метод мало избирателен, поэтому может быть использован лишь после экстракции галлия эфиром из кислого раствора [1109].

Пирокатехиновый фиолетовый (PV) (3,3′-4′-триоксифуксон-2″-сульфокислота; пирокатехолсульфонфталеин; катехоловый фиолетовый; пирокатехолвиолет) $C_{19}H_{14}O_7S$. Реагент растворяется в воде, окрашивая ее в желтый цвет, образует сильнокислые растворы, в которых присутствует анион индикатора H_3PV^-. В щелочных растворах индикатор имеет окраску от фиолетовой до красно-фиолетовой. Изменение цвета обусловлено постепенной диссоциацией фенольных групп с образованием ионов водорода:

$$\underset{\text{желтый}}{H_3PV^-} \xrightarrow{k_1} \underset{\text{фиолетовый}}{H_2PV^{2-}} \xrightarrow{k_2} \underset{\text{красно-фиолетовый}}{HPV^{3-}} \xrightarrow{k_3} \underset{\text{красно-фиолетовый}}{PV^{4-}}$$

В сильнокислом растворе образуется еще окрашенный в красный цвет катион H_5PV^+ [414].

С некоторыми катионами пирокатехиновый фиолетовый дает интенсивно окрашенные комплексные соединения. Обычно для титрования применяют 0,1%-ный водный раствор индикатора, устойчивый в течение неограниченного времени. В щелочных растворах пирокатехиновый фиолетовый претерпевает относительно легко окисление кислородом воздуха. В этом отношении он менее устойчив, чем эриохром черный Т (см. ниже). Определение галлия с пирокатехиновым фиолетовым изучалось рядом авторов [169, 761, 802, 818, 1201, 1202, 1366, 1367]. Прямое титрование в ацетатной среде (pH 3,8) мало избирательно и

ограничивается в основном растворами, содержащими щелочные металлы. Если присутствует алюминий, его маскируют при помощи фторбората [818, 1201, 1202, 1366, 1367]. Обратное титрование проводят раствором нитрата висмута [802, 1366].

К испытуемому азотнокислому раствору прибавляют избыток 0,01 *М* раствора комплексона III, устанавливают pH 2—3, добавляют 2—3 капли раствора индикатора, разбавляют водой до 80—100 *мл* и титруют 0,01 *М* $Bi(NO_3)_3$, до фиолетовой (возможно синей) окраски раствора. Затем избыток раствора соли висмута оттитровывают обратно раствором комплексона III до перехода окраски в чисто-желтую.

При титровании 0,1 *М* растворов в значительно большей степени проявляется собственная окраска посторонних ионов, а также возникает гидролиз, сопровождающийся помутнением раствора вследствие местных пересыщений. И хотя результаты в обоих случаях хорошо совпадают, лучше работать с разбавленными растворами.

Определению галлия методом обратного титрования с пирокатехиновым фиолетовым мешают In, Fe, Bi, Th, V^{4+}; не мешают небольшие количества Cu, Pb, Ni, Co, Ca, Zn. Влияние железа и олова можно подавить только большим избытком фторида или фторбората, однако в этом случае точка эквивалентности при титровании галлия становится очень неотчетливой. Мешающее действие сульфата устраняют осаждением его раствором нитрата бария, а ртути — добавлением NaCl.

Ксиленоловый оранжевый. В кислых растворах (до pH 5,5—6) ксиленоловый оранжевый окрашен в желтый цвет, в щелочных растворах он имеет интенсивную красно-фиолетовую окраску. С ионом галлия в кислой среде образует комплексное соединение красного цвета [392а, 961, 1115, 1119]. При прямых титрованиях окраска в конечной точке изменяется из красной в желтую, но очень медленно. Поэтому обычно применяют обратное титрование избытка комплексона III стандартными растворами солей $TlCl_3$, $Th(NO_3)_4$, $Zn(CH_3COO)_2$, $ZnSO_4$, $Bi(NO_3)_3$: устанавливают pH 3—5 (ацетатный буфер), прибавляют избыток комплексона III, 0,2%-ный водный раствор индикатора, нагревают раствор и оттитровывают избыток комплексона III одной из этих солей. Метод мало избирателен и требует предварительного отделения большинства катионов.

Используя ксиленоловый оранжевый, можно определять галлий и индий в присутствии друг друга. Для этого применяют двойное титрование смеси галлия и индия сначала комплексоном III, а затем триэтилентетрамингексауксусной кислотой (ТЭТГА) [1236].

Галлий и индий образуют с комплексоном III комплексы состава 1 : 1, индий с ТЭТГА дает комплекс такого же состава, а галлий — состава 2 : 1. Для определения галлия и индия к одной аликвотной части раствора, содержащего смесь этих элементов, прибавляют избыток 0,05 *М* раствора комплексона III, к другой аликвотной части — такой же избыток 0,05 *М* раство-

ра ТЭТГА, устанавливают с помощью твердого уротропина pH обоих растворов 5—5,5, нагревают растворы почти до кипения, добавляют 0,5%-ный раствор индикатора и титруют 0,05 *М* раствором $ZnCl_2$ до интенсивной красной окраски раствора. По результатам двух титрований рассчитывают содержание галлия и индия, принимая во внимание, что при титровании избытка комплексона III раствором $ZnCl_2$ образуется комплекс состава 1 . 1, а при титровании ТЭТГА — комплекс состава 2 : 1.

Метод может быть использован для определения галлия в присутствии металлов, дающих с ТЭТГА комплексы состава 2 : 1. Другой способ определения галлия в присутствии индия заключается в прямом титровании галлия ЭДТА в кипящем растворе, содержащем высокие концентрации хлорида аммония для маскирования индия в виде хлорокомплекса. Переход окраски от красной к чисто желтой. Хорошие результаты получаются до молярного отношения In : Ga≃300 [801]. В присутствии алюминия и некоторых других элементов галлий предварительно отделяют экстракцией изопропиловым эфиром из 7 *М* HCl.

В присутствии других многовалентных ионов галлий может быть определен селективно следующим путем. Сначала титруют сумму галлия и других многовалентных ионов раствором ЭДТА при pH 3—7. Затем pH раствора увеличивают до 10,5, при этом образуется галлат и одновременно выделяется ЭДТА из ее комплекса с галлием. Выделенную ЭДТА титруют раствором свинца с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора [716].

Пирогаллоловый красный и бромпирогаллоловый красный. Пирогаллоловый красный (пирогаллолсульфофталеин) обладает сходными свойствами с пирокатехиновым фиолетовым, но более устойчив в щелочном растворе. В кислой области его окраска переходит из оранжево-желтой в красную, в щелочной области — из красной в фиолетовую. В зависимости от pH раствора пирогаллоловый красный образует интенсивно окрашенные комплексные соединения со многими катионами, в том числе с катионами щелочноземельных металлов, бериллия, алюминия и т. п.

Бромпирогаллоловый красный (дибромпирогаллолсульфофталеин) образует с рядом катионов окрашенные комплексные соединения аналогично пирокатехиновому фиолетовому.

Растворы обоих индикаторов готовят растворением 0,05 *г* вещества в 100 *мл* 50%-ного спирта. Галлий определяют обратным титрованием избытка комплексона растворами нитрата висмута и нитрата свинца [936, 937, 1082, 1083, 1368, 1369].

При титровании нитратом висмута для 0,3—85 *мг* Ga средняя ошибка составляет ±0,14%.

Определению не мешают одно- и двухвалентные ионы, комплексонаты которых при таких низких величинах pH полностью диссоциированы, а также Ge и рзэ. Большой избыток аммоний-

ных солей не мешает. Co, Cu, Ni, Cr и U в больших концентрациях мешают собственной окраской. Ni, Cu, Al и Hg при используемой величине pH образуют комплексонаты, которые, однако, недостаточно устойчивы. При титровании при повышенной температуре эти комплексонаты разрушаются вследствие вытеснения металлов висмутом. Hg^{2+} лучше предварительно восстанавливать аскорбиновой кислотой.

Нитраты и перхлораты даже при большом избытке (1 : 1000) не мешают определению. В таких же условиях, как и галлий, титруются Pd (II), Tl (III), In (III), Fe (III), Bi.

При титровании нитратом свинца для 3,0—13,0 *мг* Ga средняя ошибка составляет ±0,24%. Определению галлия мешают Pd, Ni, In, Bi, Tl, Fe, V, Cu, Th, Co и Pb.

Ca, Sr, Ba и Mg не мешают, если титрование проводить в присутствии первого индикатора. Не мешают определению K, Li, Ag, большой избыток аммонийных солей, а также небольшие количества хрома. Хлориды, перхлораты и нитраты не влияют до соотношения 1 : 1000, сульфаты — до 1 : 500; при более высоких концентрациях переход окраски неотчетлив.

8-Оксихинолин с галлием дает соединение, флуоресцирующее под действием облучения ультрафиолетовыми лучами. Определение основано на титровании комплексоном III раствора галлий-оксихинолинатного комплекса до исчезновения флуоресценции [732]. Точка конца титрования определяется очень отчетливо (±0,1 *мл* 0,01 *М* раствора комплексона III при общем объеме ~ 20 *мл*). Распад оксихинолината галлия при добавлении комплексона III происходит быстро в отсутствие спирта и хлороформа (спирт «гасит» флуоресценцию; хлороформ делает невозможным определение точки конца титрования). При избытке раствора комплексона III наблюдается слабая остаточная флуоресценция, поэтому титрование следует проводить в присутствии «свидетеля», которым служит предварительно оттитрованный раствор.

Этим методом можно определять от 50 до 1000 *мкг* Ga при pH 2,5—3,5 (фталатный буфер). При <50 *мкг* Ga получаются завышенные результаты. Определению мешают Cd, Cu, Fe^{3+}, Mn, Ni, Pb, Zn, поэтому необходимо предварительное отделение галлия, например экстракцией из сульфатно-хлоридного раствора (см. стр. 55 и 56).

К испытуемому кислому раствору соли галлия в объеме ~5 *мл* прибавляют 5 *мл* 4%-ного раствора бифталата калия и, если необходимо, 10%-ный раствор KOH до достижения pH 2,5—3,5 Затем прибавляют 1 *мл* 20%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 1 *мл* 0,05%-ного раствора оксихинолина в 0,5%-ной CH_3COOH и, используя флуоресцентную лампу, титруют 0,001 *М* раствором комплексона III, прибавляя его со скоростью, соответствующей скорости ослабления флуоресценции до полного ее исчезновения, что легко наблюдать сравнением титруемого раствора с предварительно оттитрованным раствором галлия.

При низких концентрациях галлия необходимо проводить холостой опыт (поправка на индикатор).

1 *мл* 0,001 *М* раствора комплексона III эквивалентен 69,7 *мкг* Ga.

Точность титрования может быть повышена при использовании более разбавленного раствора индикатора, но определение точки конца титрования становится тогда более трудным.

В настоящее время наиболее широкое применение нашли индикаторы — азосоединения.

Эриохром черный Т [солохром черный Т, натриевая соль (1-окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислоты] [414]. В зависимости от pH раствора существуют три окрашенные формы этого красителя: при pH<6 винно-красная, при pH 7—11 — синяя и при pH>11,5 — желто-оранжевая, что объясняется постепенной диссоциацией протонов обеих фенольных групп [1311].

Галлий в нейтральных и щелочных растворах (pH 6,5—10) в присутствии тартрат-иона, предупреждающего гидролиз, образует с индикатором синевато-фиолетовое комплексное соединение. На холоду окраска не изменяется от прибавления даже избытка комплексона III, что указывает на меньшую прочность соединения галлия с комплексоном III, чем с индикатором. При добавлении комплексона III к горячему раствору вблизи точки эквивалентности синевато-фиолетовая окраска переходит в голубую, присущую свободному индикатору. Переход окрасок недостаточно отчетлив, но может быть использован для ориентировочного установления необходимого количества раствора комплексона III, вводимого для обратного титрования. Обратное титрование осуществляется растворами солей Zn, Mg и Pb.

Опубликовано большое число работ по определению галлия с применением эриохром черного Т в качестве индикатора [334, 532, 534, 537, 539, 541, 797, 1392].

Ниже приводятся методики, рекомендованные Черкашиной [532, 534] и Флашкой [797].

К раствору, содержащему неизвестное количество галлия, добавляют винную кислоту и нейтрализуют его аммиачным буферным раствором (pH 10) до определенного pH (контролирование по pH-метру). Раствор нагревают, добавляют немного эриохром черного Т (смесь 1 : 200 индикатора и NaCl) и постепенно вводят из бюретки комплексон III до появления голубого окрашивания, после чего добавляют еще 2—3 *мл* его. Избыток комплексона III оттитровывают цинком. Конец титрования определяют по появлению винно-красной окраски комплекса цинка с индикатором. Такое титрование возможно в интервале pH 5—9. Наилучший переход окрасок наблюдается при pH 6,5—8. Устойчивость возникшей окраски с повышением величины pH падает, при pH 9 она сохраняется несколько секунд, а при pH 10 исчезает мгновенно и остается постоянной лишь при значительно большем расходе цинка, чем это соответствовало бы теоретическому содержанию галлия. Пршибил [414] объясняет это явление реакцией вытеснения в точке эквивалентности:

$$GaY^- + Zn^{2+} = ZnY^{2-} + Ga^{3+}.$$

Конец титрования обнаруживается после наступления равновесия реакции, которое сильно сдвинуто вправо. Судя по величинам констант устойчивости комплексонатов галлия и магния ($\lg K_{Ga} = 20{,}3$, $\lg K_{MgY} = 8{,}69$), реакция вытеснения не должна была бы протекать даже в виде следов. Однако такое несоответствие между теорией и фактом автор объясняет тенденцией трехвалентных катионов образовывать в щелочном растворе малоустойчивые оксикомплексы (в данном случае $GaOHY^{2-}$). Поэтому происходит вытеснение трехвалентных металлов из их комплексонатов различными двухвалентными катионами, образованием оксикомплексов которых практически можно пренебречь.

Определение галлия в этом случае вообще становится невозможным.

Аналогично можно проводить титрование магнием при pH 8—9; при pH<8 магний не дает окрашенного соединения с эриохром черным Т, а при pH 10 наблюдается, как и при титровании цинком, мгновенное исчезновение окраски. Определяемые количества галлия при обратном титровании цинком от 0,1 до 50 *мг*, а при титровании магнием — от 1 до 50 *мг*.

Ошибка определений не превышает 5% при содержании до 0,5 *мг* Ga; от 0,5 до 3 *мг* — 1%, при больших количествах 0,1—0,2%.

Флашка [797] рекомендует вводить избыток комплексона в кислый раствор соли галлия, а затем устанавливать pH среды 8—9,5 буферным раствором (54 *г* NH_4Cl и 350 *мл* концентрированного NH_4OH в 1 *л* бидистиллята). После разбавления до 50—80 *мл* прибавляют эриохром черный Т до появления характерной синей окраски и титруют раствором соли цинка или свинца до появления красной окраски и снова титруют раствором комплексона III.

Метод Флашки, однако, несколько осложняет титрование растворов с неизвестным содержанием галлия. Al, Fe, Zn, Cd, Cu, In, Tl (III), Pb, Bi, Cr, Ti, Mn, Co, Ni и щелочноземельные металлы мешают определению, так как образуют устойчивые комплексонаты. По данным Флашки [797], при титровании избытка раствора комплексона III солью свинца определение галлия может быть проведено в присутствии Zn, Cu, Co, Ni и Fe, если связать их в цианидные комплексы после предварительного восстановления железа аскорбиновой кислотой. Вероятно, можно повысить селективность определения галлия введением в раствор дитиокарбаминоуксусной кислоты в качестве маскирующего агента. Последний при pH 2—6 образует весьма устойчивые растворимые в воде комплексные соединения с рядом ионов металлов (Bi, Ir (III), Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg (II), Cu^{2+}) и дает, таким образом, возможность определять комплексонометрически другие металлы (в том числе галлий) в их присутствии [694]. В растворах с pH 7—9 Mo (VI), Sn (IV), Sb (V), As (V), V (V) не образуют комплексонатов. Однако если эти элементы присутствуют в больших количествах, то индикатор разрушается. При определении галлия допустимые количества Mo и Sn — 5 *мг*, As и Sb — 10 *мг*, V — 1 *мг*. Не мешает определению германий. Влияние 1—2 *мг* Ti можно устранить гидролитическим осаждением до прибавления комплексона III (титрование проводится в присутствии осадка). Вообще же при анализе сложных проб галлий лучше отделять от сопутствующих элементов экстракцией бутилацетатом.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) и 1-(2-пиридилазо) резорцин (ПАР). ПАН образует с галлием в кислой среде малиново-красный комплекс 1 : 1, плохо растворимый в воде, но хорошо растворимый в метаноле, этаноле, высших спиртах и четыреххлористом углероде. Напротив, красный комплекс ПАР с галлием (1 : 1) хорошо растворим в воде и высших спиртах, но не растворим в эфире, хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде.

Оба индикатора представляют большой интерес, так как позволяют вести титрование при низком значении pH, когда

меньше сказывается влияние посторонних элементов. Удовлетворительные результаты получены при pH 2,0—2,6 [96].

Кислый раствор соли галлия, содержащий 1,25—10 *мг* Ga, нейтрализуют аммиаком до pH ~2 по универсальному индикатору, добавляют 20—25 *мл* бифталатного буферного раствора с pH 2,0—2,6 и несколько капель 0,1%-ного спиртового раствора ПАН или водного раствора ПАР, нагревают раствор до 70—80° С и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III до перехода окраски от малиново-красной к чисто-желтой в присутствии ПАН или от оранжево-красной к желтой в присутствии ПАР. Переход окраски в точке эквивалентности очень отчетливый.

Ошибка не превышает 0,9%.

С ПАН можно проводить прямое титрование галлия при pH 4,5—5 и 70—80° С в присутствии ацетата аммония и винной кислоты, предотвращающей гидролиз. Определению галлия предшествует выделение его с диантипирилпропилметаном [100]. Переход окраски здесь, однако, не очень четкий, что можно объяснить, по-видимому, образованием достаточно прочных комплексов галлия с тартрат-ионами.

Флашка рекомендует метод обратного титрования избытка комплексона III раствором сульфата меди (или цинка) [797, 799], так как в кислых растворах медь образует с ПАН более устойчивый и более интенсивно окрашенный комплекс, чем комплексы других металлов. Поэтому конечная точка титрования получается более отчетливой, чем при прямом титровании.

Для определения галлия к приблизительно нейтральному анализируемому раствору прибавляют избыток комплексона III, разбавляют до 50—80 *мл*, подкисляют раствор 3 каплями уксусной кислоты и после добавления 1 капли ПАН титруют 0,01 *М* раствором сульфата меди до появления фиолетовой окраски. Необходимо вводить поправку на индикатор, составляющую 0,05 *мл* 0,01 *М* раствора $CuSO_4$ на 50—100 *мл* титруемого раствора. Но можно и не учитывать этой поправки, если по окончании титрования раствором $CuSO_4$ оттитровать тот же раствор комплексоном при нагревании до желтой (или светло-зеленой, в зависимости от содержания меди) окраски. Метод применим в присутствии кальция и магния.

Вариантом последнего метода является прямое титрование галлия раствором комплексона III в присутствии Cu — ПАН-комплекса в качестве индикатора [722, 798, 800, 817, 1094].

К почти нейтральному анализируемому раствору прибавляют несколько капель насыщенного раствора ацетата натрия и 50%-ный раствор CH_3COOH до pH 3—3,5. Затем прибавляют 2—3 капли раствора Cu—ЭДТА, получаемого смешиванием эквивалентных количеств раствора комплексона III и раствора $CuSO_4$, а также достаточное количество ПАН до получения интенсивно фиолетовой окраски. Раствор нагревают до кипения и титруют стандартным раствором комплексона III до перехода окраски в чисто-желтую. Мешают определению Pb, Cd и Zn, которые титруются так же, как и галлий. Титрование может быть проведено и в аммиачной среде. Для этого применяют аммиачный буфер (pH 10) и раствор перед титрованием нагревают до ~50° С [798].

Селективность, а также точность и скорость определения галлия повышаются при проведении титрования в горячем растворе при pH 1,6—2,0 [1094]. В этих условиях наблюдается четкое достижение точки конца титрования и полная маскировка алюминия фторидом. Кислый раствор, содержащий ~10 *мг* Ga, разбавляют до 40 *мл*, прибавляют 3 капли раствора Cu — ЭДТА,

8 капель 0,1%-ного спиртового раствора ПАН и, пользуясь насыщенным раствором ацетата натрия или разбавленным раствором бифталата калия и водным раствором аммиака (1 : 1), устанавливают pH 1,6—2,0. Нагревают раствор до кипения и титруют насыщенным раствором комплексона III до перехода окраски от фиолетовой к желтой. Если присутствует алюминий, то к раствору с установленным значением pH прибавляют одно- или двукратное количество твердого KF, необходимого для образования AlF_6^{3-}. При количествах галлия от 6,6 до 10,53 *мг* его можно определять в растворах, содержащих от 5 до 50 молей Al на 1 моль Ga, несмотря на образование белого осадка вероятного состава K_3AlF_6.

Азосоединения на основе 8-ксихинолин-5-сульфокислоты и нафтиламина (азоксины). В поисках специфического индикатора на ион галлия при низких значениях pH Бусевым с сотр. [98, 99, 478] было синтезировано и изучено 41 азосоединение с 8-оксихинолином, 5-нитрозо-8-оксихинолином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой.

Из них наиболее селективны 7-(1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота (I) и 7-(4-сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота (II), реагирующие с ионом галлия в молярном отношении 1 : 1.

Определение галлия с индикатором I проводят следующим образом [99]: анализируемый кислый раствор соли галлия нейтрализуют аммиаком до pH ~ 2 (по универсальному индикатору), добавляют 10 *мл* бифталатного буферного раствора с pH 2,2, нагревают до 70—80° С и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III в присутствии нескольких капель 0,1%-ного раствора индикатора I в диметилформамиде до отчетливого перехода окраски из чисто-желтой в розово-фиолетовую.

При pH 2,2—3,0 в чистых растворах можно определять 3,37—16,87 *мг* Ga с максимальной ошибкой 1,3%. Титрование можно проводить и при pH 2,2—5,0, причем при высоких значениях pH во избежание гидролиза иона галлия титровать необходимо в присутствии тартрат-ионов.

При низких значениях pH окраска переходит из желтой в фиолетовую, при повышении pH наблюдается фиолетовая окраска с розовым оттенком.

Плохая растворимость реагента I в воде несколько ограничивает возможность его применения. Поэтому более удобен индикатор II [98].

К кислому раствору, содержащему 2—10 *мг* Ga, добавляют несколько капель 0,1%-ного водного раствора реагента II и прибавляют аммиак до появления желтой окраски комплекса галлия с азосоединением. Устанавливают pH раствора разбавленными HCl или NH_4OH, равным 2,0—2,6 по индикаторной бумаге. Нагревают раствор до 70—80° С и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III до перехода окраски из желтой в фиолетовую (окраска индикатора). Для создания нужного значения pH можно, как и в случае с индикатором I, нейтрализовать кислый раствор соли галлия аммиаком до pH ~ 2 (по универсальному индикатору), а затем добавить 15—20 *мл* бифталатного буферного раствора с pH 2,2—2,6. При более высоких pH (2,6—3,2) удовлетворительные результаты получаются при титровании в ацетатных буферных растворах. В присутствии винной кислоты, предотвращающей гидролиз при высоких значениях pH, переход окраски в точке эквивалентности нечеткий, очевидно, за счет образования достаточно прочных комплексов галлия с тартрат-ионами.

Определению галлия при pH 2,0—2,2 с индикаторами (I) и (II) не мешают достаточно большие количества щелочноземельных металлов, Zn, Cd, Mn, а также алюминия в присутствии фторбората или фторида. Последний также хорошо маскирует Be, Sn(IV), Ti(IV) и Nb(V). Весьма важное преимущество нафтильных азоксинов — возможность их использования для определения галлия в кислых растворах, содержащих фосфат-ион. Так, например, при титровании галлия с индикатором (II) получены удовлетворительные результаты при содержании в растворе до 100 *г* $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$/*л*. Определению галлия мешают элементы, образующие с индикаторами в кислой среде окрашенные комплексы (Fe^{3+}, Tl^{3+}, In^{3+}, Bi и др.).

С индикатором (II) можно определять галлий при pH 4,5—5 (ацетатный буфер) методом обратного титрования избытка комплексона III раствором соли меди до перехода окраски от яркорозовой в желтую [863].

Из других азоксинов, используемых в методе прямого титрования галлия, заслуживают внимания 7-(5-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота (переход окраски от желтой к малиновой при pH 2,0—2,2), 7-(4,8-дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота (переход окраски от желтой к красно-малиновой при pH 2,0—2,6), 7-(5,7-дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота (переход окраски от желтой к красно-малиновой при pH 1,9—2,6) [98, 478], 7-(6-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота (нафтилазоксин S) [817]. С последним индикатором галлий может быть определен методом как прямого, так и обратного титрования при pH 6 (ацетатно-пиридиновый буфер). При прямом методе переход окраски в точке эквивалентности от желтой к розовой. Обратное титрование избытка комплексона III проводят 0,05 *М* растворами $Cu(NO_3)_2$ или $Zn(NO_3)_2$, используя 0,5%-ный раствор индикатора. Определению галлия мешают многие элементы. Для прямого комплексонометрического определения галлия в качестве индикаторов могут быть использованы также комплексные соединения меди с азоксинами, дающие более четкий переход окраски в точке конца титрования, чем соответствующие азоксины [478].

Прочие азоиндикаторы. Для выяснения возможности использования в качестве комплексонометрических индикаторов Коренманом с сотр. [276] были испытаны азокрасители, из которых заслуживают внимания галлион (8-амино-2-(3-хлоро-2-окси-5-нитрофенил-азо)-1-нафтол-3,6-дисульфокислота, двунатриевая соль) (I); палатин хром зеленый (8-амино-2-(2-окси-5-нитрофенилазо)-1-нафтол-3,6-дисульфокислота, двунатриевая соль) (кислотный хром темно-зеленый «G» или «J»; хром прочный зеленый «G»; эриохром зеленый «H»; гидрон II (экранированный нафтолом желтым); омега хром зеленый «F») (II) и

8-амино-2-(2- окси-3- нитро-5- сульфофенилазо) -1- нафтол-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль) (III).

При добавлении к окрашенному продукту реакции галлия с указанными красителями раствора комплексона III на холоду перехода окраски не наблюдается. Если же вести титрование при нагревании, то можно заметить переход синей окраски в розовую. Переход окраски происходит при pH 2 в случае красителей (I) и (III) и pH 3 для красителя (II). С данными индикаторами можно определять от 5 до 300 *мкг* Ga/*мл*.

К испытуемому азотнокислому раствору соли галлия объемом 1 *мл* прибавляют 1 *мл* буферного раствора и 1 каплю 0,1%-ного водного раствора одного из индикаторов. Раствор нагревают до 60—70° С и титруют из микробюретки 0,01 *N* раствором комплексона III до перехода окраски из синей в розовую.

Определению мешают Sc, Al, Zn, In^{3+} и Fe^{3+}, поэтому необходимо предварительно галлий отделять экстракцией.

Для прямого комплексонометрического определения галлия в качестве индикатора предложен 4-(2-N-метиланабазиназорезорцин) (МААР) [1]. Окрашенный в малиновый цвет в щелочной среде (λ=490 *нм*) и в желтый — в кислой (λ=380÷390 *нм*), МААР образует с ионами галлия в кислой среде комплексное соединение красного цвета, разрушающееся при добавлении избытка комплексона III. Титрование проводят при значениях pH 2,6—3 (CH_3COOH 1 : 1) из нагретого до 70—80° С раствора 0,01 *М* раствором комплексона III до перехода окраски от красной в чисто-желтую. Переход окраски в конечной точке титрования четкий и легко заметный.

Метод отличается высокой селективностью, его определению не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, Mg, Mn, Cr, сульфат-,арсенит-,фосфат-,молибдат-,вольфрамат- и фтороборат-ионы, а также тиомочевина. Влияние некоторых ионов (Al, Cu, Tl и др.) можно устранить добавлением маскирующих реагентов. Цитрат-ионы препятствуют реакции галлия с МААР вследствие образования достаточно прочных цитратных комплексов галлия. Это свойство использовано для разработки метода раздельного титрования галлия и индия в их смеси. Сначала титруют сумму индия и галлия раствором комплексона III в присутствии МААР, а затем в другой части раствора связывают галлий 10%-ным раствором лимонной кислоты и оттитровывают индий с тем же индикатором. Разность объемов раствора комплексона III между первым и вторым титрованием соответствует количеству галлия.

Из других азосоединений, используемых в качестве индикаторов при комплексонометрическом определении галлия, можно отметить дитизон [1068], дифенилкарбазон [1095], дифенилкарбазон-(VO_2(ЭДТА)$^{3-}$) [1276, 1331, 1332] и арсеназо [256].

Для комплексонометрического определения галлия реже применяются нафтидин [797], мурексид [797], бензогидроксамат калия [1106], роданид аммония [534], роданид калия [1383, 1384] и азид натрия [1344].

Использование алюминона и хинализарина в качестве комплексонометрических индикаторов не дало удовлетворительных результатов [534].

Электрохимические методы комплексонометрического определения галлия

Быстрым и довольно точным методом определения галлия в чистых растворах его солей является потенциометрический метод [819, 828, 957, 1253]. Во всех случаях используют обратное титрование избытка комплексона III растворами солей Zn [828, 1253], Hg^{2+}[957] или Ca[819]. Стандартным электродом служит каломельный, индикаторным — ртутный [1253] или серебряный [819, 957] электрод.

В случае ртутного электрода к 5 *мл* 0,02 *М* раствора галлия (~7 *мг* Ga) прибавляют 10 *мл* 0,02 *М* раствора комплексона III, 10 *мл* 0,2 *М* ацетатного буфера (pH 4,6) и нагревают раствор. После охлаждения вводят раствор комплексного соединения Hg — комплексон III (1 капля 10^{-3} *М* раствора на каждые 50 *мл* конечного объема) и титруют избыток комплексона III раствором соли цинка.

Определению мешают Al, Bi, Cd, Cr(III), Cu, Fe(III), Hf, Hg (II), In, La, Mn (II), Ni, Zn, Pb, рзэ, Sc, Y, Th, Zr, V (IV).

В то время как потенциал ртутного электрода в большинстве случаев зависит от константы устойчивости комплексного соединения титруемого металла с комплексоном, потенциал серебряного электрода не зависит от титруемого вещества и очень быстро достигает постоянного значения. Поэтому применение его более надежно.

К исследуемому раствору (нитрат или перхлорат), содержащему 0,05—0,5 *ммоля* иона галлия, прибавляют точно отмеренный избыток 0,05 *М* раствора комплексона III, 50 *мл* 0,1 *М* боратного буфера и разбавляют до ~100 *мл*. Затем устанавливают pH раствора ~9,2, вводят 0,05 *мл* 0,008 *М* $AgNO_3$ (для обеспечения равновесного потенциала с серебряным электродом) и оттитровывают не вступившее в реакцию количество комплексона III стандартным раствором $Ca(NO_3)_2$.

Определению мешают Al, Bi, Cd, Co, Cu, In, Fe^{3+}, La, Pb, Mn, Nd, Sm, Th, VO^{2+}, Y, Yb, Zn.

Метод обратного титрования комплексона III раствором нитрата ртути (II) в щелочной среде (pH 9,5) применен для суммарного определения элементов в смесях Ga — Cu и Ga — Cu — Hg [957].

Амперометрическое титрование галлия комплексоном III было изучено Черкашиной [534]. Титрование 0,01—0,025 *М* растворами комплексона III проводят в растворах с pH 2—3 по диффузион-

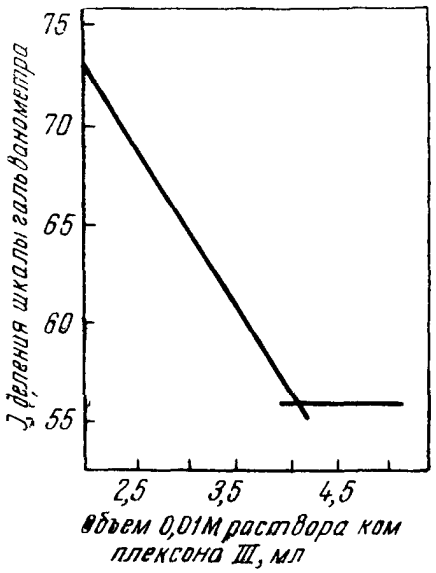


Рис. 8. Амперометрическое титрование галлия комплексоном III

ному току галлия. Индикаторным электродом служит ртутный капельный электрод, электродом сравнения — насыщенный каломельный элемент. Конечную точку определяют графически (рис. 8). Ошибка определения для 0,48—1 *мг* Ga — 4%, для больших количеств (до 9,6 *мг*) — 1%. Амперометрическое титрование при pH 3 мало избирательно.

Больший интерес представляет тирование при pH 1,7—2: в этих условиях определение возможно в присутствии Ca, Mg, Mn. Не мешают: до 30 *мг* Al, до 5 *мг* Zn и Co, 1 *мг* Cd. Мешают Pb, Ni, Mo, Sn, Th, Zr, V, Ti Bi и Cu. Влияние меди (~0,5 *мг*) устраняют введением тиомочевины.

Точка эквивалентости при титровании галлия комплексоном III может быть определена с помощью высокочастотного титриметра [171, 172].

1 *мл* испытуемого раствора, содержащего 0,25—1,5 *мг-экв* галлия, разбавляют до 150 *мл* водой и раствором NaOH устанавливают pH 8. Затем титруют 0,15 *N* раствором комплексона III при постоянном перемешивании. Определение выполняют на высокочастотном титриметре системы Пунгора (тип 930 Раделкис) с применением экранированной и термостатированной ячейки (цилиндрический стакан из органического стекла) при 20° С и расстоянием между кольцевыми электродами 30 *мм*.

Если неизвестно, в каких пределах находится концентрация галлия, то проводят предварительное титрование в обратном порядке. Для этого в ячейку титриметра помещают определенное количество раствора комплексона III (10 *мл* 0,15 *N* раствора комплексона III разбавляют водой до 150 *мл*) и титруют его исследуемым раствором $Ga(NO_3)_3$. По точкам перегиба на кривой титрования устанавливают моменты комплексообразования и после расчета концентрации катиона снова титруют его при оптимальных условиях.

Другие титриметрические методы определения галлия

Одним из новых методов является арсенатно-иодометрическое определение галлия, основанное на осаждении $Ga_7(OH)_3(AsO_4)_6$ в 0,02 *N* HCl, растворении осадка в H_2SO_4 (2 : 5) и иодометрическом титровании выделившегося As^{5+}. Метод быстр и точен: определению не мешают K, NH_4^+, Na, Mg [551].

Описано амперометрическое титрование галлия раствором купферона в 0,001—0,1 *N* сернокислых растворах. Галлий предварительно экстрагируют бутилацетатом из 6 *N* HCl (отделение от Fe^{2+}) [520]. Алюминий и цинк не мешают до весового соотношения Al : Ga и Zn : Ga, не превышающего 50 : 1 и 200 : 1 соответ-

ственно. Не мешают определению также винная и лимонная кислоты; щавелевая и молочная кислоты сильно снижают результаты.

Влияние различных элементов на определение галлия методом амперометрического титрования N-бензоилфенилгидроксиламином было изучено Галлай и Алимариным [132]. Определения проводились с 0,4—6 *мг* Ga в 10 *мл* раствора на фоне соляная кислота — бифталат калия. В присутствии алюминия удовлетворительные результаты были получены при pH 2,4—3,0 до соотношения Al : Ga = 65 : 1. Цинк и марганец не осаждаются БФГА и не мешают определению до соотношения 500 : 1. При pH 2,4 100-кратные количества индия не влияют на результаты определения галлия. В присутствии свинца определение проводят при pH 3,0—4,0 на ацетатно-аммиачном фоне, во избежание осаждения хлорида свинца. Удовлетворительные результаты получены до содержания 500-кратных количеств свинца.

Fe(III) мешает определению и должно быть восстановлено аскорбиновой кислотой.

Те же авторы [133] при определении галлия в арсениде и фосфиде галлия в качестве индикаторного использовали графитовый электрод. Титрование проводили при pH 3 по току окисления БФГА при потенциале графитового электрода +1,1 *в* (относительно нас. к. э.). Мышьяк и фосфор не мешают определению до соотношения Ga : Э = 1 : 1,5.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Успешное развитие фотометрических и флуориметрических методов определения галлия связано с установлением для него функционально-аналитической группы, а также с выяснением природы хромофора и химической связи атомов в молекуле.

Реакционная способность реагентов на ион галлия обеспечивается комбинацией двух групп OH или OH и COOH в орто-положении, если в состав функционально-аналитической группы входят =C< или гетероциклический —O— и атомы N, S, играющие роль хромофора [288, 290, 307, 590, 595].

Для галлия известно две группы цветных реакций: образование внутрикомплексных соединений иона Ga^{3+} с органическими реагентами и экстракционно-фотометрические методы, заключающиеся в экстрагировании комплекса $GaCl_4^-$ с окрашенным органическим катионом смесью бензола и эфира и фотометрировании экстракта. Отдать предпочтение какой-либо из этих групп довольно трудно, поскольку аналитических работ, посвященных сравнению известных методов фотометрического и флуориметрического определения галлия, пока недостаточно [37, 38, 47, 576, 577].

Определение галлия с антрахинонами. Хинализарин образует с галлием лак, окрашенный от розового до аметистового

цвета, пригодный для колориметрического определения галлия [589, 712, 1432]. Реакция весьма чувствительна (можно открыть 0,02 *мг* Ga/*л*), но не специфична, и при ее применении требуется предварительное отделение от галлия многих посторонних металлов. Лучшие результаты получаются при pH 5 и содержании в растворе 1 *N* CH_3COONH_4 и 0,5 *N* NH_4Cl. В этих условиях влияние Al, Be, Ti, Zr, Th, рзэ, Sn (IV), Tl (III) и других элементов устраняется введением фторида, который, однако, не препятствует реакции хинализарина с Fe (III), Sn (II), Sb (III), Cu, Pb, In, Ge, V (IV) и (V) и Mo (VI). Железо и индий отделяют избытком NaOH, а германий отгоняют из сильно солянокислого раствора в виде $GeCl_4$. При pH 5 Mg, Mn, Fe (II), Hg (II), Tl (III), Cd, W, U (VI) и As (V) не дают окраски с хинализарином. Ni, Co и другие мешают окраской своих ионов. Ag, Hg (I), Bi, Nb осаждаются при гидролизе их солей или в виде хлоридов. Цитраты, оксалаты и тартраты препятствуют реакции, а фосфаты понижают ее чувствительность.

Аликвотную часть раствора, свободного от мешающих элементов и содержащего соответствующие количества хлорида и ацетата натрия, и 0,001—0,005 *мг* Ga, переносят в пробирку Несслера В другие такие же пробирки вводят соответствующие количества типового раствора галлия и тех же солей, какие содержатся в анализируемом растворе Растворы, находящиеся в пробирках, нейтрализуют до pH 5 (с помощью хингидронного электрода), в каждый из них вводят по 1 *мл* 0,01%-ного спиртового раствора хинализарина и затем разбавляют до определенного объема. Интенсивность окраски сравнивают спустя 2 мин. При использовании фотометрического метода определение проводят при $\lambda=530$ *нм*; молярный коэффициент погашения $\varepsilon=1{,}1\cdot10^4$ [38]. Соответствующие величины для свободного реагента имеют значения $\lambda=470$ *нм*; $\varepsilon=3\cdot10^3$.

Метод несколько устарел, но при отделении мешающих элементов методами экстракции [1081] или хроматографии [1170, 1352] продолжает успешно применяться на практике.

Ализарин S дает с галлием при pH 3—5 и 5—90° С устойчивый красный комплекс ($\lg K_{уст}=9{,}5$ при 25° С) в молярном отношении Ga : R = 1 : 2 [Ga(ARS)$_2$] с максимумом при 490 *нм* [768, 1432].

Максимальная интенсивность окраски комплекса достигается в течение 5 мин. и не изменяется в течение 48 час. при комнатной температуре. Закон Бера соблюдается при значении pH 4 для 0,55—14 *мкг* Ga/*мл*. Молярный коэффициент погашения $4{,}7\cdot10^3$, чувствительность (по Сенделу) 0,07 *мкг*/*см*^{2}.

По Ахмедли [38] состав образующегося комплекса Ga : R = 1 : 3 и $\varepsilon=7{,}75\cdot10^3$ при $\lambda=480$ *нм*. Для реагента $\varepsilon=1\cdot10^3$ при $\lambda=420$ *нм*.

Описано спектрофотометрическое определение галлия с ализарином, образующим труднорастворимый лак [37, 712, 1263]. Метод мало специфичен.

Определение галлия при помощи 8-оксихинолина и его производных. *Флуориметрический вариант.* Раствор 8-оксихинолината

галлия в хлороформе в ближней ультрафиолетовой области имеет интенсивную желтую флуоресценцию [40, 66, 446, 713, 923, 1283, 1284, 1285]. Кроме индия и скандия, оксихинолинаты других металлов не сообщают флуоресценции хлороформу после экстракции при pH 2,6—3,0 (возможным исключением является литий и бериллий в больших количествах). При pH 3 интенсивность флуоресценции индия составляет $\sim 1/500$, а скандия — около $1/40\,000$ от интенсивности флуоресценции того же количества галлия. При pH 2,6 интенсивность флуоресценции индия меньше интенсивности флуоресценции галлия приблизительно в 10 000 раз. Алюминий до 30 *мг* не флуоресцирует, при больших количествах оба элемента экстрагируют при pH 5,7 раствором оксихинолина в хлороформе и определяют каждый в отдельности, используя различия в интенсивностях флуоресценции, возбуждаемой при 365 и 435,8 *нм* [723].

Fe (III), V (V), Cu (II) и Mo (VI) образуют окрашенные, но нефлуоресцирующие растворы, что приводит к заниженным результатам при определении галлия. Мешающее действие железа и ванадия устраняют восстановлением их солянокислым гидроксиламином. Оксихинолинат титана нерастворим в хлороформе в условиях определения и образует эмульсию. Ослабляет флуоресценцию галлия также и цинк. Фтор понижает чувствительность реакции, если одновременно не присутствуют эквивалентные количества алюминия. Цитраты замедляют реакцию, а небольшие количества фосфатов лишь слабо влияют на ее чувствительность.

Поэтому в присутствии мешающих элементов вначале галлий экстрагируют в виде хлорида эфиром из солянокислой среды в присутствии восстановителя (металлические Cd, Ag, раствор $Na_2S_2O_3$, раствор $TiCl_3$). В качестве экстрагентов можно применять также бутилацетат, изоамиловый спирт, амилацетат, изопропиловый эфир. Поскольку молибден до некоторой степени экстрагируется эфиром, количество его не должно превышать 30 *мкг*.

При отсутствии железа отбирают 5 или 10 *мл* анализируемого раствора и нейтрализуют до значения pH 3, если присутствует менее 0,05 *мг* In, и до pH 2,6, когда содержание индия составляет 0,05—1 *мг*. Добавляют 0,25 *мл* 0,1%-ного раствора оксихинолина в 0,04 *N* CH_3COOH и энергично взбалтывают с 1,0—2,0 *мл* хлороформа в плоскодонной пробирке (18×150 *мм*) с притертой пробкой. Подобным же способом обрабатывают серию стандартных растворов, содержащих от 0,1 до 1,0 *мкг* Ga, имеющих такую же концентрацию ионов водорода и такой же объем, как анализируемый раствор, и содержащих по возможности одинаковые с ним количества нейтральных солей и т. п.

После отделения хлороформных экстрактов сравнивают в ультрафиолетовом свете интенсивность флуоресценции анализируемого образца со шкалой эталонных растворов визуально или с помощью флуориметра Вместо метода стандартных серий можно пользоваться методом колориметрического титрования. Чувствительность реакции — 0,1 *мкг* Ga/*мл* хлороформа

большая чувствительность (0,03 *мкг* Ga/*мл* хлороформа) получается при использовании соответствующего флуориметра

При содержании 30—40 *мг* Fe (III) в 5 *мл* анализируемого раствора добавляют 0,5 *г* солянокислого гидроксиламина, затем 10%-ный раствор CH_3COONa до появления бурой окраски и оставляют на 10 мин до полного восстановления железа. При этом раствор обесцвечивается. Доводят pH раствора до 3,0 или 2,6, в зависимости от содержания индия, и в дальнейшем поступают как указано выше. В этом случае раствор не следует слишком продолжительное время взбалтывать с хлороформом, так как при этом железо может снова окислиться.

Для приготовления раствора оксихинолина нагревают 0,1 *г* оксихинолина с 1 *мл* 4 *N* CH_3COOH до растворения и разбавляют водой до 100 *мл*.

Метод широко применяется для определения галлия в различных объектах [139, 149, 158, 344, 774, 921—923, 1003, 1010, 1011, 1154, 1172].

Фотометрический вариант. Одна из методик основана на экстракции 8-оксихинолината галлия хлороформом при pH 3,5 [40, 1121, 1122, 1347]. Мешают многие металлы, поэтому галлий предварительно экстрагируют эфиром из солянокислого раствора, содержащего $TiCl_2$.

В другой методике для маскировки ряда элементов используют экстракцию из щелочной среды в присутствии цианида [1072]. Определению не мешают следовые количества железа, которые могут сопутствовать галлию при экстракции эфиром в присутствии $TiCl_2$. Если количество Fe (III) и Mo (VII) мало, то можно применять экстракцию эфиром и без использования восстановителя. 25 *мкг* Ga хорошо определяется в присутствии 100 *мкг* Fe (III), Mo (VI), V (V), Sn (IV), Zn, Se, Te, Re, Ge, Tl (III) и других металлов после экстракции эфиром.

Примерно 25 *мл* раствора анализируемого образца (<40 *мкг* Ga) в HCl (1 : 1) обрабатывают 25 *мл* чистого этилового эфира, предварительного промытого HCl (1 : 1), содержащей небольшие количества сульфита Отбрасывают водный слой и взбалтывают эфирную фазу с двумя порциями HCl (1 1) по 2 *мл* каждая; кислоту сливают. Встряхивают эфирную фазу с 15 *мл* воды, чтобы перевести галлий в водную фазу, повторяют реэкстракцию с 10 *мл* воды. Объединенные водные фазы нагревают в течение нескольких минут до исчезновения запаха эфира. Охлаждают и переносят в делительную воронку. Вводят 1 каплю раствора индикатора *м*-крезолового пурпурового, а затем добавляют аммиак до окрашивания раствора в желтый цвет Немедленно приливают 5 *мл* 10%-ного раствора NaCN, перемешивают и добавляют 20 *мл* 1,0%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе Взбалтывают в течение 30 сек. Дают фазам разделиться и измеряют светопоглощение хлороформного экстракта при $\lambda = 393—402$ *нм*; $\varepsilon = 6{,}5 \cdot 10^3$. Спектры поглощения оксихинолина и оксихинолината галлия приведены на рис. 9

Предварительного отделения галлия экстракцией эфиром можно избежать, если проводить определение в условиях, при которых устраняется влияние Al, Fe, Cu и V. Для этого в раствор с pH 3,5—3,6 вводят бифталатный буфер, который подавляет влияние алюминия; Fe (III) восстанавливают до Fe (II) аскорбиновой кислотой, медь связывают в комплекс тиомочевиной, а ме-

шающее действие ванадия устраняют введением гидроксиламина [528, 539]. В качестве органического растворителя для оксихинолината галлия лучше использовать четыреххлористый углерод, поскольку оптическая плотность оксихинолината галлия в хлороформе составляет примерно 60% от оптической плотности его в четыреххлористом углероде. При навеске 1 *г* чувствительность метода составляет 0,001%, а точность ±5%.

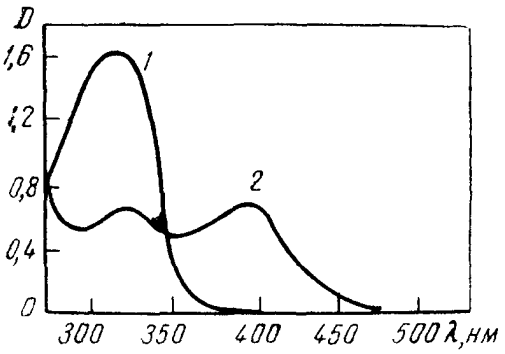


Рис. 9. Спектры светопоглощения оксихинолина (*1*) и оксихинолината галлия (*2*)

Описанный метод является одним из наиболее чувствительных колориметрических методов определения галлия и широко применяется при анализе галийсодержащего сырья.

Определение галлия с 5,7-дибром-[1006, 1120, 1172, 1173], 5,7-дихлор-[143, 1007, 1173], 5,7-дииод-[143], 5-нитрозо-[143] и 2-метил-8-оксихинолином (8-оксихинальдин, *о*-оксихинальдин, метилоксин) [920, 923, 973, 1172, 1173, 1321] более чувствительное, но менее избирательное по сравнению с 8-оксихинолином.

Определение галлия с 5,7-дибром-8-оксихинолином в присутствии алюминия основано на осаждении галлия из среды HCl — ацетон [831] реагентом и спектрофотометрировании раствора осадка в хлороформе [1120]. Осаждение проходит успешно даже при отношении Al : Ga = 1450 : 1. При замене осаждения экстрагированием галлия этим же реагентом из ацетатного буферного раствора с pH 4,5 наблюдается неполное извлечение галлия, хотя сам алюминий и не экстрагируется. Железо мешает определению и поэтому должно быть предварительно отделено. Измерение светопоглощения желтого раствора продукта в хлороформе производят при λ=410 *нм* (рис. 10). Окраска раствора подчиняется закону Бера до концентраций 1 *мг* Ga/*л*.

Флуориметрический вариант метода [1006, 1172, 1173] заключается в извлечении галлия из бифталатного раствора в присутствии солянокислого гидроксиламина 5,7-дибром-8-оксихинолином в хлороформе и измерении флуоресценции. Интервал определяемых концентраций — 0,25—2,5 *мкг* Ga в 6 *мл* хлороформа. Определению мешает 1000-кратный избыток Al, Co, Cu, Fe (II и III), Ge, Mo, Pb, Ti, V, поэтому необходимо предварительное отделение галлия экстракцией эфиром. Аналогично проводят флуориметрическое определение галлия с 5,7-дихлор-8-оксихинолином [1007, 1173].

Для спектрофотометрического определения галлия с 5,7-дихлор-8-оксихинолином (I) к исследуемому раствору, содержащему от 1 до 30 *мкг* Ga, в делительной воронке при pH 3—4 прибавляют 10 *мл* насыщенного раствора

реагента в хлороформе и взбалтывают в течение 3—4 мин. (отношение водной фазы к органической 1 : 1) [143]. Отделяют органический слой и измеряют оптическую плотность исследуемого раствора по отношению к воде при $\lambda = 412$ *нм* (рис. 11, кривая *4*). Чувствительность реакции 0,0001 *мг* Ga/*мл* при толщине слоя 1 *см*.

К окрашенным растворам применим закон Бера в интервале концентраций от 1 до 30 *мкг* Ga. Соединения индия и цинка с (I) имеют максимум светопоглощения при длине волны, близкой к максимуму светопоглощения галлия с (I) (рис. 12). Соединение алюминия с (I), хотя и не имеет максимума светопоглощения, но также мешает определению галлия, так как окрашенные растворы алюминия с (I) имеют сильное поглощение. Железо с (I) образует соединение темно-коричневого цвета, которое мешает определению галлия. Использование маскирующих веществ (оксикислоты, комплексон III и др.) для устранения мешающих ионов не дает удовлетворительных результатов.

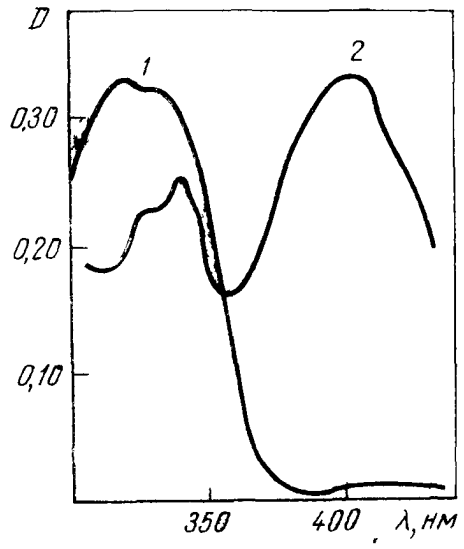


Рис. 10. Спектры светопоглощения 5,7-дибром-8-оксихинолина (*1*) и его соединения с галлием (2)

При взаимодействии 5,7-дииод-8-оксихинолина (II) с галлием при pH 6 получается окрашенное соединение с максимумом светопоглощения при 415 *нм* (рис. 11, кривая *5*) [143]. Условия определения те же, что и для реагента (I), за исключением величины pH образования соединения. К окрашенным растворам применим закон Бера в интервале концентраций от 1 до 20 *мкг* Ga. Чувствительность реакции 0,0001 *мг* Ga/*мл*.

Алюминий, индий (рис. 12), а также железо мешают определению. Цинк (до 100-кратного избытка) в этих условиях не образует соединения с (II) и не мешает определению галлия.

Насыщенный раствор 5-нитрозо-8-оксихинолина в хлороформе (III) образует с галлием при pH 5—5,3 окрашенное в желтый цвет растворимое соединение с максимумом светопоглощения при 432 *нм* (рис. 11, кривая *6*) [143]. Реакция галлия с (III) более чувствительна (0,00001 *мг* Ga/*мл*), чем реакция с галоидопроизводными 8-оксихинолина. К окрашенным растворам применим закон Бера в интервале концентраций от 0,1 до 8 *мкг* Ga в объеме 10 *мл*. Условия реакции те же, что и для рассмотренных выше галоидопроизводных 8-оксихинолина (за исключением величины pH). Al, In и Zn в этих условиях образуют соединения с (III) с

максимумом светопоглощения в области, близкой к соединению галлия (рис. 13). Железо также мешает определению галлия, образуя окрашенное соединение с (III).

Для спектрофотометрического определения галлия с 2-метил-8-оксихинолином [973] к слабо солянокислому раствору, содержащему галлий, прибавляют солянокислый гидроксиламин, раствор реагента в уксусной кислоте, ацетатный буфер (pH 4,1) и экстрагируют комплекс галлия хлороформом. Измерение светопоглощения окрашенного раствора производят при $\lambda = 495$ *нм*. Присутствие в анализируемом растворе 2 *мг* Fe, 0,1 *мг* V, Ti, Sn, Sb и Si определению галлия не мешает. При больших количествах мешающих ионов необходима предварительная экстракция галлия эфиром из 6,5 *N* HCl в присутствии Ti^{3+}, добавляемом для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+}.

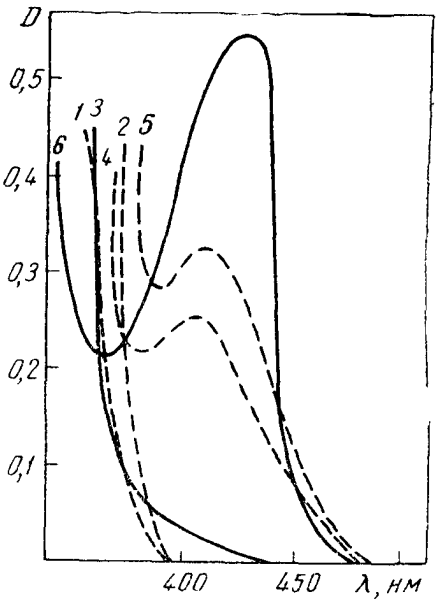


Рис. 11. Спектры светопоглощения

1 — 5,7-дихлор-8-оксихинолин (I); *2* — 5,7-дииод-8-оксихинолин (II); *3* — 5-нитрозо-8-оксихинолин (III); *4* — Ga с I; *5* — Ga с II; *6* — Ga с III

При флуориметрическом варианте метода определения галлия с 8-оксихинальдином чувствительность реакции повышается на порядок по сравнению с 8-оксихинолином и составляет 0,01 *мкг/мл* хлороформа [920, 921, 923, 1172, 1173, 1321]. Спектр флуоресценции комплекса галлия с 8-оксихинальдином лежит в области 450—580 *нм* и имеет максимум при $\lambda = 492$ *нм*. Зелено-желтая флуоресценция этого комплекса в хлороформе устойчива в течение 2 час. Определяемая концентрация — 1—30 *мкг* Ga/50 *мл* $CHCl_3$; ошибка определения $\pm 0{,}2$ *мкг* Ga. Комплекс галлий — 8-оксихинальдин экстрагируется хлороформом начиная с pH 2,3; экстракция достигает максимального значения при pH 3,9—5,5, после чего начинает уменьшаться. Оптимальное количество 8-оксихинальдина равно 1 *мл* 1%-ного раствора на 50 *мл* хлороформа [921].

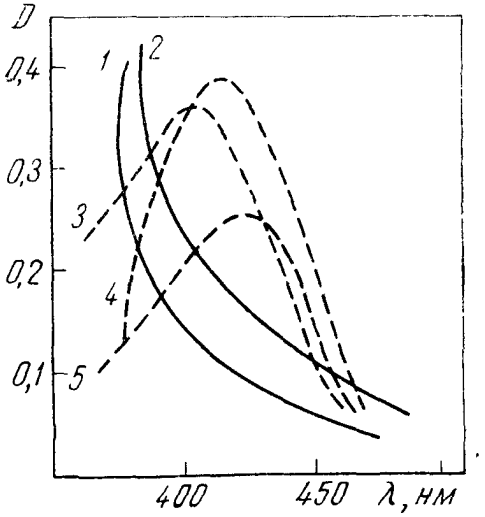


Рис. 12. Спектры светопоглощения элементов с 5,7-дихлор-8-оксихинолином (I) и 5,7-дииод-8-оксихинолином (II)

1 — Al с I; *2* — Al с II; *3* — Zn с I; *4* — In с I; *5* — In с II

При pH 3,9—4,1 определению мешают 10-кратный избыток Cu, In, Tl и 100-кратный избыток лимонной кислоты. Ионы ванадиевой кислоты и железа также мешают определению галлия, однако их влияние устраняется

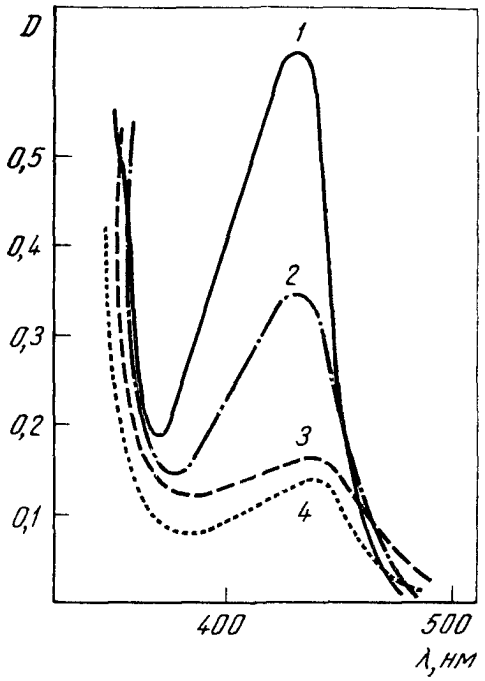


Рис. 13. Спектры светопоглощения элементов с 5-нитрозо-8-оксихинолином

1 — Ga; *2* — In; *3* — Al· *4* — Zn

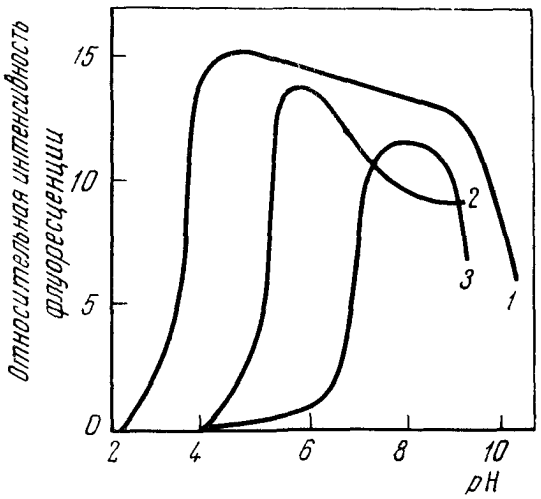


Рис 14 Зависимость интенсивности флуоресценции от величины pH экстракции оксихинальдинатов Ga, In и Be

1 — 20 *мкг* Ga, *2* — 100 *мкг* In, *3* — 1 *мкг* Be

добавлением 1—2 *мл* 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина. В случае одновременного присутствия в растворе Ga, In и Be возможно раздельное определение каждого из элементов, основанное на различии pH экстракции соединений их с 8-оксихинальдином хлороформом (pH 3,9; 5,5 и 8,1 соответственно) (рис. 14) [922].

Определение галлия при помощи флавонов. Ценными реагентами для фотометрического и флуориметрического определения галлия являются представители класса флавонов: морин [32, 33, 38, 101, 568, 570, 571, 640, 712, 888], кверцетин [5, 34, 38, 567, 568, 570, 571, 1229], датисцетин [571] и рутин [568, 571].

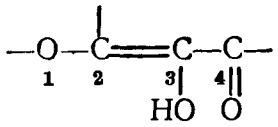
Реагенты эти не специфичны, определению мешает большое число элементов, и даже экстрагирование галлия в виде его галоидных соединений не устраняет полностью влияния мешающих элементов. Преимуществом определения является, однако, большая чувствительность реакций, позволяющая использовать малые навески.

При pH 3,0—5,0 флавоны образуют с ионами галлия окрашенные в желтый или желто-зеленый цвет соединения, экстрагирующиеся эфиром, этил-, бутил-, амилацетатом, изопропиловым и бутиловым спиртами (два последних являются наилучшими экстрагентами).

Четыреххлористый углерод, хлороформ, толуол, бензол флотируют соединения галлия

с флавонами [101, 567], а присутствие фторидов, хлоридов, винной, лимонной, щавелевой, салициловой и сульфосалициловой кислот, пирофосфата натрия, комплексона III препятствует их образованию [571].

В образовании соединений галлия с флавонами принимают участие карбонильная и гидроксильная группы в положениях 4 и 3 соответственно. Функционально-аналитической группировкой на галлий, имеющейся в этих реагентах, служит [571]



Светопоглощение наблюдается в ультрафиолетовой и близкой видимой областях спектра. Кривые светопоглощения имеют один максимум, положение которого не меняется с изменением значения pH, концентраций реагирующих компонентов и их молярных отношений [571]. Растворы соединений имеют яркую флуоресценцию, убывающую в ряду Ga — морин > Ga — датисцетин > Ga — кверцетин [571].

Морин дает с галлием комплекс состава 1 : 1, $\lg K_{уст}=4{,}37$ [38, 568, 571]. Максимальное светопоглощение наблюдается в области длин волн 415—420 *нм* при pH 3,6 (ацетатный буфер) (рис. 15) [101, 568, 571].

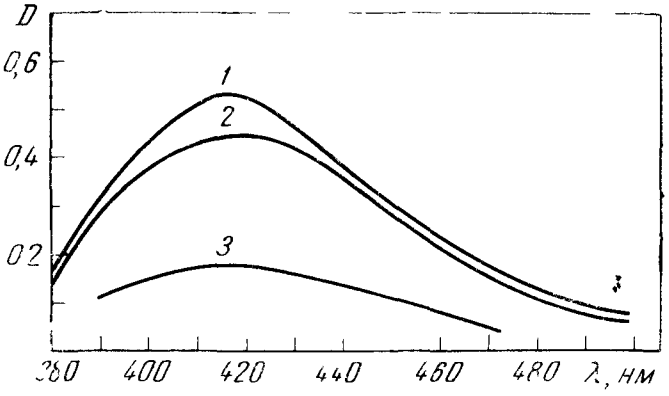


Рис. 15. Спектры светопоглощения растворов соединения галлия с морином

1 — pH 3,6; *2* — pH 4,0; *3* — pH 4,6 Концентрация морина $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ *M*, буферная смесь CH_3COOH—CH_3COONa, спектрофотометр СФ 4, *l*=1 *см*

Светопоглощение увеличивается при повышении концентрации морина до $1{,}76 \cdot 10^{-4}$ *M*, после чего остается постоянным. Кривая зависимости *D* от концентрации галлия имеет перегиб в точке, соответствующей концентрации 2,5 *мкг* Ga/10 *мл* (рис. 16). Молярные коэффициенты погашения до точки перегиба и после нее равны соответственно $\sim 7{,}14 \cdot 10^4$ и $(4{,}95 \pm 0{,}62) \cdot 10^4$. Границы определяемых концентраций $7{,}0 \cdot 10^{-7}$—$1{,}8 \cdot 10^{-5}$ *M* (0,6—15 *мкг* Ga/10 *мл*).

Оптимальные концентрации для определения галлия спектрофотометрическим методом 3—15 *мкг*/10 *мл*. Ошибка определения не превышает 10 отн. % [101, 571]. Реакция галлия с морином

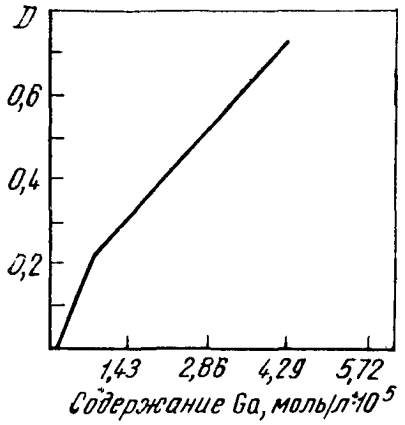


Рис. 16. Зависимость оптической плотности растворов соединения галлия с морином от концентрации галлия

Концентрация морина $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ *М*; pH 3,6; λ=415 *нм*; *l*=1 *см*

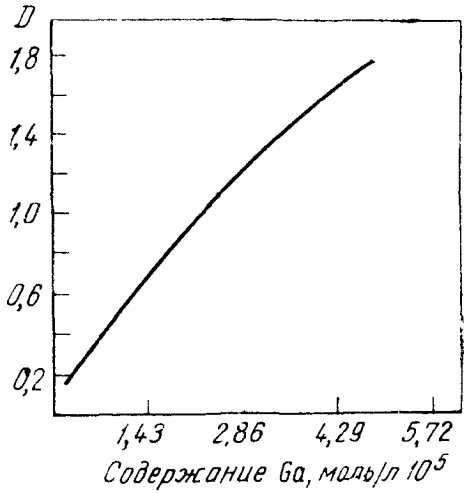


Рис. 17. Зависимость оптической плотности растворов соединения галлия с кверцетином от концентрации галлия

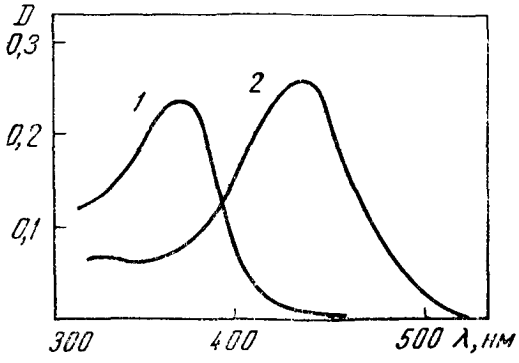


Рис. 18. Спектры светопоглощения кверцетина (*1*) и его соединения с галлием (*2*)

Спектрофотометр СФ-4, *l*=1 *см*

примерно в 70—80 раз чувствительнее реакции с 8-оксихинолином. Соединение галлия с морином флуоресцирует в УФ-свете, причем максимальная флуоресценция наблюдается в ацетатном буферном растворе pH 3,6 при концентрации морина $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ *М*. Флуоресцентный метод более чувствителен, чем спектрофотометрический. Определяемые концентрации 0,005—0,5 *мкг* Ga/10 *мл* (лампа СВДШ-250); наиболее удобны для сравнения концентрации 0,01—0,05 *мкг* Ga/10 *мл*. Ошибка определения не превышает 20 отн.%. Применение реакции с морином позволяет увеличить чувствительность определения на два порядка по сравнению с флуориметрическим оксихинолинатным методом [101, 570, 571].

Ахмедли и Баширов [32, 33], также изучавшие строение и физико-химические свойства комплексного соединения галлия с морином, установили, что молярное отношение в комплексе $Ga(NO_3)_3$: : морин = 1 : 3. Флуоресцирующий раствор имеет максимумы поглощения при 219 и 420 *нм*. Максимум оптической плотности растворов наблюдается при pH 1 и 4. Молярный коэффициент погашения при 413 *нм* составляет $4{,}34 \cdot 10^4$. В присутствии избытка морина окрашенный комплекс устойчив к разбавлению, легко экстрагируется метилэтилкетоном. Абсолютная ошибка определения галлия равна ±0,033 *мкг/мл*, относительная — ±4,72%.

Малые количества галлия могут быть определены по измерению желто-зеленой флуоресценции хлороформного раствора Ga-купферон-моринового комплекса, получаемого после предварительного отделения галлия от мешающих элементов экстракцией эфиром в присутствии восстановителя

[640, 672, 712]. 1—6 *мкг* Ga можно определить в 6 *мл* хлороформа с точностью 6—8%.

Кверцетин при pH 3,6 образует с галлием соединение интенсивно желтого цвета с молярным отношением M : R = 1 : 3, $\lg K_{уст} = 12{,}40$ [567, 568, 571]. Оптимальная концентрация раствора кверцетина $2{,}17 \cdot 10^{-4}$ *M* [567]. Мешающие вещества и экстрагенты такие же, как и для соединения галлия с морином.

Кривая светопоглощения имеет один максимум при $\lambda = 450$ *нм*, кривая зависимости оптической плотности *D* от концентрации галлия имеет небольшой перегиб (рис. 17). Молярные коэффициенты погашения до точки перегиба и после нее равны соответственно $6{,}82 \cdot 10^4$ и $4{,}19 \cdot 10^4$ [567]. Определяемые концентрации $1{,}43 \cdot 10^{-6}$—$4{,}29 \cdot 10^{-5}$ *M* (1—30 *мкг* Ga/10 *мл*) (спектрофотометр СФ-4, $l = 1$ *см*). Водные растворы галлия с кверцетином имеют едва заметную флуоресценцию, очень сильно увеличивающуюся при добавлении к раствору бутилового или изоамилового спирта. Минимально определяемое количество элемента в 50%-ном спиртовом растворе — 0,5 *мкг*/10 *мл* (лампа СВДШ-250) [567, 571].

Другие авторы указывают, что состав комплекса отвечает соотношению Ga : кверцетин = 1 : 1 [5, 34, 1229]. Константы устойчивости комплекса $\lg K_{уст} = 11$ [34] и 4,38 [1229], молярный коэффициент погашения $\sim 2 \cdot 10^4$ [34]. Несоответствие наблюдается также в величинах pH наибольшей интенсивности окраски (pH 4 [5, 34] и 4,5—5,7 [1229]). Для получения устойчивой окраски кверцетината галлия в исследуемом растворе должно содержаться 20% (по объему) CH_3OH или C_2H_5OH [5]. Окраска соединения стабилизируется лишь через 15—20 мин. После смешивания реагентов [5, 1229] (при концентрации $\sim 2{,}28$ *мкг* Ga/*мл*) или развивается мгновенно (при концентрации Ga $< 0{,}28$ *мкг*/*мл*) [1229], после чего сохраняется в течение 10—12 час. [5]. Максимумы светопоглощения растворов найдены равными $\lambda = 455$ *нм* [5] (рис. 18) и 428—430 *нм* [34, 1229]. Растворы подчиняются закону Бера при концентрации галлия 0,1—0,8 *мкг*/*мл* [5], 0,07—2,28 *мкг*/*мл* [1229] и 0,3—8,4 *мкг*/*мл* [34].

Для спектрофотометрического определения галлия с кверцетином [5] в мерные колбы емкостью 25 *мл*, содержащие от 2,5 до 20 *мкг* Ga, прибавляют 1 *мл* 0,1%-ного раствора кверцетина в спирте, 22% (по объему) CH_3OH или C_2H_5OH, 5 *мл* ацетатного буфера (pH 4) и разбавляют водой до метки. Через 15—20 мин. измеряют оптические плотности окрашенных растворов при 455 *нм* по отношению к воде. Чувствительность реакции 0,005 *мкг* Ga/*см*^{2}. Определению мешают алюминий, фторид, оксалат, цитрат, тартрат; не мешают цинк и кадмий (до соотношений: Ga : Zn $\sim 1 : 50$, Ga : Cd $\sim 1 : 30$).

Датисцетин (3,5,7,2′-тетраоксифлавон) при pH 3,6 образует с галлием желто-зеленое соединение с молярным отношением M : R = 1 : 3; $\lg K_{уст} = 12{,}28$ [567, 570, 571]. Максимум светопоглощения $\lambda = 415 \div 420$ *нм* [571]. Кривая зависимости оптической плотности от концентрации галлия имеет перегиб в точке,

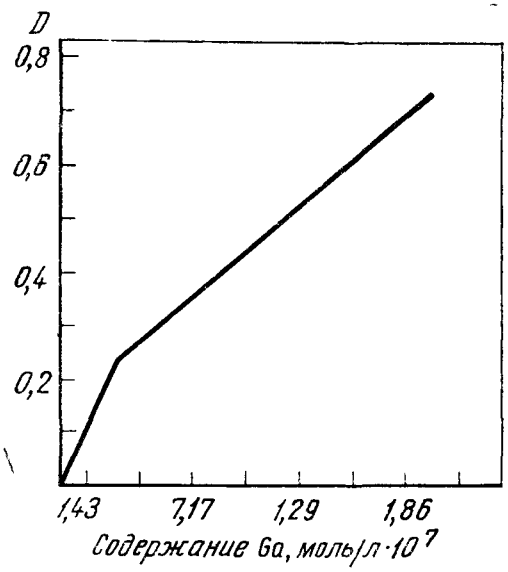
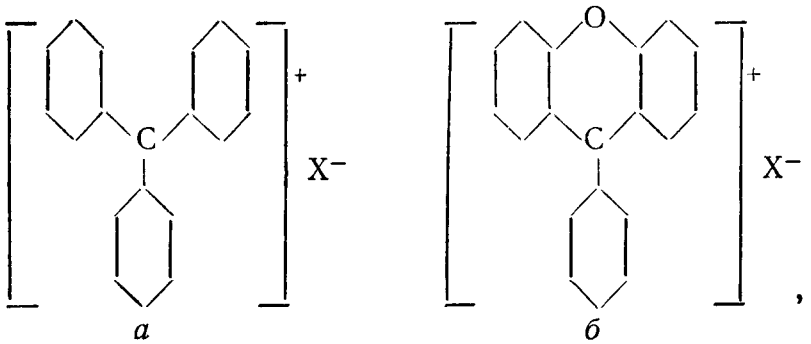


Рис. 19. Зависимость оптической плотности растворов соединения галлия с датисцетином от концентрации галлия

соответствующей $7{,}15 \cdot 10^{-6}$ *М* галлия (рис. 19). Молярные коэффициенты погашения равны $3{,}36 \cdot 10^4$ до перегиба и $2{,}28 \cdot 10^4$ после перегиба. Определяемые концентрации 2—40 *мкг* Ga/10 *мл*. В УФ-свете растворы показывают довольно яркую зеленую флуоресценцию (от 0,1 *мкг* Ga/10 *мл* и выше) (лампа СВДШ-250 [571]).

Рутин (кверцетин-3-рутинозид) при pH 3,6 реагирует с галлием с образованием соединения желтого цвета с молярным отношением M : R = 1 : 1; $\lg K_{уст} = 3{,}37$ [567, 568, 570, 571]. Максимум светопоглощения $\lambda = 405$—410 *нм* [568, 571]. Молярный коэффициент погашения $(1{,}93 \pm 0{,}71) \cdot 10^4$ [571]. Определяемые концентрации 2—50 *мкг* Ga/10 *мл* (спектрофотометр СФ-4, $l = 1$ *см*) и от 0,5 *мкг* Ga/10 *мл* и выше (лампа СВДШ-250) [571].

Определение галлия при помощи основных красителей. Среди аналитических реагентов на галлий широкое применение получили две группы основных красителей — трифенилметановые (*а*) и ксантоновые — родамины (*б*), отличающиеся большой чувствительностью и селективностью [60]:

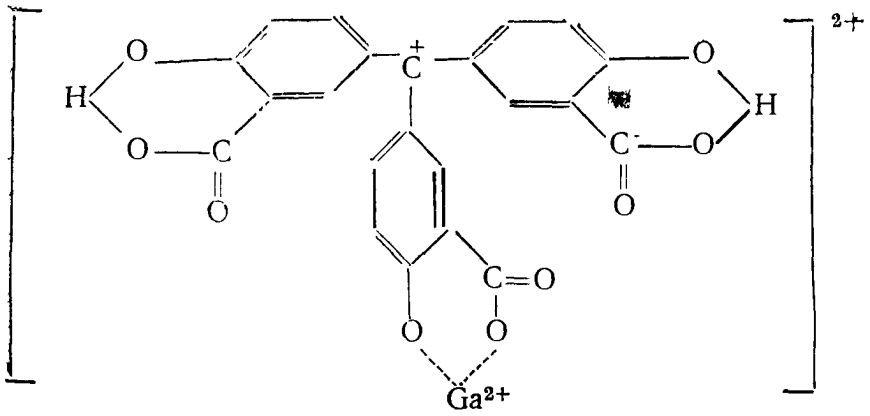


а *б*

(X=Cl⁻ или NO_3^-).

Красители группы *б* способны к флуоресценции, что обусловлено наличием дополнительного кислородного мостика между бензольными кольцами.

Трифенилметановые красители. Алюминон образует с галлием красный комплекс (лак) с молярным отношением M : R = 1 : 1 состава



применяемый для фотометрического определения галлия [37, 352, 589, 712, 729, 794, 1263, 1432]. Метод может быть использован для определения галлия в присутствии индия и цинка.

Из рис. 20 видно, что в максимуме поглощения ($\lambda = 530$ *нм*) кривая светопоглощения лака индия лишь незначительно отличается от кривой самого реагента. Оптимальные окраски лаков развиваются при pH 3,5—4; молярные коэффициенты погашения (ε) при pH 4,17 равны: для лака галлия — $1{,}8 \cdot 10^4$, для лака индия $0{,}4 \cdot 10^4$. Наблюдение окраски следует производить не ранее чем через 5 мин. после сливания растворов.

Лак галлия с алюминоном при содержании 10—60 *мкг* Ga подчиняется закону Бера. В присутствии 10—40 *мкг* Ga избыток индия не должен быть более чем трехкратный (в 3,5 *мл* раствора не должно содержаться более 60—70 *мкг* In).

При pH 4,4—5,5 окраска лака индия практически ничтожна, поэтому возможно определение галлия в присутствии индия без их предварительного разделения (рис. 21). Недостатком измерений при pH 5 является лишь уменьшение чувствительности метода.

В присутствии солей цинка при pH 3,5—5,18 раствор мутнеет, приобретая розовую окраску, и тем самым препятствует определению галлия. Прибавление изопропилового спирта ($\sim 1/3$ от общего объема жидкости) при pH 4,6—5,18 предотвращает возникновение мути и таким образом становится возможным фотометрирование. До 25—30 *мг* Zn не влияет на точность определения 20 *мкг* Ga.

Алюмокрезон (триметилалюминон) при pH 4,4 дает с галлием интенсивно окрашенный в розовый цвет лак [306]. Максимум светопоглощения находится при $\lambda = 530$ *нм*, молярный коэффициент погашения $\varepsilon = 1{,}9 \cdot 10^4$. Количественное фотометрическое определение возможно проводить при содержании 5—30 *мкг* Ga. Определение возможно в присутствии 0,25 *г* ZnO и In.

Бриллиантовый зеленый в 6 *N* HCl реагирует с галлием, давая устойчивое комплексное соединение, экстрагируемое хлорбензолом, толуолом, хлороформом или бензолом (лучший экстрагент) с образованием зеленого экстракта и не экстраги-

руемое метилизобутилкетоном, четыреххлористым углеродом и этилацетатом [294, 297, 620, 865, 867]. Максимумы светопоглощения бензольных экстрактов находятся при 430 и 635 *нм* (в последнем случае реакция более чувствительна) (рис. 22). Молярный коэффициент погашения, рассчитанный для $\lambda = 640$ *нм*, равен $1{,}5 \cdot 10^4$ [1093]. Закон Бера соблюдается при содержании 1—15 *мкг* Ga/10 *мл* бензола ($\lambda = 635$ *нм*) [865, 867]. Определению галлия не мешают небольшие количества As, Cu, In, Sb (III), Tl (I), Cl^- и SO_4^{2-}; мешают W, Ag, Hg (I) (образуют осадок), Ir, Sn (II) (образуют окрашенные растворы), Fe (III), Au (III), Tl (III), Sb (V), Sn (IV), Mo (VI), V(V), NO_3^-, поэтому перед определением галлий предварительно отделяют экстракцией эфиром в присутствии восстановителя $TiCl_3$.

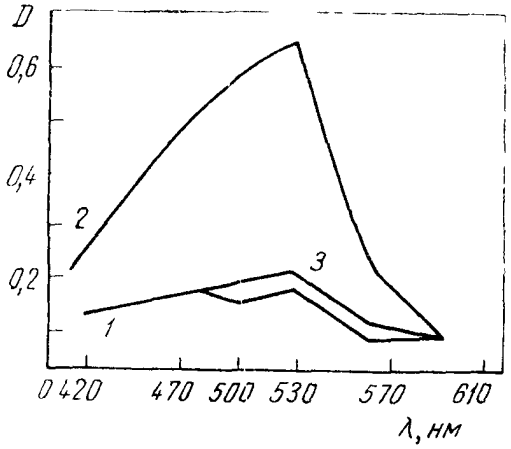


Рис. 20. Спектры светопоглощения растворов алюминона (*1*) и его Ga- (*2*) и In- (*3*) лаков

25 *мкг* Ga, 50 *мкг* In; ацетатный буфер, pH 4,19; $V = 4{,}5$ *мл*; $l = 5$ *мм*

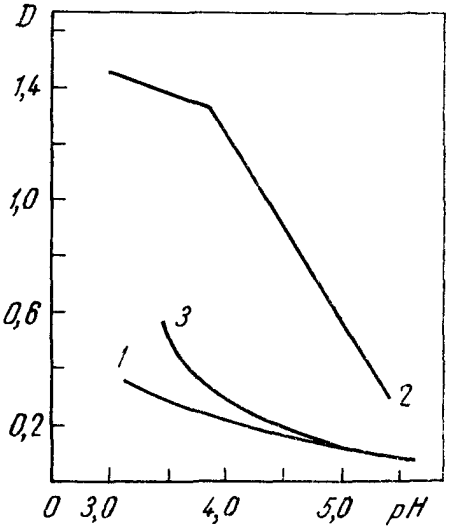


Рис. 21. Изменение оптической плотности растворов алюминона (*1*) и его Ga- (*2*) и In- (*3*) лаков в зависимости от pH

25 *мкг* Ga, 50 *мкг* In; $\lambda = 530$ *нм*; $V = 2{,}5$ *мл*; $l = 5$ *мм*

Малахитовый зеленый (тетраметил-ди-*п*-диаминофуксонхлорид) в сильносолянокислом растворе дает с галлием комплекс синевато-зеленого цвета, экстрагируемый органическими растворителями [740, 931, 964, 1406]. Оптимальная кислотность для экстракции бензолом 6,0—6,5 *N* HCl. Экстрагирование проводят в присутствии восстановителя $TiCl_3$, так как окрашенный окисленный продукт красителя также экстрагируется в этих условиях. Максимум светопоглощения комплексного соединения находится при 660 *нм* (рис. 23). Молярный коэффициент погашения, рассчитанный для длины волны $\lambda = 635$ *нм*, равен $2{,}9 \cdot 10^4$ [1093]. Окраска устойчива в течение 3 час.

5 *мл* раствора, содержащего 0—5 *мкг* Ga в HCl (1 : 1), переносят в мерную колбу емкостью 25 *мл*, прибавляют 1 *мл* концентрированной HCl, 0,5 *мл* 15%-ного раствора $TiCl_3$ и перемешивают. Спустя 5 мин. прибавляют 2 *мл*

2%-ного раствора малахитового зеленого в HCl (1 : 3), хорошо перемешивают, прибавляют 5 *мл* бензола и встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз переносят часть бензольного слоя в фотометрическую кювету с $l=1$ *см* и измеряют оптическую плотность при $\lambda=660$ *нм* по отношению к бензолу. Для получения воспроизводимых результатов следует строго соблюдать последовательность прибавления реагентов. Закон Бера соблюдается для концентраций 1—5 *мкг* Ga/5 *мл* исследуемого раствора.

Определению 2 *мкг* Ga не мешают относительно большие количества других элементов. Образование малорастворимого AgCl, элементов, восстанавливающихся до металлического состояния треххлористым титаном (Au, Pd, Se, Te), или продуктов гидролиза (W) является причиной трудного разделения фаз.

100—1000-кратный избыток Cu, Mo, Sb и Tl не мешает определению галлия.

Сильно мешает олово; в его присутствии получаются заметно заниженные результаты. Несмотря на это, галлий можно определять даже при 50-кратном избытке олова. Нитраты и другие окисляющие агенты должны отсутствовать.

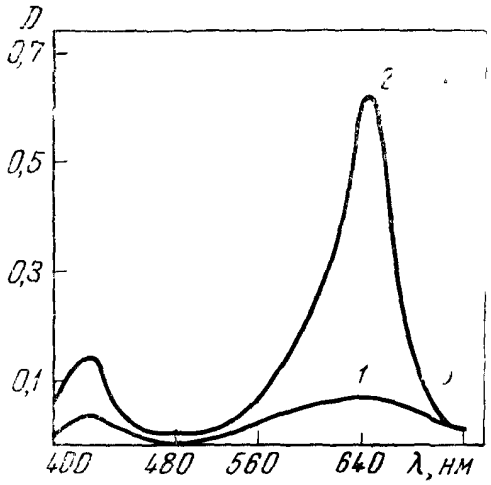


Рис. 22. Светопоглощение бриллиантового зеленого (*1*) и его соединения с галлием (*2*)

Метиловый фиолетовый и кристаллический фиолетовый. Фотометрическое определение галлия с основными красителями требует предварительного отделения его от ионов сопутствующих элементов. При применении кислородсодержащих экстрагентов необходима реэкстракция. Возможность использовать непосредственно экстракты для определения галлия изучена Кузнецовой [294, 295, 300].

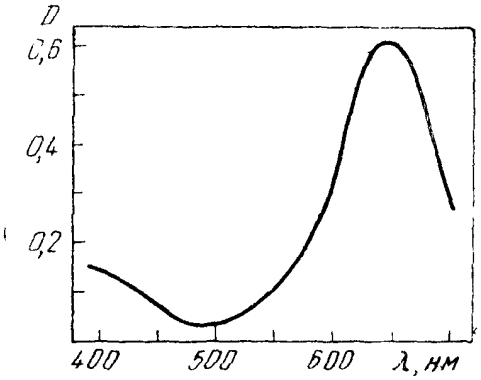


Рис. 23. Спектр светопоглощения соединения галлия с малахитовым зеленым

В качестве экстрагентов наиболее пригодны бензол, толуол, хлороформ, которые экстрагируют галлий только в присутствии красителей. Бензолом экстрагируют соединение, образующееся при взаимодействии галлия с метиловым фиолетовым в 6 *N* HCl в присутствии роданида аммония [300]. Бензольный слой окрашивается при этом в синевато-фиолетовый цвет. Добавление перед экстракцией небольшого количества ацетона улучшает расслаивание смеси и делает устойчивой окраску бензольного слоя [294]. Максимум светопоглощения $\lambda=560\div630$ *нм* (ФЭК-М, универсальный фотометр ФМ).

Экстрагируют 3 *мл* бензола при объеме водной фазы 3 *мл*, содержащей 5 *мл* метилового фиолетового и 120 *мг* роданида аммония. Перед экстрагированием в раствор добавляют 1 *мл* ацетона. Количество роданида 0,12—0,15 *г* является оптимальным; при большем избытке возникают помехи со стороны простой соли красителя с роданидом. Увеличение количества метилового фиолетового способствует увеличению степени извлечения в органический слой окрашенного соединения галлия. Однако оно не должно превышать 5 *мг*, иначе появляется окрашивание в органическом слое и в отсутствие галлия.

На экстрагирование существенное влияние оказывает кислотность раствора. При концентрации <6 *N* HCl бензолом извлекается соединение метилового фиолетового с роданидом, окрашивающее бензольный слой в синий цвет. С увеличением кислотности окраска ослабевает (рис. 24, кривая *1*). Бо́льшая кислотность (>6 *N*) уменьшает извлечение (кривая *2*, рис. 24).

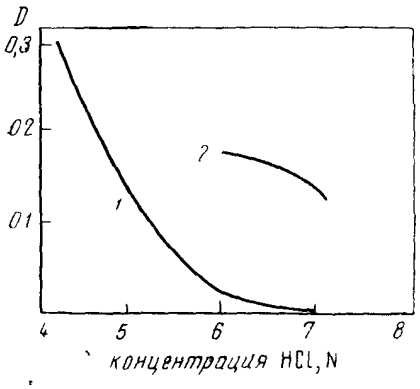


Рис. 24. Зависимость оптической плотности бензольного слоя от концентрации HCl при экстрагировании соединения метилового фиолетового с роданидом (*1*) и соединения метилового фиолетового с роданидом галлия (*2*)

Увеличение содержания галлия в водной фазе приводит к возрастанию оптической плотности органического слоя. Зависимость прямолинейна в интервале концентраций галлия в водной фазе от 0,05 до 0,8 *мг*. В описанных условиях алюминий не экстрагируется, но меняет количество экстрагируемого галлия: окраска органического слоя уменьшается при увеличении содержания алюминия в водном растворе.

Соединение галлия с метиловым фиолетовым можно экстрагировать из 6 *N* HCl хлороформом [294, 295, 300]. Последний окрашивается при этом в сине-фиолетовый цвет. Ацетон способствует лучшему расслаиванию при экстрагировании и увеличению экстракции окрашенного соединения в органический слой.

Можно также экстрагировать галлий хлороформом из 6 *N* HCl, содержащей ацетон, а затем к экстракту добавлять раствор красителя в ацетоне [294, 295]. При указанной кислотности за одну экстракцию галлий может быть извлечен в органическую фазу практически полностью (при содержании его в водной фазе до 10 *мкг*). При меньшей кислотности хлороформ начинает экстрагировать метиловый фиолетовый. Если концентрация HCl >6 *N*, наблюдается ослабление оптической плотности хлороформного слоя и, наконец, стойкое помутнение его.

Избыток метилового фиолетового оказывает благоприятное влияние на степень извлечения окрашенного соединения галлия в слой хлороформа. Однако при содержании красителя >5 *мг* возникают помехи со стороны малых количеств Fe (III) (примесь в реактивах). Экстрагирование соединения Fe (III) с метиловым фиолетовым может быть устранено введением в раствор аскорбиновой кислоты.

Кривая светопоглощения соединения в хлороформе имеет максимум $\lambda=580$ *нм* (рис. 25, кривая *1*). Добавление красителя к экстракту, не содержащему галлий (холостая проба), приводит к быстрому изменению окраски в синий, а затем в зеленый цвет;

возникающие окраски неустойчивы (рис. 25, кривые *2* и *3*). Увеличение содержания галлия в водной фазе приводит к росту оптической плотности хлороформного слоя. Зависимость эта прямолинейна при содержании от 0,003 до 0,03 Ga в 3 *мл* 6 *N* HCl и экстрагировании 3 *мл* бензола в присутствии 0,5 *мл* ацетона. Молярный коэффициент погашения $\varepsilon = 2{,}7 \cdot 10^4$ [295]. Алюминий (до соотношения Al : Ga = 1 : 2110) не экстрагируется хлороформом в присутствии метилового фиолетового. Поэтому в присутствии больших количеств алюминия экстрагирование целесообразно проводить не бензолом, а хлороформом.

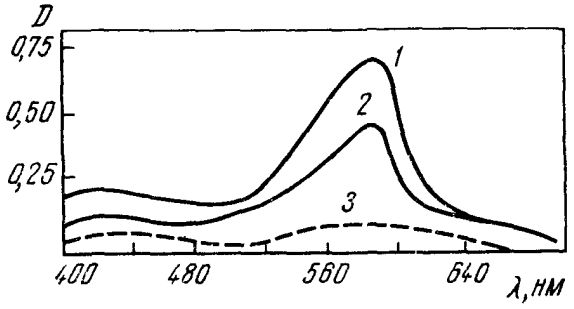


Рис. 25. Светопоглощение метилового фиолетового и его соединения с галлием в хлороформно-ацетоновом экстракте

1 — метиловый фиолетовый (0,0015%) в присутствии 5 *мкг* Ga; *2* — метиловый фиолетовый (0,0015%) в хлороформно-ацетоновом экстракте; *3* — то же во времени ($l = 10$ *мм*)

Образование аналогичного соединения происходит при взаимодействии галлия с кристаллическим фиолетовым [294, 295, 622, 762, 763]. Цвет соединения галлия с кристаллическим фиолетовым в хлороформно-ацетоновом экстракте похож на цвет красителя в водном растворе, однако кривая светопоглощения последнего имеет два максимума (585 и 540 *нм*) (рис. 26). Наличие второго максимума объясняется присутствием в растворах ионов в виде димеров. Соединение кристаллического фиолетового с галлием в хлороформно-ацетоновом экстракте имеет один максимум при 587 *нм*. Таким образом, солеобразование в органической фазе связано с мономерной формой катиона красителя и анионным комплексом галлия, который обнаружен в органических растворах. Состав окрашенного соединения галлия с кристаллическим фиолетовым, уста-

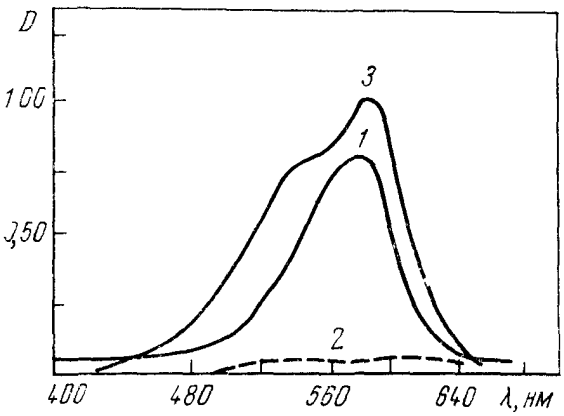


Рис. 26. Светопоглощение кристаллического фиолетового и его соединения с галлием

1—кристаллический фиолетовый (0,0015%) в присутствии 5 *мкг* Ga в хлороформно-ацетоновом экстракте ($l = 10$ *мм*), *2* — кристаллический фиолетовый (0,0015%) в хлороформно-ацетоновом экстракте ($l = 10$ *мм*); *3* — кристаллический фиолетовый (0,0115%) в воде ($l = 1$ *мм*)

новленный методом изомолярных серий, отвечает соотношению Ga : R = 1 : 1. Молярный коэффициент погашения $\varepsilon = 5{,}4 \cdot 10^4$ ($\lambda = 587$ *нм*) [295]. Fe (III), Sb (V), Tl (III) экстрагируются хлороформом и реагируют с обоими красителями подобно галлию. В присутствии $TiCl_3$ указанные ионы, восстановленные до низших степеней валентности, не мешают.

Al, In (III) и Cu (II) экстрагируются, но, переходя в органическую фазу с малым коэффициентом распределения, удаляются при промывании экстракта. В значительной степени экстрагируются Ti (IV) и Ge, которые изменяют окраску красителей.

К 1 *мл* исследуемого раствора в 6 *N* HCl добавляют необходимое количество $TiCl_3$, 0,5 *мл* концентрированной HCl и доводят объем водной фазы до 3 *мл* 6 *N* HCl Экстрагируют 3 *мл* хлороформа в присутствии 1 *мл* ацетона в течение 5 мин. Экстракт промывают 2—3 раза смесью 7 *N* HCl и ацетона (6 : 1), содержащей несколько капель $TiCl_3$ (10%-ный раствор в 6 *N* HCl), применяя каждый раз 1—1,5 *мл*. Затем экстракт, разбавленный до 6 *мл* хлороформом, встряхивают с 0,5%-ным раствором кристаллического фиолетового в 6 *N* HCl После расслаивания окрашенный экстракт фильтруют через слой стеклянной ваты в кювету с $l = 10$ *мм* Оптическую плотность экстрактов измеряют на спектрофотометре при $\lambda = 587$ *нм*, пользуясь в качестве раствора сравнения экстрактом пробы, не содержащей галлия. В случае соблюдения постоянных условий при экстракциях оптическая плотность растворов подчиняется закону Бера. Перед измерением оптической плотности экстракт можно разбавлять этанолом. Это делает окраску очень устоичивой, а раствор, не содержащий галлия, становится практически бесцветным.

Предложено также фотометрическое определение галлия с кристаллическим фиолетовым проводить в присутствии нитрит-иона [456—459]. Образующееся соединение (Ga : R = 1 : 1) экстрагируется бензолом и толуолом, окрашивая органический слой в интенсивно синий цвет. При использовании бензола в качестве экстрагента чувствительность реакции выше. Максимальная оптическая плотность наблюдается при экстрагировании из 3,25 *N* HCl. При увеличении содержания кристаллического фиолетового в водной фазе оптическая плотность органической фазы быстро возрастает и достигает максимального значения при содержании красителя 0,10%. Введение ацетона, метилового и этилового спиртов способствует образованию прозрачных растворов, а также значительному увеличению оптической плотности и стабилизации окраски. При использовании нитрита натрия величина оптической плотности получается выше, чем при использовании нитрата калия. Максимальное значение наблюдается при содержании в водной фазе 0,75—0,85% $NaNO_2$.

Максимальная оптическая плотность получается также при соотношении вода : бензол = 1 : 2. Полное извлечение достигается в течение 15—20 сек. Кривые светопоглощения (рис. 27) имеют резко выраженный максимум при $\lambda = 610$ *нм*. Растворы подчиняются закону Бера в интервале концентраций 0,1—5 *мкг* Ga/*мл*; $\varepsilon = 2{,}4 \cdot 10^4$.

К 1 *мл* 1%-ного раствора кристаллического фиолетового в 6 *N* HCl добавляют 0,5 *мл* раствора галлия в концентрированной HCl, содержащего от 0,1 до 5 *мкг* Ga. После тщательного перемешивания вводят 0,5 *мл* 10%-ного раствора $NaNO_2$, 3 *мл* метанола и образующееся соединение экстрагируют 10 *мл* бензола путем энергичного встряхивания в течение 15—20 сек. (лучше метанол не вводить непосредственно перед экстракцией, а экстрагировать смесью бензол : метанол — 10 3).

Для приготовления раствора сравнения к 1 *мл* 1%-ного раствора кристаллического фиолетового в 6 *N* HCl добавляют 0,5 *мл* раствора HCl той же нормальности, что и используемый раствор галлия, 0,5 *мл* 10%-ного раствора $NaNO_2$ и 3 *мл* метанола Экстрагируют 10 *мл* бензола. После непродолжительного отстаивания растворы переносят в кюветы и разрушают образующуюся при экстрагировании эмульсию магнием, кусочки которого погружают в кюветы с раствором на 5—8 мин. Измерения производят через 15 мин. после экстрагирования Окраска растворов устойчива в течение 2 суток

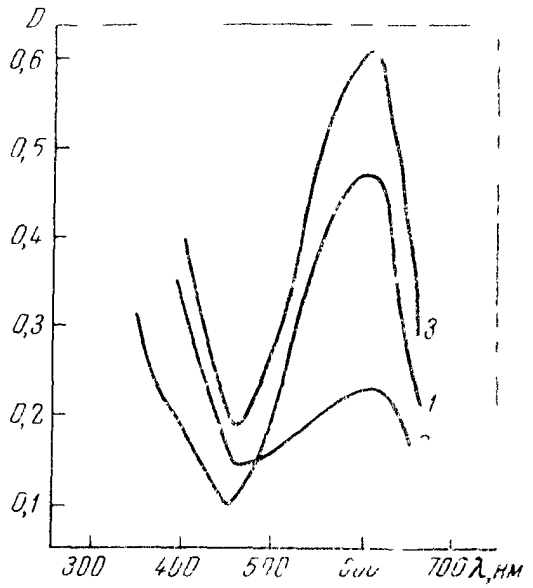


Рис 27. Светопоглощение кристаллического фиолетового и его соединения с галлием в присутствии нитрит-иона

1— Ga — раствор сравнения, *2*— раствор сравнения — бензол, *3* — Ga — бензол

Порядок добавления кислоты, растворов галлия и кристаллического фиолетового не оказывает влияния на величину оптической плотности бензольного слоя. $NaNO_2$ необходимо добавлять непосредственно перед экстракцией, в противном случае он разлагается в кислой среде с выделением окислов азота, а также реагирует с красителем, разрушая его.

Определению не мешают следующие ионы:

Ион	Избыток (кратный)	Ион	Избыток (кратный)
SO_4^{2-}	2 625	Zn^{2+}	4000
Cl^-	25 000	Cd^{2+}	1500
CH_3COO^-	12 500	Sb^{3+}	—
PO_4^{3-}	Насыщенный раствор	Ge^{4+}	180
NO_3^-	800	In^{3+}	1465

и некоторые другие.

Мешающее влияние микропримеси Fe(III) устраняют введением в водную фазу 2 *мг* аскорбиновой кислоты. Al^{3+} не изменяет степени экстракции соединения галлия с кристаллическим фиолетовым, поэтому метод может быть применен для определения галлия в материалах, содержащих алюминий, без предварительного отделения последнего [458, 459].

Преимуществом метода по сравнению с методом определения галлия с метиловым фиолетовым в присутствии роданида аммония [300] является его более высокая чувствительность.

Глицинкрезоловый красный (ГКК), 3,3′-ди-(N-карбоксиметиламинометил)-*о*-крезолсульфофталеин — образует с

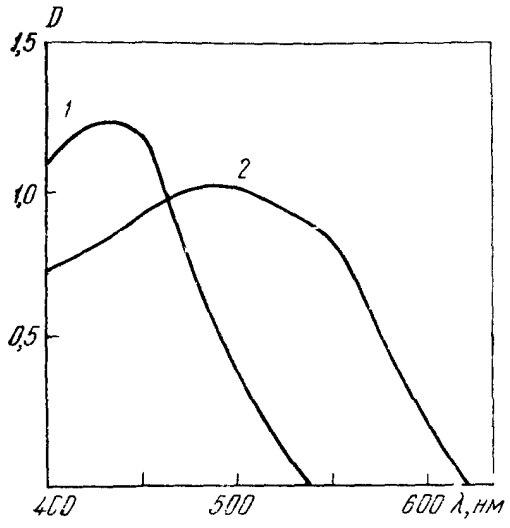


Рис 28 Светопоглощение глицинкрезолового красного (*1*) и соединения его с галлием (*2*) при pH 4

$[Ca^{3+}]=2\ 10^{-4}$ *М*,
[ГКК]=2 10^{-5} *М*

галлием в слабокислой среде комплекс красного цвета [259]. Окраска комплекса развивается за 15 мин. и несколько суток остается постоянной. Методом электромиграции установлено, что комплекс является анионом. Реагент позволяет определять 0,05 *мкг* Ga/*мл* при предельном разбавлении $1:(2\cdot10^7)$. При pH 4 образуется комплекс Ga : ГКК = 1 : 2 с максимумом поглощения при 510 *нм* (максимум поглощения реагента 435 *нм*) (рис. 28). Молярный коэффициент погашения комплекса $\varepsilon=2{,}5\cdot10^4$. Закон Бера соблюдается для 5—70 *мкг* Ga/25 *мл*.

Определение галлия возможно в присутствии 5-кратных количеств Al, 10-кратных In и Sc, 25-кратных Zr и 50-кратных U(VI). В присутствии пиросульфата натрия допустимые количества In, Sc и U увеличиваются. 150-кратное количество меди маскируют тиосульфатом натрия, а такое же количество Fe(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой. Допустимо присутствие 150-кратных количеств Co и Ni, 100-кратных Cr(III) и 100-кратных Mn^{2+}. Определению галлия не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, Zn, Cd, Hg(II), рзэ, Ag, Tl(I), Sn(IV), Th, As(III), Bi, Sb(III), V(V), Mo(VI), W(VI), 1000—10 000-кратные количества хлоридов, бромидов, иодидов, роданидов, сульфатов, сульфитов, тиосульфатов, пиросульфатов, нитратов, нитритов, хлоратов, броматов, ацетатов, формиатов. Мешают цитраты, тартраты, фториды, оксалаты, сульфосалицилаты и комплексон III.

В мерные колбы емкостью 25 *мл* помещают слабокислый анализируемый раствор, содержащий не более 100 *мкг* Ga, добавляют 2 *мл* 0,1%-ного раствора ГКК и ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 4 до метки. После перемешивания через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на ФЭК Н-57 со светофильтром $\lambda=536$ *нм* относительно раствора реагента. Количество галлия находят по калибровочному графику.

Кислотный хром чисто-голубой В (хромоксан чисто-синий В) (двунатриевая соль дихлордиметилоксифуксондикарбоновой кислоты) дает с галлием комплексное соединение, состав которого зависит от pH среды и концентрации компонентов [515а, 565]. При pH 3 образуется соединение состава 1 : 3 сиреневого цвета с максимумом светопоглощения при 570—580 *нм* (рис. 29), открываемый минимум 5 *мкг* Ga/*мл*; предельное разбавление 1 : 200 000. Молярный коэффициент погашения $\varepsilon=1{,}91\cdot$

$\cdot 10^4$. Удовлетворительные результаты получаются при определении 5—30 *мкг* Ga/10 *мл* раствора. В более разбавленных растворах (pH~5) состав комплекса 1 : 2.

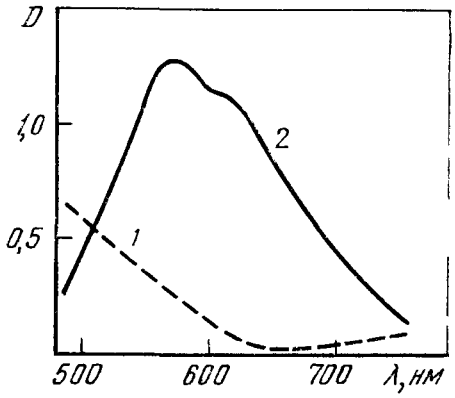


Рис 29. Светопоглощение кислотного хром чисто-голубого В (*1*) и соединения его с галлием (*2*)

К анализируемому раствору (7—10 *мкг* Ga) прибавляют 5 *мл* 0,0125% ного раствора реагента, 4 *мл* буферного раствора с pH 5, разбавляют водой до 10 *мл* и фотометрируют с зеленым светофильтром в кюветах с $l=10$ *мм*, ошибка определения <8,5%.

Пирокатехиновый фиолетовый образует с галлием два комплекса. При pH 2 получается красный комплекс с максимумом поглощения при $\lambda=530$ *нм* и $\varepsilon=1{,}12\cdot 10^4$ [35, 38]. Окраска устойчива в течение 6 час. Закон Бера соблюдается при концентрации 0,2—2,0 *мкг* Ga/*мл*.

Большие количества алюминия окрашивают раствор, поэтому необходимо отделять галлий экстракцией диэтиловым эфиром и бутилацетатом в 6 *N* HCl. Определению не мешают Al, Cu, Fe (III), Pb, триэтаноламин, аскорбиновая кислота, а также любые количества Mn (II) и Zn; мешают V и F^-.

При pH 6,05—6,4 получается комплекс состава 1 : 1 с максимумом светопоглощения при $\lambda=580$ *нм* и $\varepsilon=7\cdot 10^4$ (по насыщению) (рис. 30) [35]. Истинный молярный коэффициент, определенный по методу Комаря, равен $7{,}31\cdot 10^4$. Комплекс устойчив во времени. $\lg K_{уст}$ комплекса 13,30, константа равновесия реакции $0{,}12\cdot 10^2$ по Комарю и $0{,}04\cdot 10^2$ по Толмачеву. Подчинение закону Бера наблюдается для 0,56—3,1 *мкг* Ga/*мл*.

В мерную колбу емкостью 25 *мл* наливают испытуемый раствор хлорида галлия, затем 1 или 2 *мл* $1{,}0\cdot 10^{-3}$ *M* раствора реагента и разбавляют раствор до метки ацетатно-солянокислым буфером с pH 5,75. После перемешивания раствор фотометрируют на фотометре ФМ при $\lambda=570$ *нм* на фоне реагента в кювете с $l=0{,}3$ или 3,0 *см* в зависимости от интенсивности окраски. Количество галлия находят по калибровочной кривой

Эриохромцианин дает с галлием при pH 4,2 (ацетатный буфер) фиолетовый комплекс состава 1 : 2 [38, 1279], с максимумом светопоглощения при $\lambda=540$ *нм*. Молярный коэффициент погашения при $\lambda=530$ *нм* равен $\varepsilon=2{,}05\cdot 10^4$; для свободного реагента $\varepsilon=5\cdot 10^3$ при $\lambda=450$ *нм* [38].

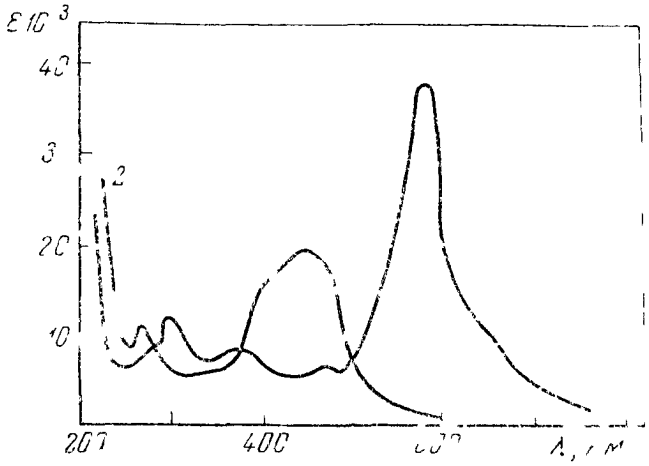


Рис. 30. Зависимость молярного коэффициента погашения пирокатехинового фиолетового (*1*) и его комплекса с галлием (*2*) от длины волны при pH 5,9

$[Ga^{3+}]=[ПФ]=4{,}0\ 10^{-5}$ *М*, СФ 4, *l*=1 *см*

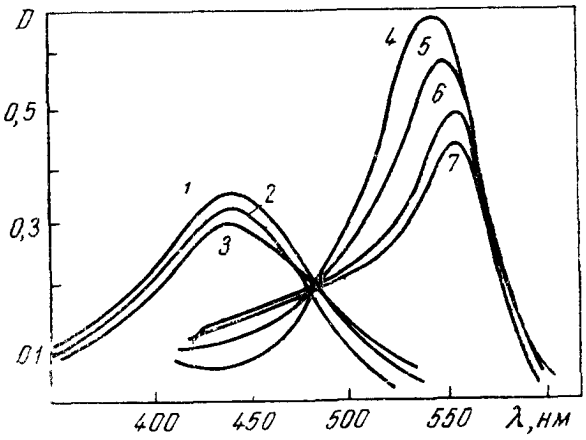


Рис. 31. Спектры светопоглощения ксиленолового оранжевого (I) и соединения его с галлием (II)

1—*3* — I при pH 1, 3 и 6 соответственно, *4*—*7* — II при pH 1,8, 2,7, 4,9 и 5,2 соответственно

СФ-4, *l* = 1 *см*

Измерения оптической плотности производят через 2 часа после смешивания растворов реагента и галлия с использованием буферного раствора в качестве холостого Закон Бера соблюдается для концентраций 8—30 *мкг* Ga/10 *мл*. In (III), образующий комплекс с реагентом, а также Zn, Ni, Mg и Cd не мешают определению, Sn и Zr в концентрациях $>2{,}5\cdot10^{-5}$ затрудняют определение, а Al и Fe даже в маленьких концентрациях делают его невозможным.

Ксиленоловый оранжевый реагирует с галлием, образуя красно - фиолетовые комплексные соединения различного состава [39, 258, 260, 759, 771, 1189] (табл. 19, рис. 31). При pH 1,5—2,5 и $\lambda=545$ *нм* закон Бера соблюдается для 5—150 *мкг* Ga/25 *мл* [258, 260].

В мерные колбы емкостью 25 *мл* помещают слабокислый анализируемый раствор, добавляют 2 *мл* 0,1%-ного раствора реагента (натриевая соль ксиленолового оранжевого), прибавляют ацетатный буферный раствор с pH 1,8 до метки и измеряют оптическую плотность на ФЭК-Н-57 со светофильтром $\lambda=536$ *нм* или на спектрофотометре при 545 *нм*. Количество галлия находят по калибровочному графику, построенному аналогично Определению 20,6 *мкг* Ga при pH 1,8 не мешают хлориды, бромиды, иодиды, роданиды, нитраты, нитриты, сульфаты, сульфиты, тиосульфаты, хлораты. броматы, иодаты, бораты, борофториды, тетрабораты, силикаты, ацетаты, формиаты, сульфосалицилаты, 1000—10 000-кратные количества щелочных, щелочноземельных элементов, As (III), Tl (I), In, Al, Sn (IV), Cr (III), Fe (III) (при предварительном восстановлении аскорбиновой кислотой), Cd, Zn, Co, Ni, Mn (II), Cu и Pb. При больших количествах перечисленных катионов их отделяют цементацией на металлическом кадмии, а затем экстрагируют галлий этиловым эфиром из 5,5 *N* HCl. Определение галлия проводят после реэкстракции водой

Таблица 19

Комплексы галлия с ксиленоловым оранжевым

Состав комплекса	pH	λ, *нм*	ε 10^{-4}	Литература
1:1	1,2—1,7	530	2,29	[1189]
	1,5—2,5	545	3,3	[258, 260]
	2,8—6,5	560		[771]
1:2	4,5—5,5	502	1,63	[1189]
1:3	0,9—1,0	550	3,20	[38, 39]
3:2	4—6	555	4,35	[258, 260]

Мешают определению Zr, Bi, Sc, Th, а также комплексон III, F^-, $P_2O_7^{4-}$, цитраты, оксалаты и тартраты [258].

Метилтимоловый синий реагирует с Ga^{3+}, образуя комплекс состава 1 : 1 (pH 1,5—1,8) и 1 : 2 (pH 4,5—5,5) [38, 1398]. Первый имеет максимум светопоглощения при λ = =565 *нм* по отношению к раствору реагента (холостой раствор), ε = 1,77 · $\cdot 10^4$; второй — при λ ≃ ≃515 *нм*, ε = 1,12 · 10^4 (рис. 32 и 33). Растворы подчиняются закону Бера в интервале концентраций от 7 до 84 *мкг* Ga/ /25 *мл* для комплекса 1 : 1 и от 7 до 70 *мкг* Ga в том же объеме для комплекса 1 : 2.

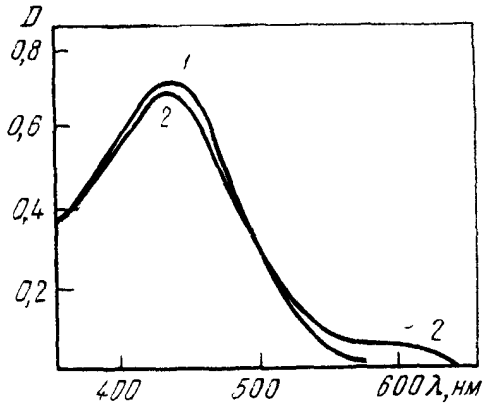


Рис 32. Спектр светопоглощения метилтимолового синего

1 — pH 1,0—5,0, *2* — pH 6

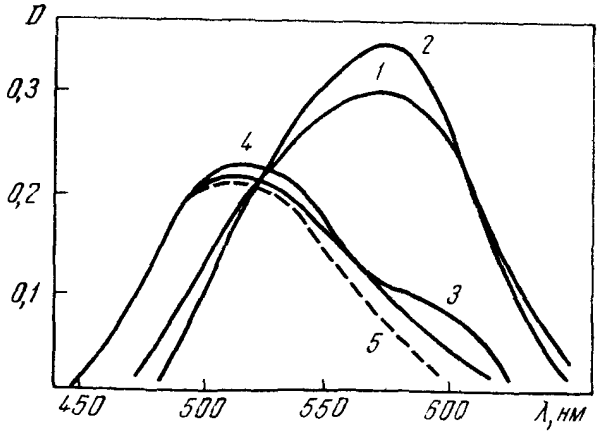


Рис. 33. Спектр светопоглощения соединения метилтимолового синего с галлием

1 — pH 1,5; *2* — pH 1,8, *3* — pH 4, *4* — pH 5, *5* — pH 6

К раствору галлия с pH 1,5—1,8 или 4,5—5,5 (нужную величину pH устанавливают с помощью $HClO_4$ или ацетатного буфера) прибавляют 2,5—4,0 *мл* 10^{-3} *М* раствора реагента. Разбавляют раствор примерно до 20 *мл* водой и нагревают при 100° С в течение 50 мин Охлаждают и разбавляют до 25 *мл* водой. Оставляют на 30 мин, а затем измеряют светопоглощение при λ = 565 или 515 *нм*.

Оксалат, нитрилотриацетат и ЭДТА мешают определению при обоих значениях pH (подавляют образование комплексных соединений).

Виктория голубая Б дает с галлием соединение, окрашивающее бензольный экстракт в интенсивно синий цвет [58, 211].

Оптимальные условия образования комплекса кислотность водного раствора — 8 *N* H_2SO_4, концентрация ионов хлора — 4 *N*, красителя — 1 *мл* 0,1%-ного раствора, общий объем водной фазы 6 *мл*. Экстракцию проводят при комнатной температуре 6 *мл* смеси бензола с ацетоном (10 : 1). Изменения температуры растворов от 15 до 30° С, а также последовательность добавления реагентов на оптическую плотность экстрактов не влияют Реакция образования окрашенного комплексного соединения проходит быстро, поэтому не требуется специального выдерживания растворов перед экстракцией; окраска экстрактов устойчива в течение рабочего дня

Максимум поглощения комплекса хлоргаллата с викторией голубой Б находится при $\lambda = 600 \div 660$ *нм* (ФЭК-Н-57 со светофильтром № 7). Прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации галлия в растворе наблюдается в интервале концентраций 0,5—20 *мкг* Ga/6 *мл* экстракта Реакцию, подобную описанной, дают Fe, Cu, Sb, Te, Au, Hg, Tl и J. В их присутствии результаты получаются завышенными. V (V), Sn (IV), W, Cr (VI) и Bi реагируют с красителем в водной фазе, уменьшая окраску комплекса галлия.

Введение в раствор $TiCl_3$ устраняет помехи $\leqslant 1$ *мг* V (V), Bi, Au, Cu, Te, Cr; $\leqslant 100$ *мкг* J, Hg, Sb, Tl; < 10 *мг* Fe. Для больших количеств указанных элементов требуется более длительное восстановление или, для некоторых из них, частичное отделение.

Не мешают определению Al, Ge, In (до 1 *мг*) и другие элементы Ионы брома и фтора окрашенных соединений с реагентом не образуют, но могут давать с некоторыми элементами комплексные соединения, которые с красителем переходят в бензольный слой и мешают определению галлия

Антипириновые красители. В качестве фотометрических реагентов на галлий Бусевым с сотр. [91, 97] были изучены красители, построенные по типу трифенилметановых, но содержащие один антипириновый радикал в молекуле: диметиламинодифенилантипирилкарбинол (I), тетраметилдиаминодифенилантипирилкарбинол (II), *бис*-(*м*-нитро-*п*-диметиламинофенил)антипирилкарбинол (III), *бис*-(*п*-метибензиламинофенил)антипирилкарбинол (IV).

В 6 *N* HCl красители I—IV взаимодействуют с солями галлия с образованием соединений, экстрагируемых органическими растворителями, причем окраски экстрактов, как правило, сильно отличаются от окрасок кислых водных растворов красителей.

Наибольший интерес в качестве реагента на галлий представляет краситель IV. Краситель III, обеспечивающий при экстракции хлороформом несколько большую чувствительность на галлий, менее избирателен. Подобную, но менее чувствительную реакцию дают Al, Zn, Pb и другие металлы, которые не мешают определению галлия с реагентом IV.

Соединение галлия с красителем II, в отличие от аналогичных соединений с другими красителями, не экстрагируется толуолом или бензолом, но экстрагируется хлороформом.

Взаимодействие ионов галлия с красителем IV. Этот краситель, окрашенный в растворах 6 *N* HCl в малиново-красный цвет, в присутствии ионов $GaCl_4^-$ дает осадок сине-фиолетового цвета, хорошо экстрагируемый толуолом (бензолом); экстракт приобретает при этом интенсивную сине-фиолетовую окраску. Сам краситель в данных условиях толуолом практически не экстрагируется.

Полнота извлечения комплексного соединения галлия с красителем IV толуолом сильно зависит от избытка реагента и от кислотности среды. Максимальная окраска толуольного экстракта наблюдается при экстракции из растворов HCl и 50-кратном молярном избытке реагента. При однократной экстракции равным объемом толуола галлий извлекается на 90% (коэффициент распределения равен 9). Замена толуола смесью толуола и бутилацетата (4 : 1) или толуола и эфира (3 : 1) не улучшает экстракцию. Для полного извлечения галлия толуолом в виде окрашенного соединения с красителем IV необходима двукратная экстракция. Однако для спектрофотометрического определения можно проводить однократную экстракцию, если строго выдерживать объемы органической и водной фаз, время экстракции и строить калибровочную кривую в аналогичных условиях.

Состав комплекса $RGaCl_4$, установленный методом изомолярных серий, соответствует соотношению компонентов 1 : 1. Максимум светопоглощения экстракта $\lambda = 585$ *нм*, закон Бера соблюдается в интервале концентраций 0,5—5,0 *мкг* Ga/*мл* толуола; $\varepsilon = 1{,}67 \cdot 10^4$ (открываемый минимум 0,2 *мкг* Ga/*мл* толуола). Al, In, Ti, Cu, Pb, Co, Ni, V, As не образуют в данных условиях окрашенных и экстрагируемых толуолом соединений с красителем IV. Крупные анионы $CdCl_4^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, $BiCl_4^-$, дают с красителем сине-фиолетовые осадки, которые не растворяются в толуоле. Tl (III), Sb (V), Fe (III), Sn (II) в форме комплексных хлоридов реагируют с красителем IV аналогично галлию, однако первые три после восстановления $TiCl_3$ до низших степеней валентности не реагируют с ним и не мешают определению галлия. Очень большого избытка $TiCl_3$ следует избегать, так как это приводит к снижению оптической плотности толуольных экстрактов соединения галлия с красителем IV.

Ксантоновые красители (родамины). Наиболее широко используются родамин B (C) (диэтилметааминофенолфталеин), применяемый также в качестве чувствительного реагента для открытия галлия [1185]. Хлоргаллат родамина B — $RHGaCl_4$, где R — родамин B [735, 913] — в 6 *N* HCl экстрагируется бензолом [190, 296, 996, 1053, 1186, 1200, 1213]. Сам родамин в бензоле нерастворим.

Интенсивная красно-фиолетовая окраска экстракта и его оранжево-желтая флуоресценция обеспечивают чувствительный

способ определения малых количеств галлия. В этих условиях аналогично реагируют Sb (V), Au (III), Tl (III) и Fe (III). Вольфрам (VI) образует вольфрамат родамина В, не растворимый в бензоле. Al, Zn, Cu, Ta и In не дают окраски при экстракции бензолом [301]. Окислители, в том числе нитраты, должны отсутствовать в растворе. Хотя сурьма и другие перечисленные металлы не реагируют с родамином В, если они восстановлены до более низких степеней валентности [Sb(III), Au(0), Tl(I), Fe(II)], все же лучше отделять галлий от этих и большинства других элементов экстракцией эфиром до проведения реакции с родамином В. Хлоргаллат родамина В лучше растворим в воде, чем комплексные хлориды Sb, Au и Tl и поэтому экстрагируется бензолом не так полно, как последние. Степень экстракции зависит от концентрации родамина В и от соотношения водной и бензольной фаз. Когда концентрация соляной кислоты в водном растворе равна 6,0 *М*, а родамина В 0,00076 *М*, коэффициент распределения составляет 0,57 при температуре ~25° С. Вследствие неполной экстракции галлия объемы водной и органической фаз следует поддерживать постоянными.

Флуориметрическое определение (<0,5 *мкг* Ga) более чувствительно, чем абсорбционное (0,5 *мкг* Ga), однако чувствительность последнего вполне достаточна для большинства аналитических целей.

Анализируемый раствор, содержащий 0,5—10 *мкг* Ga в 5—10 *мл* 7 *М* HCl, переносят в делительную воронку и вводят 2 *мл* 20%-ного раствора $TiCl_2$ в соляной кислоте. Если количество Fe (III) превышает 100 *мг*, то количество хлорида титана соответственно увеличивают. Спустя приблизительно 5 мин. встряхивают раствор с 8—10 *мл* изопропилового эфира в течение 20—30 сек. Когда смесь расслоится, водный слой сливают в другую делительную воронку (предварительно сполоснув ее HCl (1 : 1)) и встряхивают его с 5 *мл* эфира. Затем слой кислоты сливают и выбрасывают, а экстракты объединяют, сполоснув воронку 1 *мл* эфира. Отделяют остатки водного раствора и встряхивают объединенный экстракт со смесью 1 *мл* 7 *М* HCl и 0,5 *мл* $TiCl_2$ в течение 10 сек. Сливают возможно тщательнее водный слой и вновь встряхивают эфирный слой с другой порцией раствора $TiCl_2$ в соляной кислоте того же объема. Промывные воды выливают. Добавляют в делительную воронку 1 *мл* 7 *М* HCl, осторожно взбалтывают и отбрасывают водный слой.

Сливают эфирный слой в стакан объемом 50 *мл*, споласкивают делительную воронку 1—2 *мл* эфира, приливают 0,3 *мл* раствора NaCl, прикрывают стакан часовым стеклом и выпаривают эфир (если эфир мутнеет вследствие осаждения веществ под действием $TiCl_2$, эфирный раствор фильтруют через маленькую воронку с небольшим тампоном стеклянной ваты). Охлаждают, растворяют остаток в 5 *мл* 6 *М* HCl и переносят как можно полнее в сухую делительную воронку. Вводят 0,4 *мл* раствора родамина В и 0,1 *мл* раствора солянокислого гидроксиламина и смешивают. Добавляют 10,0 (или 5,0) *мл* бензола и встряхивают 1 мин. Выдерживают в течение нескольких минут, сливают водную фазу и небольшое количество бензольного слоя (для увеличения степени экстракции комплекса бензолом к солянокислому раствору перед экстрагированием можно добавить ацетон) [296, 490]. Фильтруют бензольный экстракт через маленькую воронку с небольшим тампоном стек-

лянной ваты для удаления капелек воды и отбрасывают первую порцию фильтрата.

Оптическую плотность прозрачного раствора измеряют при $\lambda=565$ *нм* (рис. 34). Молярный коэффициент погашения $\varepsilon\simeq 6{,}0\cdot 10^4$, или, по Сенделу, 0,0012 *мкг* Ga/*см*^{2} соответствует $D=0{,}001$ [1186]. Состав комплекса родамин B : Ga = 1 : 1 [913].

Ошибка определения $n\cdot 10^{-7}$ *г* Ga/5 *мл* водной фазы составляет 10%.

Для построения калибровочной кривой используют 0; 2; 4; 7 и 10 *мкг* Ga, доводят объем до 5 *мл* 6 *М* HCl и обрабатывают пробы как указано выше. Холостой опыт необходимо проводить через все стадии анализа.

Этот метод дает возможность определять 0,5 *мкг* Ga в присутствии 100 *мг* Al, 20 *мг* Fe, по 10 *мг* Li, Na, K, Cu, Ba, Zn, Sb, Sn, Pb, P, Cr, F, J, Mg, Ca, Sr, Mn, Co, Ni; по 1 *мг* Cd, Hg, Mo, In, Ge, Ta, Se, Te, Pt и по 0,1 *мг* Ag, Au. Серная кислота определению не мешает.

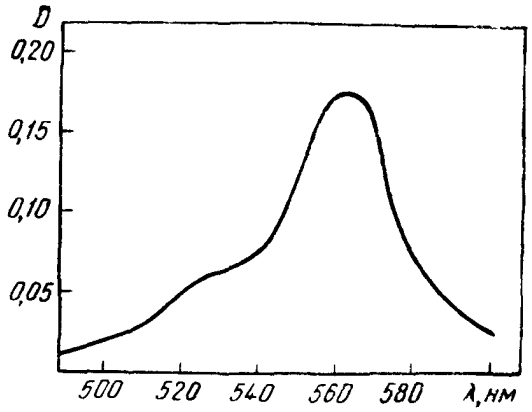


Рис. 34. Спектр светопоглощения бензольного экстракта хлоргаллата родамина B

0,23 *мкг* Ga/*мл*, СФ модель Бекман B, $l=1$ *см*

Салтыкова и Фабрикова [444] усовершенствовали фотометрический родаминовый метод, исключив операцию предварительного отделения галлия от сопутствующих ионов. Авторы установили, что смесь эфира и бензола при объемном отношении 1 : 3 обладает большей способностью экстрагировать галлий из солянокислого раствора, чем отдельно взятые компоненты. Использование этой смеси значительно повышает чувствительность определения, позволяя проводить визуальное колориметрирование различных количеств галлия:

Ga, *мкг*	Точность, *мкг*
0,2—1	0,1
1—2	0,3
2—5	0,5
5—10	1

Относительная ошибка равна в среднем 10—15%.

Количество экстрагированного галлия уменьшается с возрастанием концентрации H_2SO_4, а также в присутствии насыщенных растворов сульфата и хлорида цинка [349]. Экстрагирование смесью бензола и эфира 3 : 1 [346, 377, 489, 531, 844, 1169, 1379, 1435], 5 : 1 [357], 9 : 1 [338, 389] широко применяется для определения галлия в природных и технологических объектах. Недостаток метода — большая летучесть смеси.

В качестве экстрагента предложена также смесь хлорбензола и четыреххлористого углерода (4 : 1) [734, 829]. Чувствитель-

ность метода при этом увеличивается приблизительно в 3 раза, но он менее удобен, поскольку полнота извлечения галлия достигается при перемешивании жидкостей в течение 10 мин.

Экстрагирование окрашенного комплекса эффективно проводится смесью 4 ч. бензола и 1 ч. бутилацетата [533, 536]. При соотношении водной фазы к органической 1 : 1 галлий практически полностью переходит в слой экстрагента в течение 1,5 мин. На фотоколориметре может быть определено от 0,5 до 8 *мкг* Ga/10 *мл* экстрагента с точностью ±5% при использовании зеленого светофильтра и ячейки с $l=1$ *см*.

Описано использование в качестве экстрагента хлоргаллата родамина В смеси 6,5 ч. бензола и 1 ч. метилизобутилкетона [948, 1174, 1175], а также смеси 95 ч. бензола и 5 ч. метилизобутилкетона [913]. Родаминовый метод следует считать одним из лучших. Им широко пользуются для количественного определения галлия в различных материалах [109, 120, 331, 345, 358, 453, 948, 996, 1089, 1403, 1406].

При навеске 0,1—0,2 *г* фотометрическое окончание в ходе анализа минерального сырья целесообразно при содержании >0,001% Ga [338]; при меньших его содержаниях (до 0,00001%) определение следует заканчивать флуоресцентным путем, чувствительность которого на порядок выше фотометрического метода [1185].

В работах Щербова с сотр. [577—581, 583] было показано, что интенсивность флуоресценции экстракта хлоргаллата родамина В значительно возрастает, если вместо ультрафиолетового возбуждения линией ртути с длиной волны 366 *нм* (ртутная лампа СВДШ-250) пользоваться осветителем с лампой накаливания (ПЖ-3) и светофильтром, пропускающим непрерывную область спектра, близкую к максимуму поглощения этого комплекса, равному 550 *нм*. Интенсивность флуоресценции в этом случае измеряют с применением второго, скрещенного, светофильтра. Рекомендуют [578, 579, 581, 583] в качестве первичного светофильтра применять раствор нитрата меди в 5%-ной HNO_3, содержащий 100 *г* $Cu(NO_3)_2$ в 100 *мл* раствора, при толщине слоя 2 *см*, или светофильтр СЗС-9 (голубое стекло) толщиной около 4,5 *мм*; в качестве вторичного светофильтра перед фотоумножителем — раствор бихромата натрия в 5%-ной H_2SO_4, содержащей 50 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 100 *мл* раствора, при толщине слоя 1 *см*, или светофильтр ОС-14 (оранжевое стекло) толщиной 3 *мм*.

Наибольшая яркость флуоресценции экстракта галлиевого комплекса наблюдается при его экстракции смесью бензола с диэтиловым эфиром (9 : 1) или смесью бензола с ацетоном в том же отношении [265] из 6 *N* HCl [444, 581]. Замена последней 13,5 *N* H_2SO_4 и 1,0 *N* и выше по хлор-иону [579] или 5 *N* H_2SO_4 и 4 *N* HCl [265] не дает никаких преимуществ.

Кроме галлия в этих же условиях флуоресцирующие соединения образуют даже небольшие количества Au (III), Sb (V), Tl (III); менее интенсивная флуоресценция наблюдается в присутствии Te (II), Ir и Mo (VI) [110, 112, 1185]; комплекс Fe (III) не флуоресцирует, но сильно мешает определению, так как окрашивает экстракт в ярко-красный цвет [577, 583]. Помехи со стороны этих элементов можно устранить путем их восстановления раствором $TiCl_3$ [444, 583, 1185, 1186]. Tl (III) на холоду восстанавливается медленно, поэтому после добавления $TiCl_3$ раствор нагревают до начала кипения [110, 112].

При очень высоком содержании алюминия и цинка (более 10 *мг* в аликвотной части, взятой для флуориметрирования) извлечение галлия в органическую фазу снижается [580].

Большие количества меди сообщают экстракту фиолетово-розовую окраску и снижают яркость флуоресценции комплекса хлоргаллата; также ведет себя и ванадат. Отделение меди производят цементацией на металлическом кадмии. При этом из раствора удаляются также Sn, As, Sb, Pb и другие элементы [112]. Помехи проявляются особенно при недостаточном количестве раствора титана [580]. При анализе обычных видов минерального сырья, в частности бокситов, и при использовании избытка раствора $TiCl_3$ с влиянием посторонних элементов можно не считаться и проводить определение галлия без предварительного его отделения. При точной работе необходимо отделять галлий экстрагированием бутилацетатом [265]. Флуориметрический вариант родаминового метода определения галлия также широко используется при анализе различных материалов [109—111, 312, 389, 578, 582, 621].

Родамин 6Ж [61, 577, 583, 619, 1169]. Реагент менее избирателен по отношению к галлию, чем родамин В, но позволяет определять 0,1—8,0 *мкг*/5 *мл* раствора. При этом для содержаний менее 1 *мкг* шкала может иметь интервалы в 0,2 *мкг*. Таким образом, при условии предварительного отделения галлия от мешающих примесей чувствительность реакции с родамином 6Ж в 5 раз выше, чем с родамином В [573—575].

Измерением интенсивности флуоресценции растворов комплекса галлия с родамином 6Ж можно определять по калибровочной кривой от 0,5 до 10 *мкг* Ga в 5 *мл* бензольного раствора.

Бутилродамин В (бутиловый эфир родамина В) в 6—6,5 *N* HCl дает с галлием соединение, хорошо экстрагирующееся бензолом, толуолом и различными смешанными экстрагентами, причем уже однократная экстракция обеспечивает практически полное извлечение хлоргаллата бутилродамина В [61, 452]. Экстракт окрашивается в розово-фиолетовый цвет. Толуольный раствор хлоргаллата бутилродамина В имеет максимум поглощения при 565 *нм* (рис. 35), при этой длине волны сам реагент практически света не поглощает. Чувствительность определения галлия почти на порядок выше, чем с родамином В; обнаруживаемый минимум 0,005 *мкг* Ga/*мл* раствора. Молярный коэффициент погашения хлоргаллата бутилродамина В равен $9{,}0 \cdot 10^4$, закон Бера соблюдается в интервале концентраций 0,005—2 *мкг* Ga/*мл*. Определению мешают те же катионы, что и при применении родамина В. Влияние их устраняют введением в анализируемый раствор $TiCl_3$ в качестве восстановителя. При высоком содержании мешающих элементов (особенно алюминия) в анализируемых материалах применяют предварительную экстракцию галлия из 6 *N* HCl эфиром, бутил- или амилацетатом.

Были испытаны также производные родамина — аналоги 5-(*п*-диметиламинобензилиден)родамина, в качестве возможных спектрофтометрических реагентов на галлий [1356].

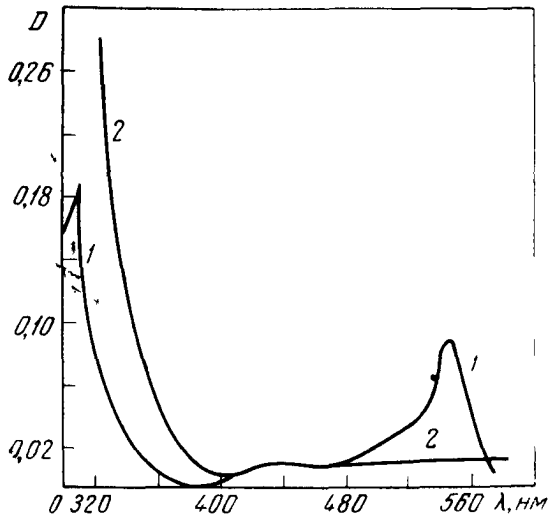


Рис. 35. Спектры светопоглощения толуольных экстрактов хлоргаллата бутилродамина В (*1*) и бутилродамина В (*2*)

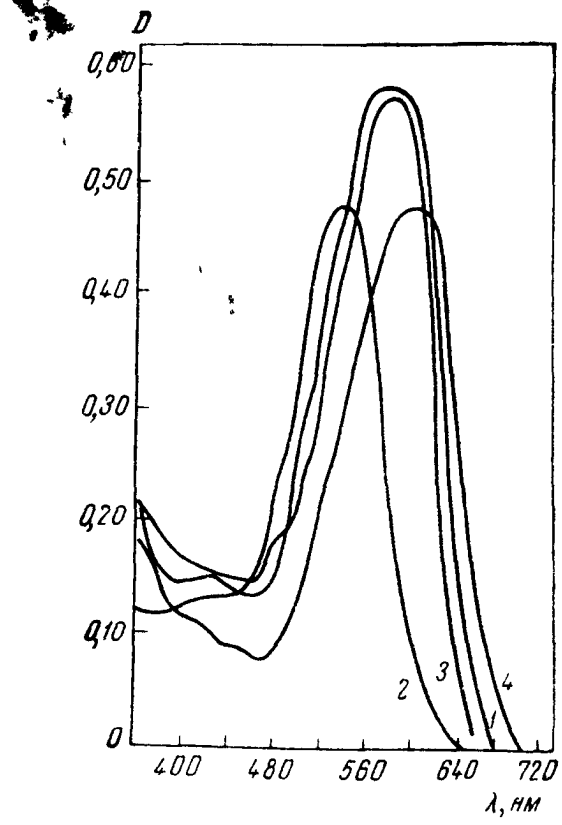


Рис. 36. Спектры светопоглощения раствора галлиона в воде

1 — pH ~ 4,0; *2* — pH ~ 2,5; *3* — pH ~ 11,5; *4* — раствор галлиона + Ga^{3+} при pH ~ 2,2

Тиазиновые красители

В 6 *N* HCl галлий образует с метиленовым синим [72, 294, 518] комплексное соединение $RGaCl_4$, экстрагирующееся смесью бензола и ацетона [518]. As (V) предварительно удаляют выпариванием с HBr, а Fe (III) отделяют при экстракции галлия диэтиловым эфиром из 6 *N* HCl в присутствии $TiCl_3$. Максимум поглощения окрашенного соединения находится при $\lambda = 650$ *нм*. Закон Бера соблюдается в пределах 0—5 *мкг* Ga/*мл*. Определению мешают сильные окислители и восстановители.

Кузнецовой [294] разработана методика извлечения галлия из водно-ацетоновых растворов хлороформом с использованием непосредственно самого экстракта для проведения колориметрической реакции с метиленовым синим. Молярный коэффициент погашения хлороформно-ацетонового экстракта $6{,}8 \cdot 10^4$. Мешающее действие ионов Fe (III), Sb (V), Tl (III), Au (III), Te (IV) устраняют восстановлением их до низших степеней валентности треххлористым титаном в 6—7 *N* HCl.

Определение галлия при помощи азосоединений *. Для фотометрического определения галлия эффективно применение галлиона [38, 243, 569, 571, 577].

На рис. 36 приведены кривые светопоглощения 0,001%-ных водных растворов галлиона [326].

---

* Синтез описан в работах [326. 327].

В присутствии галлия в слабокислой среде розовая окраска раствора реагента изменяется на ярко-голубую. Образующееся соединение имеет состав 1 : 1 [38]. Оптимальным для определения галлия является pH 2,4—3,4. Максимум светопоглощения наблюдается при 600 *нм*. Чувствительность реакции при pH ~3,2 составляет 0,2 *мкг* Ga/5 *мл* раствора. При pH 3,6 и λ=615—620 *нм* величина $\varepsilon = 2{,}49 \cdot 10^4$; $\lg K_{уст} = 5$.

К 2 *мл* раствора, содержащим 0,2; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8 и 12 *мкг* Ga и 2 *мл* воды (контрольный раствор) в пробирках, прибавляют бифталатный буферный раствор с pH~3,2 до объема 4,5 *мл*, а затем по 0,5 *мл* 0,01%-ного водного раствора галлиона. Окраска возникает в первую минуту и полного развития достигает через 10—15 мин. На скорость развития окраски сильно влияет температура. Так, при нагревании до 60—100° С полного развития окраска достигает через 1,5—2 мин После охлаждения растворов цветная шкала устойчива ~40 час. [243].

Между интенсивностью окраски и концентрацией галлия в растворе соблюдается прямо пропорциональная зависимость. При нагревании возможно проводить определение галлия методом колориметрического микротитрования. В описанных условиях галлион реагирует со многими элементами, поэтому галлий определяют лишь после тщательного предварительного отделения его от большинства элементов, например при анализе минерального сырья экстракцией этиловым эфиром, изопропиловым эфиром, изоамиловым спиртом, уксусноэтиловым эфиром в 6 *N* HCl или хроматографическим методом [8]. Определение галлия возможно в присутствии элементов, не образующих окрашенных соединений с галлионом:

Элемент	Ga : M	Элемент	Ga · M
Ge	1:600	Tl	1:1000
Pr, La, Co, Li, Ca	1:200	Re, Pb, Mg	1:100
Mn, Zn	1:400	Be	1:50
Ir, Rh	1:15		

Алюминий и индий образуют окрашенные соединения с галлионом при pH ~3,2. Однако в более кислой среде (pH ~2,4) можно определять галлий в присутствии этих элементов при отношении Ga : Al = 1 : 50 и Ga : In = 1 : 50. Мешают также, образуя окрашенные соединения, Ni, Ti, Bi, Fe и Cu. При содержании железа и меди не более 50 *мкг* железо можно восстановить солянокислым гидроксиламином, а медь — тиосульфатом натрия. Замена бифталатного буфера ацетатным увеличивает число мешающих элементов [577]. Из-за малой селективности реакции метод применяется в основном к чистым солям галлия.

Сульфоназо и его производные. Сульфоназо (сульфон-*бис*- (4-оксифенил) -3-азо-2′-(1′-окси-3′-аминонафталин-3′,6′-дисульфокислота) и его дибром- и диметилпроизводные образуют с галлием в слабокислой среде окрашенные в сине-фиолето-

вый цвет растворимые в воде соединения [569—571]. Реакция идет во времени. Нагревание растворов значительно ускоряет ее. Соединения не образуются в присутствии хлоридов, бромидов, фосфата и пирофосфата натрия, лимонной, винной, щавелевой, салициловой и сульфосалициловой кислот, комплексона III

Растворы соединений галлия сильно поглощают свет в широкой области спектра (рис. 37).

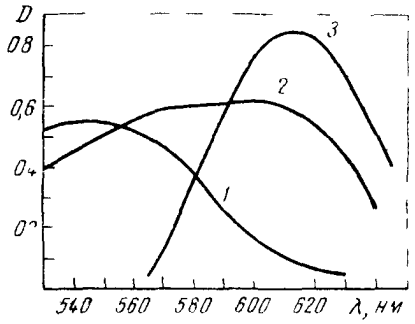
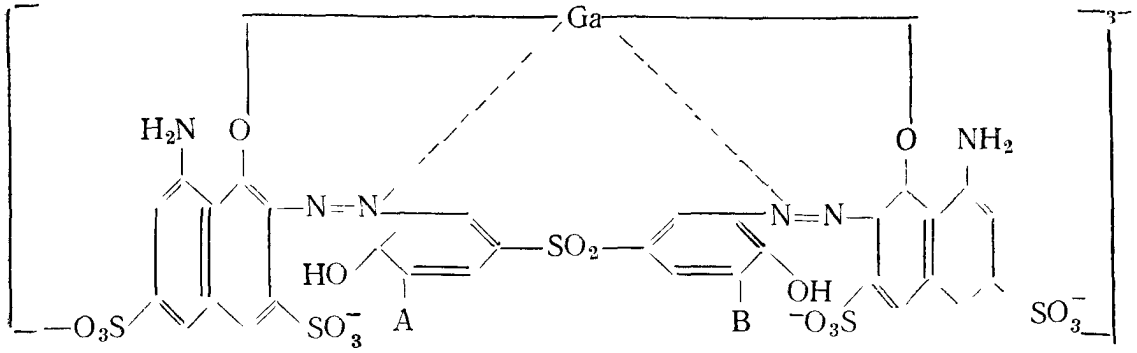


Рис. 37. Спектры светопоглощения кислой (*1*), щелочной (*2*) форм сульфоназо и Ga с сульфоназо (*3*)

С каждым из азосоединений галлий образует только одно соединение с молярным отношением реагирующих компонентов 1 : 1. Образование внутрикомплексных соединений происходит за счет групп OH как солеобразующих и —N=N— как комплексообразующих:



В табл. 20 приведены характеристики соединений галлия с реагентами.

Таблица 20

Характеристики соединений галлия с азосоединениями

Определяемые концентрации 1—30 *мкг* Ga/10 *мл*

Соединение галлия	pH образования комплексов	λ, *нм*	ε 10^{-3}	$\lg K_{уст}$
с сульфоназо	3,6	610—615	33,9±0,8	5,62
с дибромсульфоназо . .	3,6	620	39,1±1,2	5,75
с диметилсульфоназо . .	5,0	615	36,9±0,5	5,75

Хотя наибольшую величину молярного коэффициента погашения имеет соединение галлия с дибромсульфоназо, в качестве аналитического реагента более целесообразно применять сульфоназо, так как он более легко доступен, значительные количества индия не мешают и, кроме того, небольшие колебания pH меньше сказываются на светопоглощении самого реагента. По сравнению с галлионом сульфоназо имеет несомненные преимущества, заключающиеся в более высокой чувствительности и хорошей воспроизводимости результатов определений.

Реагент не является селективным. Мешают Cu, Al, Zn и Fe, поэтому проводят цементацию тяжелых металлов на металлическом кадмии с последующей экстракцией галлия в виде хлорида из 6 *N* HCl. Мешающего влияния элементов, частично переходящих в экстракт вместе с галлием, можно избежать проведением измерений оптической плотности растворов не в области максимума светопоглощения, а при 590—594 *нм*.

Из большого числа предложенных флуорометрических реагентов группы солохромовых красителей [407, 712, 1247] применение нашли солохромовый красный (4-сульфо-β-нафтол-α-азо-1-фенил-3-метил-5-оксипиразол) (I) и солохромовый черный (5-сульфо-2-оксифенил-азо-β-нафтол) (II) [62, 63, 724, 1005]. Оба красителя образуют с галлием комплексы, которые в УФ-свете дают красную флуоресценцию, пригодную для количественного определения микрограммовых количеств галлия.

Комплекс галлия с реагентом I хорошо растворим в воде, метаноле, этаноле, бутаноле и т. п.; нерастворим в хлороформе. Интенсивность флуоресценции зависит от природы растворителя, концентрации галлия, количества красителя, температуры, времени и pH раствора. Интенсивность флуоресценции оптимальна в водном растворе при pH 4,7 и 15° С. Линейная зависимость соблюдается в интервале концентраций 1—4 *мкг* Ga/10 *мл*.

Определению мешают Al, In (образуют флуоресцирующие комплексы), Cu, Co, Ni (собственная окраска ионов), соли Fe(III), Ti(III), хроматы (редокс-действие на краситель), оксикислоты, дикарбоновые кислоты, многоатомные спирты, сахар, фосфаты, фториды (образуют с галлием более прочные комплексы, чем реагент I). Галлий предварительно экстрагируют эфиром из 6 *N* HCl в присутствии $TiCl_3$. Следы железа, частично увлеченные в экстракт, отделяют методом хроматографии на бумаге или ионного обмена. Комплекс галлия с реагентом II в водном растворе практически не флуоресцирует, но в бутаноле, амиловом и гексиловом спиртах уже при дневном свете дает интенсивную кроваво-красную флуоресценцию, которая достигает максимума в растворе амилового спирта. Оптимальное значение pH экстракции 4,7. Интенсивность флуоресценции зависит от тех же факторов, которые указаны для соединения галлия с реагентом I, а также от содержания воды в слое амилового спирта.

Интенсивность флуоресценции измеряют спустя час после экстрагирования 6 *мл* амилового спирта. Линейный характер кривой соблюдается в интервале 3—8 *мкг* Ga/10 *мл* буферного раствора. В этой области концентраций точность определения галлия ±2,5—6,6%. По другой калибровочной кривой можно определять до 1 *мкг* Ga. Интенсивность флуоресценции сильно увеличивается с понижением температуры [71]. Определению мешают те же вещества, что и для соединения галлия с реагентом I, за исключением Fe (III), содержание которого допустимо до 10 *мкг*/10 *мл*.

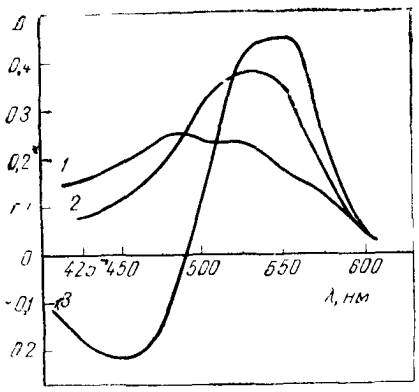


Рис. 38. Спектры светопоглощения

1 — 2 · 10^{-5} *М* раствор сульфонафтолазорезорцина при pH 5,8, по отношению к воде; *2* — то же и раствор 0,4 *мкг* Ga/*мл*; *3* — 1 · 10^{-4} *М* раствор реагента и раствор 1,18 *мкг* Ga/*мл* (pH 5,8) по отношению к раствору реагента

Более чувствительным и специфичным реагентом из рассматриваемой группы реагентов является 1,3-диоксибензол-(4-азо-1′)-2′-нафтол-4′-сульфокислота (4-сульфо- 2-оксинафталин-1-азо-4′-1′,3-диоксибензол, сульфонафтолазорезорцин) [363, 365, 366, 368], который в водно-спиртовом растворе при pH 3 в УФ-свете дает с галлием яркое оранжевое свечение. В 1 *мл* раствора галлия по приводящейся ниже методике можно открыть 0,01 *мкг* Ga по слабому оранжево-красному свечению при сравнении с холостым опытом. Ряд растворов, содержащих от 0 до 0,5 *мкг* Ga, образуют хорошо различимую шкалу стандартов с интенсивностью свечения, пропорционально нарастающей с увеличением количества галлия. Специфичность этой реакции выше, чем с 8-оксихинолином.

Реакции мешают многие элементы, поэтому необходимо отделять их цементацией на металлическом кадмии, а затем экстрагировать галлий эфиром. Влияние железа устраняют добавлением гидроксиламина.

К 1 *мл* слабосолянокислого раствора галлия в колориметрической пробирке приливают по 0,20 *мл* 0,2 *N* HCl, 10%-ного раствора гидроксиламина, спирта и 0,01%-ного спиртового раствора реагента и перемешивают. Через час флуоресценцию раствора сравнивают с флуоресценцией серии стандартов, приготовленных одновременно, наблюдая пробирки сбоку на черном фоне в фильтрованном свете ртутно-кварцевой лампы.

Этот же реагент под названием ДНРАN используется и для спектрофотометрического определения галлия [1391]. При pH 4 реагент дает с галлием комплекс состава Ga_2R_5, розового цвета; $\lambda = 560$ *нм* (рис. 38). Однако измерения проводят при pH 5,8, так

как при этом значении pH растворы подчиняются закону Бера. Для концентраций реагента $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ *M* закон Бера выполняется в области 0,04—0,4 *мкг* Ga/*мл*, а для концентраций реагента $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M* — в области 0,4—2,8 *мкг* Ga/*мл*. Чувствительность реакции 0,0026 *мкг* Ga/*см*^{2} для *D* — 0,001 (по Сенделу). Максимум поглощения достигается через 10 мин. Изменение температуры от 15 до 35° С не оказывает влияния на светопоглощение комплекса. Определению 1 *мкг* Ga/*мл* мешают <1 *мкг*/*мл* Al, Au(III), Be, Co(II), Fe(II), In, Ni(II), OsO_4^{2-}, Th, VO_2^+ и Zr. От мешающих элементов галлий отделяют экстракцией изопропиловым эфиром из 7,5 *N* HCl. Fe(III), Au(III) и Tl(III) восстанавливают предварительно $SnCl_2$.

Солянокислый раствор галлия (1—10 *мкг* Ga) помещают в колбу емкостью 25 *мл*, содержащую 5 *мл* водного $1 \cdot 10^{-3}$ *M* раствора реагента, к которому добавляют ацетатный буфер (pH 5,8). Разбавляют до метки и через 30 мин. измеряют светопоглощение при 560 *нм* по отношению к раствору реагента.

Люмогаллион ИРЕА (2,2′,4′-триокси-5-хлор-1,1′-азобензол-3-сульфокислота) [64, 67, 69, 320, 325, 391, 671] в отношении чувствительности и селективности на галлий превосходит сульфонафтолазорезорцин. Комплекс галлия с люмогаллионом ИРЕА при pH 1,7—4,0 обнаруживает оранжево-красную флуоресценцию

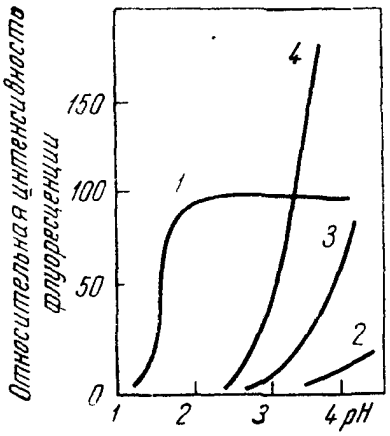


Рис. 39. Зависимость интенсивности флуоресценции внутрикомплексных соединений люмогаллиона ИРЕА от pH раствора

1 — с галлием; *2* — с равным количеством алюминия; *3*, *4* — с 10- и 100-кратным избытком алюминия соответственно

(рис. 39). В отсутствие галлия реагент в том же растворе не флуоресцирует. Образующееся соединение экстрагируется изоамиловым спиртом и, в отличие от известных внутрикомплексных соединений галлия с диоксиазосоединениями (солохромовые красители), обнаруживает в изоамиловом спирте еще более яркую флуоресценцию. При одинаковых объемах водного раствора и изоамилового спирта интенсивность флуоресценции извлеченного комплекса в 3,5 раза выше, чем в водном растворе, независимо от pH * (рис. 40).

* Комплекс галлия с 2,2′,4′-триокси-5-нитро-1,1′-азобензол-3-сульфокислотой обнаруживает несколько большую интенсивность флуоресценции при извлечении изоамиловым спиртом, но он не люминесцирует в водной среде [325].

Зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией до 0,5 *мкг* Ga/5 *мл* раствора — линейная при pH 1,7—4,0 как для водного, так и для спиртового растворов, чувствительность реакции в водном растворе 0,01 *мкг* Ga/5 *мл* раствора, а после экстракции комплекса равным объемом изоамилового спирта — 0,005 *мкг* Ga/5 *мл*. При соотношении объемов водного раствора и изоамилового спирта, равном 10 : 1, можно определять

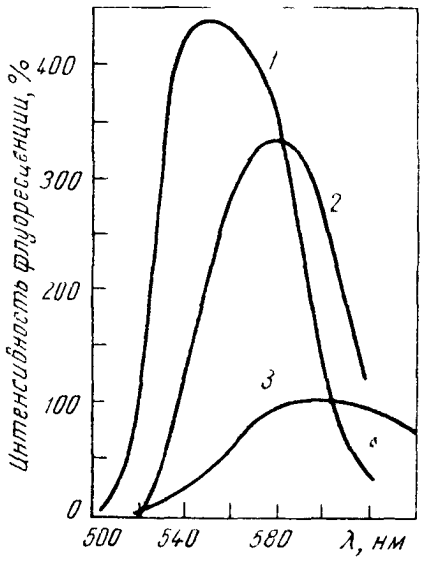


Рис. 40. Спектры флуоресценции соединений галлия в изоамиловом спирте

1 — с 2,2′,4′-трнокси 5 нитро-1,1′-азобензол 3 сульфокислотой, *2* — с люмогаллионом; *3* — спектр водного раствора соединения галлия с люмогаллионом
На оси ординат — интенсивность флуоресценции по сравнению с флуоресценцией люмогаллиона при 600 *нм*, принятой за 100%

0,0005 *мкг* Ga/5 *мл* водного раствора, что соответствует предельному разбавлению $1 : 10^{10}$. При замораживании растворов интенсивность флуоресценции галлия с люмогаллионом ИРЕА возрастает в 10 раз [66, 70, 71]. Время развития максимальной интенсивности флуоресценции при содержании $\leqslant$0,05 *мкг* Ga/5 *мл* — 50 — 60 мин., при содержании 0,05—0,5 *мкг* Ga/5 *мл* — 25—30 мин. Оптимальное количество реагента — 0,2 *мл* 0,01%-ного раствора в ацетоне на 5 *мл* анализируемого раствора.

При pH 2,0—3,0 1000-кратный избыток многих ионов не гасит флуоресценцию комплекса галлия с реагентом (0,05 *мкг* Ga/5 *мл*).

Алюминий вызывает флуоресценцию раствора в присутствии люмогаллиона ИРЕА, однако значительно менее интенсивную, чем галлий. Определение галлия в присутствии алюминия возможно в определенном интервале pH:

Ga Al	pH
1:1	1,7—3,5
1:10	1,7—2,7
1:100	1,7—2,2

Люмогаллион может быть использован также и для спектрофотометрического определения галлия [443]. Максимальная разница оптических плотностей реагента и комплекса наблюдается при $\lambda = 490$ *нм* и pH 1—3 (рис. 41). Молярный коэффициент пога-

шения для реагента при $\lambda = 490$ *нм* равен $2{,}82 \cdot 10^3$; для комплексного соединения реагента с галлием при той же длине волны $\varepsilon_{MR} = 2{,}08 \cdot 10^4$; $\varepsilon_{MR}/\varepsilon_{HR} = 7{,}34$.

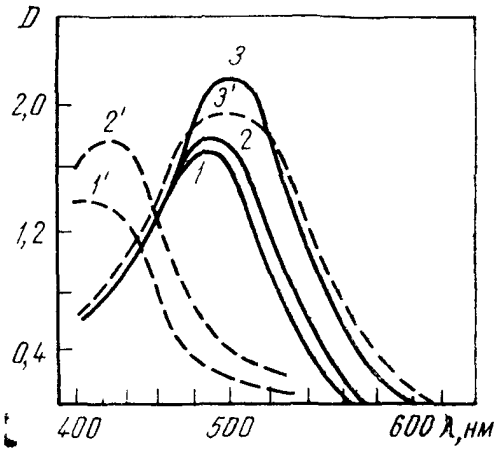


Рис 41. Спектры светопоглощения люмогаллиона и комплекса его с галлием при различных значениях pH:

1 и *1'* — pH 1 — 3, —— комплекс, — — — люмогаллион, *2* и *2'* — pH 6,0, *3* и *3'* — pH 12,6

1-(2-Пиридилазо-2-нафтол) (ПАН) образует с галлием в водной среде внутрикомплексное соединение красного цвета, растворимое в хлороформе и изоамиловом спирте [715, 758, 1320, 1372]. При этом наблюдается характерное усиление окраски. Состав комплекса в водной среде $Ga_2(ПАН)_3$, а в воде, насыщенной определенными органическими растворителями, в частности изопропиловым эфиром,— $Ga(ПАН)_5$ [715].

Оптимальная величина pH 3,5—5 (ацетатный буфер); максимум светопоглощения органического экстракта $\lambda = 550$—560 *нм* (рис. 42); $\varepsilon = 2{,}15 \cdot 10^4$ при $\lambda = 560$ *нм* [1320]; $\varepsilon = 2{,}49 \cdot 10^4$ при $\lambda = 545$ *нм* [715].

Закон Бера соблюдается в пределах концентраций галлия 1—15 *мкг*/5 *мл* раствора [1372].

К 1 *мл* слабосолянокислого раствора соли галлия прибавляют ацетатный буфер, переносят раствор в делительную воронку, разбавляют 10 *мл* воды и добавляют 1 *мл* 1%-ного спиртового раствора реагента и 5 *мл* хлороформа Встряхивают 2 мин. и измеряют светопоглощение экстракта.

От большинства мешающих элементов, дающих окраску с реагентом, галлий отделяют экстракцией изопропиловым эфиром из солянокислого раствора. Железо восстанавливают с помощью $TiCl_3$. Алюминий не отделяется при экстракции, но он не образует окрашенного комплекса с ПАН и поэтому не мешает определению. Метод пригоден для определения 5—10 *мкг* Ga в присутствии 100 *мг* Al, 20 *мг* Fe, 5 *мг* Ti, 2 *мг* Cu, 2 *мг* Sn, 0,5 *мг* As и 0,5 *мг* Sb

4-(2-Пиридилазо)резорцин [α-2,4-диоксифенилазо)-пиридин] (ПАР) реагирует с галлием с образованием комплексных соединений (табл. 21), пригодных для чувствительного спектрофотометрического определения ($\leqslant 0{,}1$ *мкг* Ga/*мл*) [212, 524, 769, 772, 866, 868, 894].

Наиболее целесообразно работать в области pH 3,5—5,0; растворы с концентрацией 0,1—1,4 *мкг* Ga/*мл* подчиняются закону Бера.

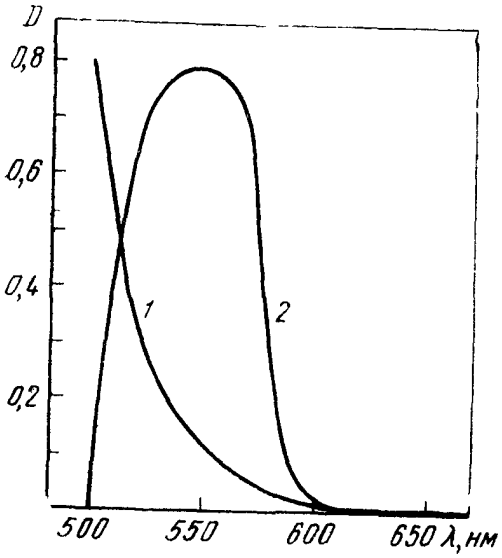


Рис. 42. Спектры светопоглощения ПАН (*1*) и комплекса с галлием (*2*)

К испытуемому раствору с pH 3—4, находящемуся в мерной колбе емкостью 50 *мл*, добавляют перхлорат натрия до получения ионной силы раствора $\mu=0{,}2$, 10 *мл* 0,5 *М* формиатного буфера с pH 4,0, 0,5 *мл* раствора реагента (400 *мг* мононатриевой соли ПАР в 1 *л* воды) и разбавляют раствор до метки водой. Измеряют оптическую плотность через 10—15 мин. при $\lambda=530$ *нм* (при этой длине волны краситель не поглощает) Спектрофотометрическая чувствительность метода составляет 0,012 *мкг* Ga/*мл* для $D=0{,}01$. Определению мешают ионы, реагирующие с ПАР в слабокислой среде [B (III), Fe (III), Co (II), Ni (II) и т д] поэтому необходимо предварительное экстрагирование галлия эфиром из 5,5—6,5 *N* HCl. Не мешают в большом избытке Cl^-, SO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, Be, Mg, Ba, Sr, Ca, Sb (III) и Sn (IV), Fe (III), даже после восстановления до Fe (II) сильно мешает, так как вызывает коричневое окрашивание раствора. Sn (II) окрашивает раствор в красный цвет, а при больших концентрациях действует как восстановитель и обесцвечивает реагент.

Таблица 21

Комплексы галлия с ПАР

Состав	pH	λ, *нм*	ε	Литература
1:2	3,5—8,5	504	$1{,}02\cdot10^5$	[866, 868]
1:1 ($GaRH^+$)	2,06	490—495	$2{,}12\cdot10^4$	[894]
1:1 и 1:2 (GaR_2^-)	3,01			[894]
GaR_2^-	3,92—6,30	500	$9{,}9\cdot10^4$	[894]

Метод позволяет определять галлий в присутствии оксалат-ионов (до 600-кратного избытка) [524]. На оптическую плотность раствора не оказывает влияния присутствие 73 000-кратных количеств бромид-иона, а также изменение концентраций органических растворителей (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, н. C_4H_9OH, *изо*-C_4H_9OH, *изо*-$C_5H_{11}OH$, ацетон, метилэтилкетон, диоксан) [212].

Возможно фотометрическое определение галлия, основанное на образовании окрашенного соединения сочетанием его оксихинолината с диазотированной сульфаниловой (I) или нафтионовой (II) кислотами [1341, 1343].

Анализируемый солянокислый раствор нагревают на водяной бане, добавляют 1 *мл* 2%-ного раствора оксихинолина и 3 *мл* 10%-ного раствора CH_3COONH_4, нагревают смесь ~1 час при 70—80° С, затем в течение 3—4 мин. ее центрифугируют (3000—4000 *об/мин*). Декантируют жидкость, промывают осадок дважды 2 *мл* горячей воды и растворяют его в 2 *мл* 2 *N* HCl. К полученному раствору в мерной колбе емкостью 100 *мл* прибавляют 2 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, разбавляют водой до 50 *мл*, вводят 1 *мл* раствора I (8,6 *г* I в 1 *л* CH_3COOH) или раствора II (насыщенный этанольный раствор) и 1 *мл* 0,5%-ного раствора $NaNO_2$, тщательно перемешивают. Выдерживают 10 мин, затем добавляют 10 *мл* 2 *N* NaOH, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют желтовато-красный (I) или розовый (II) раствор при λ = =540 или 550 *нм* соответственно.

Точность определения ±1% для количеств Ga≥0,048 *мг* или 0,014 *мг* при использовании реагентов I и II соответственно. Растворы подчиняются закону Бера.

В качестве фотометрических реагентов на галлий предложены соединения, содержащие в своей молекуле тетраазогруппу: $ArN=N-\underset{|}{C}=N-NHAr$ [114, 115, 168, 181] (формазаны). N,N′-Ди-(2-окси-5-сульфофенил)-С-цианформазан (I) хорошо растворим в воде и этаноле, нерастворим в эфире, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде и хлороформе [115, 181].

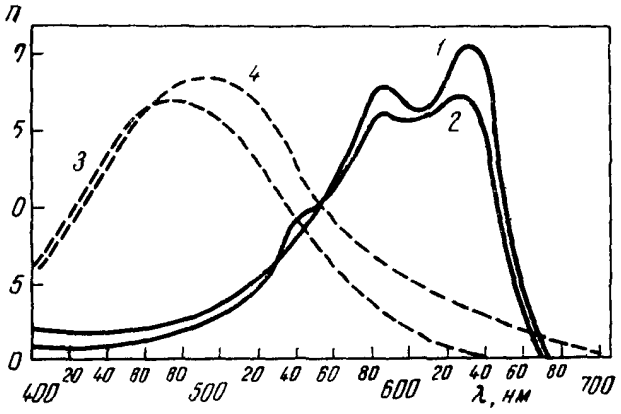


Рис 43 Спектры светопоглощения $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ *М* растворов N,N′-ди-(2-окси-5-сульфофенил) цианформазана и комплекса его с галлием

Комплекс реагента с галлием *1* — pH 3; *2* — pH 6, – – – – – реагент, *3* — pH 3, *4* — pH 6. СФ 2М, *l* = 2 *см*

Кислые растворы реагента оранжевые, щелочные — фиолетовые. С галлием дает два комплексных соединения состава 1 : 1 голубого цвета при pH 3. Скорость развития окраски сильно зависит от температуры. При 85—90° С максимум светопоглощения достигается через 30 мин., при комнатной температуре — только через 20 час. Поэтому перед фотометрированием растворы выдерживают 2 часа при 60° С, а затем охлаждают до комнатной температуры в течение часа. Максимум светопоглощения при pH 3 равен 634 *нм*; при этой длине волны сам формазан (I) почти не поглощает света (рис. 43); $\varepsilon = 2{,}52 \cdot 10^4$, $\lg K_y = 6{,}84$. Водные растворы соединения галлия с формазаном (I) не опалесцируют в УФ-свете и подчиняются закону Бера в пределах концентрации галлия от 0,050 до 2,5 *мкг/мл* (спектрофотометр СФ-2М, $l = 1$ *см*).

Соединение не экстрагируется эфиром, бутиловым и изоамиловым спиртом, этил- и амилацетатом, метилэтилкетоном, CCl_4 и бензолом; хорошо растворимо в воде и спирте. Определению мешают Cu, Ni, Co, Ti, V и Fe, поэтому Ga экстрагируют эфиром из солянокислых растворов. Алюминий и цинк при pH 3 не образуют с формазаном (I) окрашенных соединений и, следовательно, не препятствуют определению галлия. Реагент позволяет определять галлий в алюминии и цинке при отношении Ga : Al = = 1 : 50 000 и Ga : Zn = 1 : 5000.

К солянокислому раствору галлия в градуированном цилиндре для создания необходимой кислотности раствора (pH 3) прибавляют 1 *М* растворы HCl и CH_3COONa с таким расчетом, чтобы общий объем жидкости в цилиндре составлял 15 *мл*. После этого раствор разбавляют до 20 *мл* ацетатно-солянокислым буферным раствором с pH 3, прибавляют 1,5 *мл* 0,5%-ного водного раствора формазана (I) и оставляют при комнатной температуре на ночь. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 634$ *нм* на спектрофотометре СФ-2М или на ФЭК-М с красным светофильтром по отношению к такому же раствору, но без галлия, в кювете с $l = 2$ *см*. Концентрацию галлия находят по калибровочной кривой.

N,N′-Ди-(2-оксифенил)-С-цианформазан (II) также используется для фотометрического определения галлия [114]. Реагент мало растворим в воде и хорошо растворим в спирте, ацетоне, бензоле, эфире, $CHCl_3$, CCl_4, этилацетате и метилэтилкетоне.

Реакция комплексообразования с галлием протекает очень медленно, при нагревании скорость ее заметно повышается. В зависимости от pH раствора реагент образует с галлием два соединения синего цвета, состав которых при pH 3—6 отвечает соотношению 1 : 1. В небольших концентрациях соединения растворяются в воде, из которой при pH 3—7 экстрагируются полярными органическими растворителями и не экстрагируются неполярными.

Область pH существования одного комплексного соединения 2—5, при этом максимум светопоглощения $\lambda = 634$ *нм*, $\varepsilon = 1{,}96 \cdot 10^4$. Область pH существования другого комплексного соединения >5; максимум светопоглощения $\lambda = 630$ *нм*, $\varepsilon = 2{,}55 \cdot 10^4$. Хотя при низких значениях pH чувствительность реакции галлия с формазаном (II) заметно снижается, селективность ее возрастает. При pH 3 определению мешают лишь Cu, Ni, Fe, Co и V.

В растворе с содержанием $\leqslant 0{,}4$ *мкг* Ga/*мл* добавлением соответствующих количеств 1 *М* HCl и 1 *М* CH_3COONa устанавливают pH 3. Доводят объем раствора до 20 *мл* ацетатно-солянокислым буферным раствором с pH 3 и добавляют 1 *мл* 0,0025 *М* спиртового раствора реагента. Растворы нагревают 2 часа при 55—60° С, после чего выдерживают их 1,5—2 часа при комнатной температуре. Охлажденный раствор переносят в маленькую делительную воронку и взбалтывают 1 мин. с 5 *мл* бензола для удаления избытка реагента и возможно присутствующих в растворе меди и никеля. Бензольный слой отбрасывают, а водный используют для фотометрического опреде-

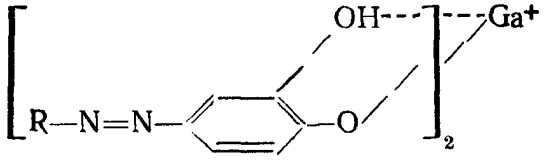
ления галлия. Измерение оптической плотности производят относительно воды на ФЭК-М с красным светофильтром в кювете с $l=2$ *см*. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций 0,06—0,4 *мкг* Ga/*мл*

При определении галлия в описанных условиях допустимо присутствие в 20 *мл* раствора до 0,4 *мг* Zn, Pb, Cr, Cd и Mn, до 3,0 *мг* Al и до 0,04 *мг* Zn, Ge, Cu, Ni

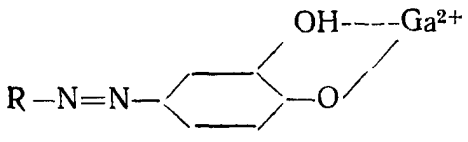
В поисках более избирательных реагентов на галлий были исследованы нерастворимые в воде 1,5-ди-(2-оксиарил)-3-фенилформазаны [168]. Повышение избирательности реакции при некотором снижении ее чувствительности достигается увеличением жесткости структуры молекулы формазана, введением нитрогрупп в N-арильное ядро и применением экстрагента. В присутствии энантовой кислоты при pH 5,1 реагент образует с галлием внутрикомплексное соединение бирюзового цвета (в отсутствие галлия окраска малиновая), экстрагируемое бензолом. Визуальная чувствительность реакции — 2 *мкг* Ga/5 *мл* экстракта; $\varepsilon = 1{,}5 \cdot 10^4$.

Стильбазо (диаммонийная соль стильбен-4,4′-*бис*(азо-1)-3,4-диоксибензол-2,2′-дисульфокислоты) [261, 292, 591—594, 596] при pH 6,1—6,5, образует с галлием красно-фиолетовый лак.

Максимум светопоглощения ($\lambda = 530$ *нм*) наблюдается при соотношении Ga : R = 1 : 2, что соответствует соединению состава



$\lg K_{уст}$ 3,57; $\varepsilon = 4{,}86 \cdot 10^4$. Окраска растворов подчиняется закону Бера при концентрации $\leqslant 7$ *мкг* Ga/3 *мл*. При 100° С красно-фиолетовая окраска раствора галлиевого лака стильбазо переходит в желто-оранжевую (окраска реагента). По охлаждении прежняя окраска раствора восстанавливается через 2—3 мин. Уменьшение pH раствора до 5 приводит к тому, что максимум светопоглощения смещается к соотношению Ga : R = 1 : 1, что соответствует составу комплекса:



Клейнер и Гридчина [261], изучавшие взаимодействие галлия и стильбазо, также указывают на образование двух комплексных соединений. Одно соединение, сине-фиолетового цвета, имеющее состав Ga : R = 1 : 1, образуется при pH 2—3 и имеет мак-

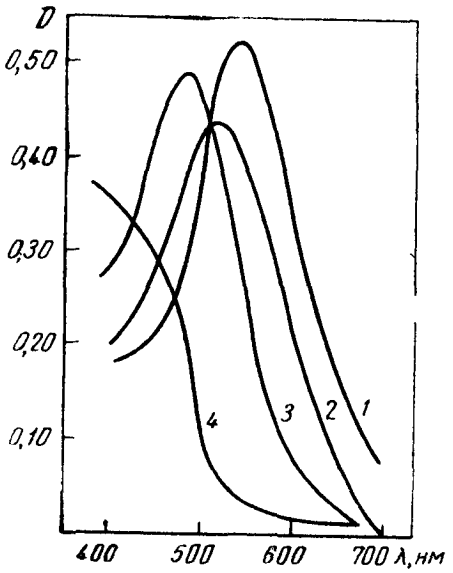


Рис. 44. Спектры светопоглощения комплексных соединений галлия со стильбазо

1— pH 2,1; *2*— pH 3,3; *3*—pH 6,6; *4*— чистый раствор стильбазо (pH 2). $[Ga^{3+}]=2\cdot10^{-3}$ *М* [стильбазо] $=1{,}2\cdot10^{-5}$ *М*; СФ-4, *l* = 10,04 *мм*

симум светопоглощения при $\lambda=550$ *нм*. Максимальное значение оптической плотности достигается через 8—10 мин. и остается постоянным в течение нескольких часов, после чего начинает уменьшаться вследствие осаждения соединения Ga — стильбазо. Второе, красного цвета, состава Ga : R = 1 : 2, образуется при pH 4—6,5 и имеет максимум поглощения при $\lambda=495$ *нм* (рис. 44). Максимальное значение оптической плотности красных растворов достигается сразу после смешивания растворов и остается постоянным в течение суток. При pH 3—4 окраска растворов смешанная; максимум на кривой состав — свойство нечеткий и находится в пределах отношений Ga : R = 1 : 1 и 1 : 1,5. При этой кислотности в растворах, по-видимому, имеется смесь сине-фиолетового и красного соединений.

Растворимость красного соединения меньше растворимости сине-фиолетового. При эквивалентных концентрациях нитрата галлия и стильбазо растворимость при 20° С равна $1{,}29\cdot10^{-5}$ *моль/л* (pH 2,7) для сине-фиолетового соединения и $0{,}40\cdot10^{-5}$ *моль/л* (pH 5,7) для красного соединения. Соответствующие значения ПР составляют $1{,}7\cdot10^{-10}$ и $2{,}6\cdot10^{-16}$.

К 2 *мл* аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH 6,5 прибавляют анализируемый раствор соли галлия ($\leqslant$7 *мкг* Ga), 0,5 *мл* 0,01%-ного водного раствора реагента, разбавляют до 3 *мл*, выдерживают 10 мин. и фотометрируют при $\lambda=530$ *нм* в кюветах с *l* = 0,5 *см*, используя в качестве раствора сравнения воду. Определению 2—5 *мкг* Ga не мешают по 200—300 *мкг* Al, Zn, Cd, Fe; более 500 *мкг* Fe (II) в объеме 3—5 *мл* подавляют реакцию галлия с реагентом. Поэтому необходимо отделять галлий экстракцией эфиром из 6 *N* HCl.

Арсеназо (неоторон; уранон; 2-*о*-арсонофенилазохромотроповая кислота; бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, двунатриевая соль) дает с галлием при pH 4,5—6,0 пурпурно-красный комплекс (1 : 1), пригодный для спектрофотометрического определения галлия [227, 256, 311]; $\lambda=570$ *нм* [227], молярный коэффициент погашения, вычисленный для $\lambda=600$ *нм*, равен $3{,}5\cdot10^3$ [311]. По данным Ахмедли [38], оптимальная величина pH образования комплек-

са 3,8, $\lambda=520$ *нм*, $\varepsilon=4\cdot10^3$; для свободного реагента $\lambda=500$ *нм*: $\varepsilon=3{,}75\cdot10^2$.

Комплекс галлия с арсеназо является анионом, что подтверждается адсорбцией его на аниоците ЭДЭ-10П [311].

К анализируемому раствору (2—10 *мкг* Ga/*мл*) прибавляют 2 *мл* 0,1% ного раствора реагента и 5 *мл* буферного раствора с pH 3,5, разбавляют водой до 25 *мл*, выдерживают 5 мин. и спектрофотометрируют при $\lambda=570$ *нм*, используя в качестве раствора сравнения раствор холостого опыта.

Описан метод [830] колориметрического микроопределения галлия в присутствии других ионов, основанный на реакции между комплексоном III и комплексом галлия с эриохром сине-черным R. Галлий реагирует с красителем при pH 3,3 (хлоруксуснокислый буфер), образуя комплекс состава 1 : 1; $\lambda=568$ *нм* (рис. 45), $\varepsilon=3{,}0\cdot10^4$. Для свободного красителя при этих параметрах $\varepsilon=9{,}6\cdot10^3$. Растворы комплексного соединения подчиняются закону Бера до $2\cdot10^{-4}$ *М* (14 *мкг* Ga/*мл*). Чувствительность метода, соответствующая 0,001 абсорбционных единиц, составляет 0,0057 *мкг* Ga/*см*^{2}.

Диокси-3,4-фенил-4′-азобензол (ДФАБ) при pH 4—6 дает с галлием красно-фиолетовый комплекс состава 1 : 3, пригодный для фотометрического определения галлия [477]. Максимумы светопоглощения реагента и его комплекса с галлием находятся при 380 и 530 *нм* соответственно (рис. 46). Молярный коэффицент погашения при 530 *нм* равен $7{,}1\cdot10^3$. Закон Бера соблюдается при концентрации 0,2—20 *мкг* Ga/*мл*.

В колбы емкостью 25 *мл* вводят раствор галлия (0,2—20 *мкг* Ga/*мл*), 1,5 *мл* 0,1%-ного спиртового раствора ДФАБ, 2 *мл* спирта, 1 *мл* 0,5%-ного раствора желатина, разбавляют водой до метки и фотометрируют на ФЭК-56 со светофильтром № 6 в кюветах с $l=5$ *см*. Окраска развивается мгновенно и устойчива в течение нескольких часов. Определению мешают большие количества Tl, In, Mn, Zn, Sn, Al, V, Cu и Fe, от которых галлий предварительно отделяют экстракцией хлороформом из 6 *N* HCl, содержащего концентрированную H_3PO_4.

При взаимодействии спиртовых растворов хлорида галлия и дифенилкарбазона образуется соединение темно-малинового цвета, пригодное для колориметрического определения галлия в чистых солях [36, 37, 38, 47]. Максимальное развитие окраски в случае солянокислого и ацетатно-аммиачного буфера наблюдается при pH 4—5,6. Состав комплексного соединения при равновесных условиях при pH 4—5,6 соответствует отношению Ga : R = 1 : 2. При pH 4,5 сразу после смешивания растворов состав комплекса 2 : 3, а при pH 5,6—1 : 1. Степень диссоциации комплексного соединения в спиртовой среде в присутствии избытка реагента 0,83%; $\lg K_{уст}=7{,}16$. Большинство органических растворителей экстрагирует комплекс. Максимум

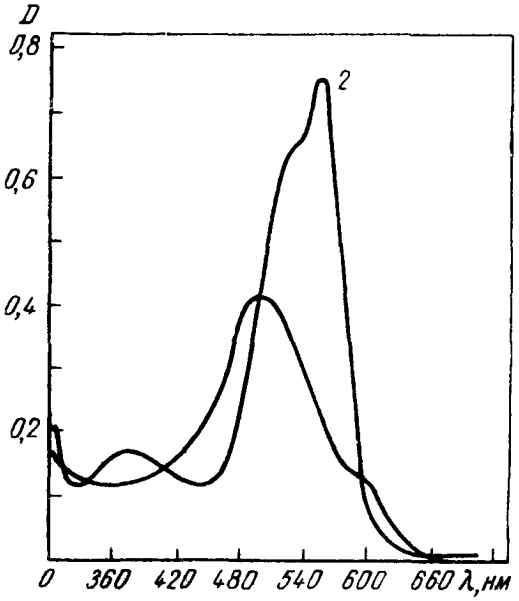


Рис. 45. Спектры светопоглощения эрио R (*1*) и комплекса его с галлием (*2*) при pH 4

светопоглощения $\lambda=540$ *нм* (рис. 47) $\varepsilon=5{,}8\cdot10^4$. Сам реагент имеет два максимума — при 230 и 275 *нм*.

Определение галлия при помощи продуктов конденсации салицилового и резорцилового альдегидов с производными гидразина и ароматическими аминами. При pH 4,5—5,5 галлий можно определить по интенсивности зелено-желтой флуоресценции продукта взаимодействия его с салицилиден-*о*-аминофенолом (салицилаль- *о* -аминофенол) [739, 1203] (рис. 48). Чувствительность реакции — 0,15 *мкг* Ga/*мл*. Фториды, тартраты, цитраты, оксалаты, ЭДТА, СДТА и НТА подавляют флуоресценцию. Мешают определению большие количества индия и таллия, а также окрашенные ионы. Алюминий не мешает до соотношения Al : Ga = 10 : 1. В случае бо́льших количеств алюминия следует добавлять раствор $NaBF_4$ или NaF.

При взаимодействии галлия с салицилальсемикарбазидом (семикарбазон салицилового альдегида) [271, 272] (pH 1—5,5) возникает сине-голубая флуоресценция, достигающая максимальной интенсивности при pH 3,5—4. Возникновение и исчезновение ее связано с переходом средней соли в соответствующую гидроокись (начало этого процесса обусловливает возникновение флуоресценции, а окончание — ее исчезновение). Открываемый минимум при pH 3,5—0,2 *мкг* Ga/5 *мл*; предельное разбавление $1:(2{,}5\cdot10^7)$.

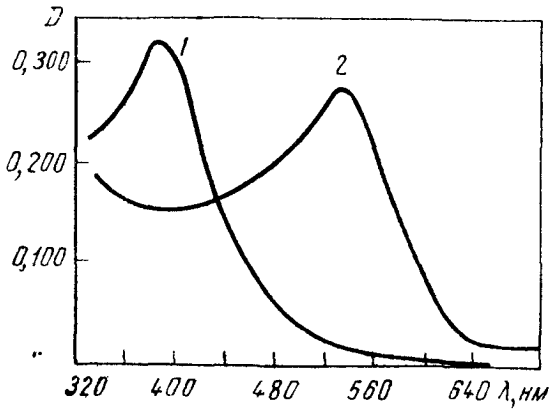


Рис. 46. Спектры светопоглощения ДФАБ (*1*) и комплекса его с галлием (*2*)

Максимальная интенсивность флуоресценции сохраняется в течение 1,5 часа при избытке соли и в течение 48 час. при избытке реагента [в первом случае превалирует соединение состава 1 : 1 (I), во втором — 2 : 1 (II)]. Определению 13—14 *мкг* Ga не мешают при pH 3,5 In, Tl (III), Sn (IV) (1 : 100), Ni (II), Rh (III), Ce (III) (1 : 50), Sb (III), HfO^{2+}

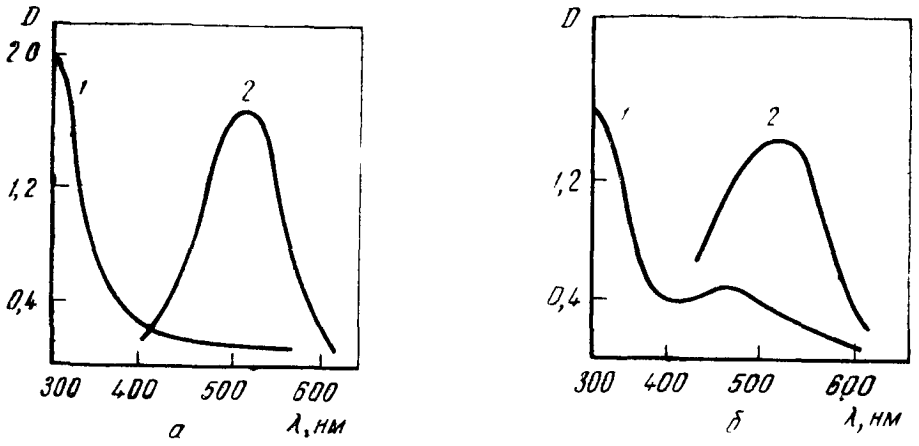


Рис. 47. Спектры светопоглощения дифенилкарбазона (*1*) и комплекса его с галлием (*2*) в спиртовой среде (*а*) и в бензоле (*б*)

(1 : 25), UO_2^{2+}, Cr(III) (1 : 10) и другие катионы. Уменьшением pH раствора до 2,5 можно значительно снизить мешающее влияние Sc, Al, Y и Zn. Однако чувствительность определения галлия при этом в 5 раз меньше, чем при pH 3,5.

В качестве флуорометрических реагентов на галлий предложены формилгидразон салицилового альдегида (I), формилгидразон резорцилового альдегида (II), ацетилгидразон салицилового альдегида (III) и ацетилгидразон *о*-ацетилфенола (IV) [900, 901]. Наибольшая флуоресценция комплекса галлия наблюдается

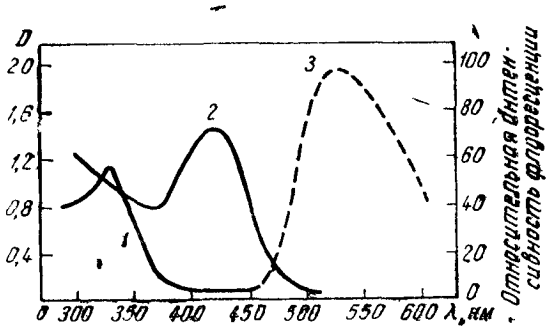


Рис. 48. Спектры светопоглощения (*1* и *2*) и флуоресценции (*3*) комплексного соединения галлия с салицилаль-*о*-аминофенолом

1 — салицилаль-*о* аминофенол, *2*— соединение реагента с галлием; *3*— то же

с реагентами II и III. Интенсивность флуоресценции зависит от природы органического растворителя и от величины pH экстрагируемого водного раствора. Флуоресцирующий комплекс галлия экстрагируют изоамиловым спиртом из водного кислого раствора, насыщенного перхлоратом натрия.

Для построения калибровочной кривой к 0,2 *мл* раствора, содержащего перхлорат галлия (pH 1 в случае реагента II или 0,3 для реагента III), прибавляют 0,5—1 *г* $NaClO_4$, 1 *мл* 10^{-3} *М* раствора реагента в изоамиловом спирте, энергично встряхивают в течение 30 сек., охлаждают до 10° С, вновь встряхивают и измеряют интенсивность синей флуоресценции спиртового слоя. Калибровочная кривая для комплекса галлия с реагентом III

(состав 1 : 2) линейна вплоть до 7 *мкг*. Определяемый предел 0,07 *мкг* Ga. Воспроизводимость определения в интервале 1—3 *мкг* Ga составляет ~2—5 отн. %.

Флуоресценция комплекса галлия с реагентом III практически не изменяется в присутствии 200-кратных количеств Li, Na, Ag, Tl (I), Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Mn, Pb, Hg (II), As (III), As (V), La, Ce (III), Cr (III). Не мешают определению небольшие количества Sn, Sb, Co и Ni. Сильно гасят флуоресценцию Fe (III), Ti (IV), Zr, Th, U (VI), Bi, Cu (II) и NaF. Мешающее действие Cu (II) и Fe (III) устраняют добавлением $Na_2S_2O_3$ к водному раствору перед экстрагированием. Sc, Al, Y, In, Zn увеличивают интенсивность флуоресценции.

Аддитивность флуоресценции комплексных соединений позволяет определять галлий в присутствии Al, Zn или Y.

Определение галлия при помощи триоксифлуоронов. В качестве фотометрических реагентов для галлия предложено 20 производных 2,3,7-триокси-6-флуорона, замещенных у углерода C_9 алифатическим или ароматическим радикалом [38, 362]. Наиболее эффективно применение трихлорметилфлуорона (I) и салицилфлуорона (2-оксифенилфулорон) (II). Галлий дает с триоксифлуоронами окрашенные в разные оттенки красного цвета два вида комплексных соединений — состава 1 : 1 при pH 3—5 и 1 : 2 при pH >7 (табл. 22).

Таблица 22

Молярные коэффициенты погашения растворов реагентов I и II и комплексов галлия с ними

Объект	pH	λ, *нм*	ε 10^{-4}
Раствор реагента I		485	0,37
Раствор реагента II		485	0,08
Комплекс с реагентом			
Реагент I в 20%-ном этаноле . . .	5—6	530	6,5
Комплекс с реагентом II			
Реагент II в 0,4%-ном этаноле . .	4,5—5,5	540	4,4

Окраска растворов триоксифлуоронатов галлия при оптимальном значении pH и не менее чем двукратном избытке реагентов развивается полностью через 10 мин. и не изменяется в продолжение многих часов. Подчинение закону Бера соблюдается для 0,05—4,2 *мкг* Ga/*мл* при концентрации триоксифлуоронов, равной $3 \cdot 10^{-5}$ *М*.

Прочие реагенты. Краситель капри синий (хлорид 3-диэтиламино-7-диметиламино-2-метилфеназоксония) в сильнокислых средах образует с галлием окрашенный комплекс, экстрагирующийся бензолом [1093]. Если используются 6 *N* солянокис-

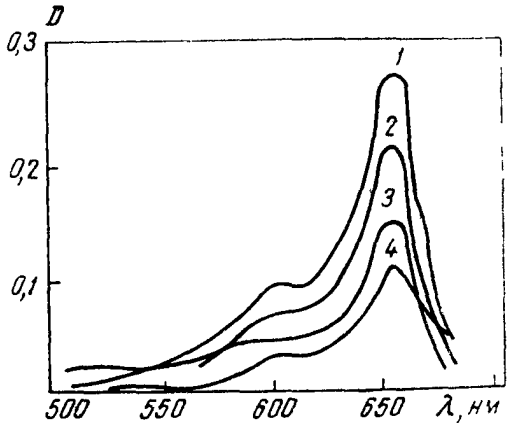


Рис. 49. Спектры светопоглощения капри синего и комплекса его с галлием в бензоле по отношению к реагенту

1 — 6 *N* HCl; *2* — 4 *N* HCl, *3* — 8 *N* HCl, *4* — реагент по отношению к бензолу

лые растворы, то для бензольного экстракта $\lambda=655$ *нм*, $\varepsilon=5{,}6\cdot10^4$, т. е. величина его значительно больше, чем у комплексов галлия с малахитовым зеленым и бриллиантовым зеленым (см. выше). Как более низкая, так и более высокая кислотности имеют меньшую оптическую плотность по сравнению с раствором реагента (рис. 49). Окраска растворов устойчива не менее 2 час. и подчиняется закону Бера для 1—15 *мкг* Ga/25 *мл*. Определению 8,7 *мкг* Ga не мешают по 0,5 *мг* Al, Sb, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, In, Tl, по 1 *мг* SO_4^{2-} и NO_3^-. Сильно мешают Fe (II) и Fe (III).

3 *мл* 2%-ного раствора реагента в 6 *N* HCl добавляют к 6 *N* HCl, содержащей <20 *мкг* Ga; смесь экстрагируют 25 *мл* бензола и центрифугируют в течение 1 мин. Окраску органического слоя измеряют по отношению к раствору реагента при $\lambda=655$ *нм*.

При взаимодействии галлия в 6 *N* HCl с 2,3,5-трифенилтетразолом образуется осадок, хорошо экстрагирующийся рядом органических растворителей с получением бесцветного экстракта [1242, 1243]. Фотометрическое определение галлия можно проводить двумя способами — измерять светопоглощение бесцветного бензольного экстракта при $\lambda=278$ *нм* [1242], либо светопоглощение красного соединения PhN : NC(Ph) : NN(Ph)H, получаемого восстановлением комплексного соединения $GaCl_4^-$ с реагентом ($\lambda=510$ *нм*) [1243].

Количества галлия <0,2 *мг*/10 *мл* могут быть определены нефелометрически по реакции с пирролидиндитиокарбаминатом [99, 837].

Для этого к свободному, по возможности, от кислот раствору хлорида галлия добавляют винную кислоту (для предотвращения гидролиза галлия), раствор гуммиарабика (для повышения стабильности коллоидного раствора), ацетатный буферный раствор (pH 3—4), раствор реагента и воду. Затем в течение не более 30 мин. после прибавления реагента производят измерение на колориметре с применением синего светофильтра. Для чистых растворов, содержащих от 10 до 132 *мкг* галлия, получаются удовлетворительные результаты. Алюминий не мешает до концентрации его 30 *мг*/10 *мл*. Большие количества алюминия и нейтральных солей мешают определению, так как вследствие солевого эффекта увеличивается растворимость частиц, либо происходит изменение их величины. В этом случае необходимо предварительно отделять галлий соосаждением с $Al(OH)_3$, либо экстракцией эфиром. Определению мешает также лимонная кислота.

Для спектрофотометрического определения галлия предложен реагент 3″-сульфо-2″,6″-дихлор-3,3′-диметил-4-оксифуксон-5,5′-дикарбоновая кислота (CAS) [770]. При pH 3,0—5,0 образуется устойчивое внутрикомплексное красное соединение состава 1 : 1 ($\lg K_{уст}=4{,}5$ при 25° С). Окраска достигает максимальной интенсивности через 5 мин. и устойчива в интервале температур 5—90° С ($\lambda=550$ *нм*; для свободного реагента $\lambda=490$ *нм*, $\varepsilon=1{,}0\cdot10^4$). Подчинение закону Бера соблюдается в интервале концентраций 0,14—5,6 *мкг* Ga/*мл*. Чувствительность 0,035 *мкг* Ga/*см*^{2} (по Сенделу).

В присутствии алюминия галлий можно определять при pH 4,2 фотометрически с магнезоном [38] в виде красного комплекса состава 1 : 2 ($\lambda=530$ *нм*, $\varepsilon=1{,}25\cdot10^4$; соответствующие величины для свободного реагента $\lambda=500$ *нм* и $\varepsilon=3{,}125\cdot10^3$) (рис. 50).

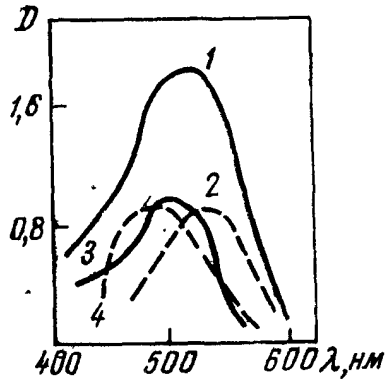


Рис. 50. Спектры светопоглощения магнезона и комплекса его с галлием

1— комплекс в этиловом спирте; *2*— комплекс в воде; *3*— реагент в этиловом спирте, *4* — реагент в воде

В присутствии больших количеств сурьмы и молибдена [Sb(Mo) : Ga = 1000 : 1] галлий может быть определен в виде тетрахлоргаллата астразон синего В [764]. После выделения тяжелых металлов цементацией на кадмии галлий экстрагируют из 6 *N* HCl раствором реагента в смеси хлорбензола и четыреххлористого углерода (4 : 1); $\lambda=620$ *нм*.

С эриохром черным Т галлий образует при pH 3,3 фиолетовый комплекс состава 1 : 3, пригодный для его фотометрического определения [38] ($\lambda=540$ *нм*; $\varepsilon=2{,}0\cdot10^4$; для реагента $\varepsilon=2\cdot10^3$ при $\lambda=520$ *нм*).

Гематоксилин при pH 4,3 образует с галлием соединение фиолетового цвета состава 1 : 2 ($\lambda=560$ *нм*; $\varepsilon=1{,}3\cdot10^4$; для реагента $\varepsilon=1\cdot10^3$ при $\lambda=420$ *нм*) [37, 38, 712].

В качестве возможных спектрофотометрических реагентов на галлий могут быть использованы глицинтимоловый синий (состав комплекса 1 : 1, $\lg K_{уст}=10{,}4061$, $\lambda=580$ *нм* при pH 3,45) [515б] и антранил-N,N-диуксусная кислота (состав комплекса 1 : 1, $\lg K_{уст}=7{,}1425$, $\lambda=278$ *нм* при pH 4,4; подчинение закону Бера до концентрации 55 *мкг* Ga/*мл*) [764а].

Для флуориметрического определения галлия используют также титановый желтый [1432], хром синий (понтахром синий) [37, 712, 1006, 1247, 1426, 1430], *о,о'*-диоксиазобензол ($\lambda=580$ *нм* при pH 6,2; состав комплекса 2 : 1) [1291], эриохром красный В [1171, 1431], пурпурин [712], родамин 3В [59], акридин красный, флавеозин и тиопиромин [619]. Три последних реагента образуют с галлием комплексы, экстрагирующиеся бензолом из 6 *N* HCl.

Сравнительное изучение некоторых реагентов [37, 38, 47, 576, 577] показало, что в случае хинализарина и фенилфлуорона выбор растворителя не имеет значения, для эриохром черного Т и ксиленолового оранжевого — растворитель влияет лишь в незначительной степени. В случае стильбазо реакцию проводят в водной среде, а дифенилкарбазона, магнезона, морина — в этаноле. Как правило, в неводных растворителях прочность многих комплексов, и в частности соединения галлия с дифенилкарбазоном, увеличивается во много раз.

Со многими реагентами галлий взаимодействует в простых стехиометрических отношениях, а кривые светопоглощения характеризуются четкими максимумами. При комплексообразовании галлия максимумы светопоглощения сдвигаются в сторону более длинных волн.

Судя по величинам $\varepsilon_{MR}/\varepsilon_{HR}$, характеризующим чувствительность реагента, наиболее пригодны для определения галлия дифенилкарбазон, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый и метилтимоловый синий. Мало пригодны в этом отношении магнезон и эриохром черный Т.

Влияние pH на развитие окраски показало, что по этому признаку наилучшими являются эриохромцианин R, метилтимоловый синий, арсеназо I и морин; наихудшими — кверцетин и галлион.

Большинство реагентов на галлий не селективно. При оптимальной величине pH раствора наряду с галлием реагируют Al, Fe, Cu, V и In. В отдельных случаях исключение составляют Zn, Pb и Tl, так как они чаще реагируют при pH 4. По этому признаку наиболее селективны реагенты пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий и арсеназо I. Снижая pH раствора, можно устранить мешающее действие некоторых из этих элементов. Так, снижая pH до 2, можно определять галлий в присутствии всех указанных элементов с помощью пирокатехинового фиолетового. В среде 0,3 *N* HCl определению галлия мешает лишь алюминий [980, 1235]. С метилтимоловым синим в 0,15 *N* HCl помимо алюминия мешает железо. Галлий в присутствии алюминия можно определять с помощью магнезона (pH 1,3) и галлиона.

Изучение влияния различных маскирующих агентов при pH 3—5 (фторидов, аскорбиновой, янтарной, винной и этилендиаминтетрауксусной кислот, оксалатов, тиосульфатов, сульфосалицила-

тов, тиомочевины) на комплексы Al, Ga, In, Tl, Cu, V, Pb и Fe показало, что можно замаскировать таллий (тиосульфатом и тиомочевиной), медь (тиосульфатом, тиомочевиной и янтарной кислотой), свинец (тиосульфатом, аскорбиновой и янтарной кислотами), железо (аскорбиновой кислотой, тиосульфатом и тиомочевиной). В большинстве случаев тиосульфаты, сульфаты, силикаты, нитраты, сульфиты и бораты не мешают определению галлия; роданиды и хлориды в ряде случаев (метилтимоловый синий, кверцетин, морин) снижают оптическую плотность растворов. Закон Бера в основном соблюдается при содержании 0,2—1,6 *мкг* Ga/*мл*. В большинстве случаев нагревание приводит к увеличению интенсивности окраски.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Вследствие чрезвычайного рассеяния и малого содержания галлия в породах, минералах, почвах и других природных материалах, а также в промежуточных продуктах и отходах производств цветной металлургии и других отраслей промышленности, химические методы определения его обычно сложны, длительны в выполнении и, в ряде случаев, ненадежны. Поэтому методы спектрального анализа, сочетающие в себе высокую чувствительность и достаточно высокую точность, весьма эффективны и широко применяются для диагностики руд, минералов, а также при контроле производства различных металлов, сплавов и солей, содержащих галлий в виде примеси [56, 81, 429].

Спектры атомов галлия легко возбуждаются, поэтому для него характерна высокая спектральная чувствительность. В табл. 23 приведены длины волн, наиболее удобных для

Таблица 23

Интенсивные линии галлия и их основные характеристики

Потенциал ионизации галлия 5,99 *эв*

Длина волны	Потенциал возбуждения, *эв*	Интенсивность линий в условных единицах *	
		в дуге	в искре
2874,24	4,29	10 *r*	15 *r*
2943,64	4,29	10 *r*	20 *r*
2944,17	4,29	10 *r*	15 *r*
4032,98	3,07	1000 *R*	500 *R*
4172,06	3,07	2000 *R*	1000 *R*

* *R* — сильное, *r* — слабое самопоглощение.

спектрального определения линий металла, а также потенциалы возбуждения и интенсивности этих линий.

Линии 4172,06 и 4032,98 Å наиболее чувствительны, однако использовать их не всегда возможно из-за наложения циановых полос, а также линий некоторых других элементов (см. стр. 28) [749, 1074]. В связи с этим при определении галлия часто используют линию 2943,64 Å, чувствительность которой достаточна для многих случаев. Определение галлия может быть проведено в пламени, в дуге и в искре. При спектральном анализе пород и минералов на галлий наиболее распространены методы, использующие в качестве источника возбуждения дугу постоянного или переменного тока.

Определение галлия в дуге. Пробу вещества вносят в углубление одного из угольных электродов и распыляют в дуге, возбуждаемой между угольными электродами высокой чистоты [748].

Для уничтожения избыточного фона и мешающего действия циановых полос можно пользоваться установкой, в которой воздух заменяется другими газами, например смесью аргона и кислорода [823], чистым кислородом (линия 4172 Å) [974, 1423], чистым аргоном [1134, 1319], или чистым гелием [1147]. Такая замена препятствует эффекту самопоглощения и упрощает технику анализа. В результате достигнутого при этом увеличения чувствительности получены надежные данные при определении галлия в глинах и минералах с применением атмосферы воздуха и аргона [823], в силикатных горных породах с применением струи сжатого кислорода [974] или аргона [1319], в карбиде кремния с сжиганием проб в атмосфере аргона [1134], в сплаве In—Ga в атмосфере гелия (линия 4172 Å) [1147]. Повышение чувствительности спектрального анализа может быть достигнуто созданием у пробы искусственной основы.

Так, при определении галлия в рудах в качестве разбавителя используют ZnS (4172 Å) [82], в силикатных породах и минералах — NaCl [76], а в колчедане — CaF_2 [283], который увеличивает скорость испарения определяемых элементов и затрудняет испарение железа.

При использовании дуги постоянного тока для устранения влияния различий в валовом составе проб на результаты анализа (уменьшение эффекта фракционирования) широко применяют разбавление образцов графитовым (угольным) порошком [54, 336, 666, 873, 883, 885, 977, 1013, 1151, 1183, 1184, 1319, 1325, 1418]. Определение галлия проводят по линии 2943, 64 Å.

Для ослабления влияния основы рекомендуется при анализе неорганических материалов (глин, бокситов, кирпичей, цемента, обожженных огнеупоров, силикатных горных пород и т. п.) использовать в качестве плавня буру $Na_2B_4O_7$ [1183]. Образец, внутренний стандарт ($LiBO_2$, содержащий 5,5% Co_3O_4) и $Na_2B_4O_7$ сплавляют в форме шариков, истирают, смешивают с графитом и сжигают в дуге постоянного тока.

Для повышения воспроизводимости и правильности результатов спектрального анализа предложен способ, основанный на введении в пробу двух элементов сравнения, один из которых обладает более высокой, а другой более низкой летучестью, чем определяемый элемент [1422]. При удачном выборе концентраций этих элементов может быть достигнуто одинаковое изменение во времени суммарной интенсивности двух линий сравнения и интенсивности линии определяемого элемента. При определении этим способом галлия в смеси $CaCO_3$ и $MgCO_3$ элементами сравнения служат индий и палладий, вводимые в пробу в равных количествах. Определение проводят по линиям Ga — 2943,6; In — 3256,1 и Pd — 3441,4 Å. Метод целесообразно применять при одновременном определении большого числа примесей.

Метод дуги постоянного тока использован для определения галлия в различных породах и минералах [81, 87, 174, 429, 666, 823, 873, 883, 974, 977, 1113, 1114, 1151, 1183, 1192, 1319, 1418], глинах [907, 1183], в почвах [1013], в бокситах [989, 1183], в рудах и продуктах их обогащения [56, 429, 1113, 1114, 1151, 1418], в отходах цветной металлургии [56], в ZnS [885], в золах и сланцах [1184], в огнеупорах [1183], в водах [1325], в органических соединениях [400], в HF, HNO_3 и HCl [105], в цинк-селенидных электролюминофорах [515], в сплаве In—Ga [1147], в боре (борный ангидрид, борная кислота) [75], графите [850, 929], кремнии [106, 107, 427, 1134] и его соединениях [106, 107, 397, 1134], в германии [108, 336, 336а] и его соединениях [108], в индии [88, 381], цинке [555], олове [557, 559, 560], сурьме [466], бериллии и его окиси [242], селене [506], щелочных металлах [542] и уране [730].

При определении галлия в рудах и концентратах использовано анодное возбуждение [54, 55].

Пробу смешивают с графитовым порошком и испаряют из угольного электрода, глубина канала которого 8 *мм* и ширина 4 *мм*. Измерение проводят по линии 2943,6 Å, применяя в качестве элемента сравнения висмут; чувствительность метода $3 \cdot 10^{-4}\%$.

Анодное возбуждение при малой силе тока применяют для определения галлия в породах, минералах, глинах [600, 601—603, 605], а также в металлическом бериллии и его соединениях [1073].

При определении галлия в породах и минералах можно работать методом так называемого катодного слоя [76, 77, 848, 1086, 1143, 1144]. Метод основан на усилении интенсивности линий определяемых элементов с относительно небольшим потенциалом ионизации у катода в дуговом разряде за счет миграции ионов к катоду, при условии введения в дугу небольшого количества вещества. По сравнению с анодным возбуждением метод катодного слоя дает бо́льшую абсолютную чувствительность определения галлия при примерно одинаковой относительной чувствительности. Для определения используют наиболее чувствительные линии галлия в ультрафиолетовой области спектра: 2944,2 и 2943,6 Å. В присутствии NaCl (буфер) чувствительность определения галлия в силикатных породах и минералах повышается до $10^{-4}\%$ [76]; внутренним стандартом служит олово (линия 3034,1 Å) [76, 77].

Для повышения точности определения галлия в бокситах рекомендуется использовать в качестве внутреннего стандарта цинк (линия галлия 2934 Å) [1144].

Весьма перспективным методом вследствие его высокой чувствительности и малой погрешности является метод двойной дуги [155, 519]. Метод использован для определения галлия в стали [701], сфалеритах [1261], графите [929], карбонатных породах [929] и в окиси урана [928].

Неймарком и др. [373] было детально изучено влияние силы тока и скорости испарения пробы на интенсивность линий в спектре дуги переменного тока.

При определении галлия в минералах и породах для достижения большей чувствительности, а также для устранения влияния третьих компонентов вводят различные буферные вещества (Li_2CO_3, Sb_2S_5, KJ) [42].

Лучшим буфером для сфалерита и гранита является Li_2CO_3; для галенита, пирита и халькопирита — KJ, а для кальцита смитсонита и габбро Sb_2S_5. В случае руд свинца и цинка и продуктов их обогащения наибольшая чувствительность для галлия достигается при использовании NaF в качестве буфера (аналитическая линия галлия 2943,64 Å) [586]. Для повышения чувствительности определения галлия в серных рудах Боровик [78] применил угольную крышку с отверстием, предохраняющую образцы от выбрасывания и способствующую постепенному испарению летучих элементов.

Андреева и Арнаутов [24] рекомендуют определять галлий и некоторые другие элементы в карбонатных, песчаных и глинистых породах введением в разряд дуги переменного тока (18*а*) тонкоизмельченных порошков проб и эталонов методом просыпки в потоке воздуха с помощью полуавтоматической установки для механического распыления материалов.

При анализе технологических растворов вместо пропитки угольных электродов можно применить накапывание исследуемого раствора в лунку медного электрода с последующим высушиванием [586]. В этом случае для определения галлия можно использовать более чувствительную длинноволновую линию, расположенную в области полос циана (4172 Å). Эта же линия используется при определении галлия в рудах свинца и цинка и продуктах их переработки [83]. Порошок пробы помещают на медный диск, вращающийся со скоростью 50 *мм/мин.* Верхним электродом служит медный стержень, заточенный под углом 30°. Чувствительность 0,001%.

Метод дуги переменного тока использован для определения галлия в солях редких щелочных металлов [502], фосфиде бора [22], свинце [161], сере [505, 507], в рудах и концентратах алюминия, цинка, свинца и меди [125, 185, 1362], бокситах [185], золе углей [185], силикатах [130, 872, 873] и других горных породах [1333], в сернистых материалах [1333], глинах [1272, 1334], угольном порошке [1286], в олове высокой чистоты [558], металлическом индии [909], горючих сланцах [942], двуокиси кремния и кварце [206], селене [506, 508] и в кадмии высокой чистоты [156].

Определение галлия в искре. Впервые искровой метод спектрального анализа галлия при использовании последних линий (4033 и 4172 Å) был применен к анализу растворов хлорида галлия [752]. В присутствии ~5 *мкг* Ga визуально наблюдается одна (4172 Å), а в присутствии 15 *мкг* Ga — обе линии. Интенсивности не изменяются в присутствии 100-кратного избыт-

ка индия. Более легко определение галлия можно осуществить, применяя фотографирование.

Климовым [263] были испытаны различные варианты сочетания индуктивности и емкости колебательного контура при возбуждении спектра в разряде высоковольтной конденсированной искры. Достигнутая абсолютная чувствительность порядка 10^{-7}—10^{-9} *г* является весьма высокой и не уступает чувствительности дугового метода.

Метод искры использован для определения галлия в алюминии, титане и цирконии [972], индии [1131], в сплавах золота [910], а также в сплавах индий — галлий [1001, 1148, 1149], индий — галлий — свинец [1001], плутоний — уран — цирконий [906], в реакторных материалах [737, 786], золе синтетического волокна [972], зернах пшеницы и кукурузы [184].

Определение галлия с применением полого катода. Разряд в горячем полом катоде использован для определения галлия в полупроводниковом кремнии [205] и двуокиси кремния [396], а также в CH_3COOH, HCl, H_2SO_4 и HF [398] после предварительного химического обогащения примесей. Концентрат примесей помещают на дно обычного угольного полого катода и возбуждают спектр разрядом в потоке гелия. Чувствительность определения галлия составляет $6 \cdot 10^{-10}$ *г* в Si, $1 \cdot 10^{-7}$% в SiO_2 и $3 \cdot 10^{-9}$% в кислотах.

Определение галлия методом фотометрии пламени*. При определении в водородно-кислородном пламени 0,01—1,0 *мг* Ga/*мл* присутствие в анализируемом растворе ионов SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $H_4TeO_6^{2-}$, MoO_4^{2-}, VO_3^- и Al^{3+} в концентрациях до 0,5 *мг/мл* не влияет на точность результатов [1085]. Это же пламя используется и при анализе сплавов Cu—Ga [1097]. Фотометрирование проводят по линии 4172 Å. Чувствительность определения составляет 0,1 *мкг* Ga/*мл*. Зависимость интенсивности излучения галлия от концентрации до 10 *мкг/мл* представляет прямую линию, в области до 100—1000 *мкг/мл* кривая слегка изгибается к оси абсцисс. Соляная и азотная кислоты в концентрации до 0,5 *М* не изменяют интенсивности излучения галлия, соли цинка слабо понижают ее. Соли железа увеличивают отсчеты при определении галлия вследствие наложения излучения железа (500 *мкг* Fe/*мл* эквивалентно 15 *мкг* Ga/*мл*). Соли алюминия и индия действуют также, но значительно слабее. Соли меди несколько увеличивают интенсивность линий галлия, поэтому их вводят в стандартные растворы [1097].

Голубева [145] при анализе сплавов Ga—Nb и Ga—Mg рекомендует добавлять к растворам, полученным после разложения проб кислотами, 8-оксихинолин для усиления интенсивности излучения галлия (примерно в 10 раз)

---

* См также стр. 28 и 29

в пламени смеси светильного газа с воздухом. Фотометрирование выполняют методом ограничивающих растворов по линии галлия 4172 Å.

Еще большего увеличения чувствительности (примерно в 15 раз) можно достигнуть при экстрагировании оксихинолината галлия различными органическими растворителями [854, 1363—1365]. 10—15-кратного увеличения чувствительности определения (0,4 *мкг* Ga/*мл*) достигают также при предварительной экстракции из водного раствора галогенидов или псевдогалогенидов галлия диэтиловым эфиром [157, 664, 673]

Из органических растворителей, смешивающихся с водой, при концентрации их >40—50% наибольшее увеличение интенсивности в водородно-кислородном пламени дает ацетон, затем метанол, этанол и изопропанол [1162].

Предварительное отделение на катионите позволяет определять $5 \cdot 10^{-4}$% Ga в элементарном селене [1299].

Лебедев и Вайнштейн [319] увеличили чувствительность определения галлия до 0,05 *мкг* Ga/*мл* в пламени смеси ацетилена с воздухом при использовании спектрографа ИСП-51 и модифицированной фотоэлектрической приставки ФЭП-1.

Обзор пламенно-фотометрических методов определения галлия в продуктах металлургического производства приведен в работе [746]. Описано определение галлия методом атомно-флоуресцентной пламенной спектрометрии [1087, 1410].

ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для повышения чувствительности спектрального определения элементов используют химико-спектральные методы, включающие предварительное обогащение пробы и последующий спектральный анализ концентрата [81, 192, 337].

Концентрирование осаждением. Метод осаждения получил широкое распространение в практике спектрохимического анализа благодаря использованию групповых органических реагентов [832]. Описано [787, 1325] концентрирование следов галлия, германия и других элементов в природных водах и хлориде калия осаждением раствором оксихинолина в 2 *N* уксусной кислоте, танниновой кислотой и тионалидом.

Отфильтрованный осадок озоляют при 450° С, золу перемешивают с графитовым порошком и анализируют в дуге постоянного тока на дифракционном спектрографе с дисперсией 3,5 *а/мм*. Используют аналитические линии 2600—3450 Å Определение возможно для концентраций галлия $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-3}$ %.

Тионалид и пирролидиндитиокарбамат применяют для концентрирования галлия и других примесей при определении их в чистом алюминии [1222, 1225]. При навеске 1 *г* можно определить 10^{-5}% примеси. В другом варианте осаждение проводят тиоацетамидом с солью таллия в качестве коллектора [911, 1225].

В кадмии высокой чистоты галлий определяют после концентрирования соосаждением с диэтилдитиокарбаминатом кадмия [156]. Чувствительность определения галлия без обогащения $1 \cdot 10^{-4}$%, после обогащения — $7 \cdot 10^{-6}$%.

При анализе магматических горных пород [87] основу удаляют в виде SiF_4, а затем осаждают примеси сульфидом натрия и NH_4OH при pH 9. Осадок используют для спектрального полуколичественного анализа при возбуждении спектров в аноде дуги при 10 *а*. Этим методом достигают концентрирования примесей в 3—5 раз.

Следы галлия и других элементов в горючих сланцах определяют концентрированием их коллоидными растворами сульфида и карбамината кадмия [942]. Концентрат вводят в дугу переменного тока на фильтровальной бумаге. Для анализа используют линию 2943,6 Å. Определяемая концентрация — $5{,}0 \cdot 10^{-4}$% Ga.

При определении в цинковых рудах галлий предварительно соосаждают с $Fe(OH)_3$ [700], либо с $Al(OH)_3$ [292]. Осадок растворяют в кислоте, добавляют порошок меди, упаривают раствор, остаток прессуют в виде электрода и проводят спектральный анализ.

Определить примеси можно также отделением их при помощи осаждения элемента, составляющего основу пробы. Так поступают, например, при определении галлия в золоте высокой чистоты (99,999%) [516]. После растворения навески золото отделяют от примесей сернистым газом. Фильтрат упаривают, смешивают с угольным порошком, сушат и примеси испаряют из кратера угольного электрода. Чувствительность анализа 10^{-4}—10^{-5}%.

При определении галлия и других примесей в свинце и его соединениях удается достигнуть 80—100-кратного обогащения путем осаждения большей части свинца в виде $PbCl_2$ небольшим избытком соляной кислоты [161]. Фильтрат наносят на торцовую поверхность угольных электродов, покрытых пленкой полистирола, высушивают и возбуждают спектры в дуге переменного тока.

Концентрирование экстрагированием. Для определения галлия в окисных и сульфидных рудах [6], в германите [1275], железе [1223] и стали [701, 1223], в боксите [1012], золе кокса [701], в индии [381] его отделяют экстракцией эфиром в виде хлорида [6, 381, 1012, 1275] или роданида [1223] из солянокислого раствора. Эфирные вытяжки анализируют спектральными методами непосредственно после упаривания [6, 1223], либо осаждают галлий в виде гидроокиси и прокаливают до окиси, а затем исследуют спектрографически при использовании меди в качестве элемента сравнения [1012, 1275]. Фотометрируют линии галлия 2943,70 и 2874,34 Å [1012].

Описано применение в качестве экстрагентов циклических растворителей (циклогексана, циклогексанона и циклогексанола) [666]. При определении галлия в гранитах и гнейсах его лучше всего экстрагировать циклогексаноном из 3 *N* HCl. Раствор смешивают с порошкообразным углеродом, выпаривают досуха

и остаток анализируют в дуге постоянного тока с катодным возбуждением при 7 *а*.

Значительное расширение области применения метода достигается экстракцией металлорганических комплексов галлия, обладающих большей растворимостью в органических растворителях, чем в водной фазе. Для концентрирования галлия и других элементов при анализе чистых щелочных металлов используют экстракцию диэтилдитиокарбаминатов хлороформом или четыреххлористым углеродом [542].

Галлий экстрагируют при pH ~2,5. Экстракты смешивают с угольным порошком, выпаривают, прокаливают, добавляют NaCl и подвергают анализу в дуге постоянного тока. Аналитическая линия 2943,64 Å. Определяемая концентрация $2—5 \cdot 10^{-5}$% Ga.

При определении галлия в рудах и минералах его концентрируют экстрагированием 8-оксихинолином в хлороформе [944, 1113, 1114]. Экстракт по каплям наносят на порошок графита, содержащего 10^{-4}% Co в качестве внутреннего стандарта, и анализируют по методу просыпки в комбинированном разряде дуги постоянного тока при 6 *а*. Чувствительность определения 0,3 *мг* Ga/*мл*.

При определении в водах [1219] и в солях редких щелочных металлов [502] концентрирование проводят экстракцией галлия и других микрокомпонентов хлороформом при pH 3—5 в присутствии смеси оксихинолина и диэтилдитиокарбамината. При анализе селена используют смесь оксихинолина и дитизона в хлороформе [971].

Следы галлия и других микроэлементов в воде [1220, 1224] и в растениях [1221] экстрагируют раствором диэтилдитиокарбамата, 8-оксихинолина и дитизона в хлороформе. В качестве внутреннего стандарта используют соль Be^{2+}, а в качестве буфера — KNO_3.

Описано концентрирование галлия и других элементов в минеральных лечебных водах экстрагированием их в виде диэтилдитиокарбаминатов и дитизонатов хлороформом при pH 3—9 [696].

Следы галлия и некоторых других элементов в почвах и аналогичных материалах концентрируют экстракцией пирролидиндитиокарбаминатов хлороформом [1357] из раствора с pH 4,8.

Смесь пирролидиндитиокарбамината и дитизона в хлороформе использована для экстрагирования галлия и других примесей из раствора с pH 3 при определении их в цирконии [175, 955, 971, 972], титане [175, 955, 972], алюминии, [970, 972], селене [175, 955] и в золе синтетического волокна [972].

Концентрирование примесей может быть достигнуто также отделением основы. Так, например, золото экстрагируют эфиром [516], а сурьму — бутилацетатом [465, 467] из солянокислых растворов.

При определении галлия и других элементов в бериллии и его окиси отделяют бериллий в форме основного ацетата экстрак-

цией хлороформом [239—241, 340, 409, 809, 812, 842, 845, 1237, 1324, 1328]. При этом достигается обогащение в 20—25 раз.

Концентрирование ионным обменом — чрезвычайно эффективный прием обогащения для спектрального анализа. Метод применен для определения примеси 10^{-5}% галлия и других элементов в плутонии [680].

Анализируемый образец растворяют в 12 *N* HCl с добавлением HNO_3 и раствор пропускают через колонку с катионитом дауэкс 1. Галлий элюируют 8 *N* HNO_3. Элюат упаривают до объема 1 *мл* и используют для спектрального определения.

Аналогично концентрируют галлий при определении в сплавах Pu—U—Zr [906]

При анализе сульфидов Zn, Cu, Pb, As, Fe или их смесей анализируемую пробу переводят в раствор, добавляют $Cd(ClO_4)_2$ (внутренний стандарт) и K_2CO_3 (спектроскопический буфер) и сорбируют примеси на катионите дауэкс 50 W×12 в H^+-форме [1371] После высушивания катионит измельчают, наносят порошок на клейкую пленку и анализируют на квантометре ARL

Для определения галлия и других рассеянных элементов в горных породах к остатку, полученному после выпаривания анализируемого раствора, добавляют соляную кислоту и окисляют элементы с переменной валентностью бромом [604]. Избыток брома удаляют кипячением, пропускают раствор через колонку с анионитом амберлит IRA-400 и промывают ее 2 *N* HCl. Галлий и другие микрокомпоненты, а также железо остаются на колонке, из которой их элюируют 0,25 *N* HNO_3. Элюат выпаривают досуха с NaCl и спектрографируют.

Ионный обмен используют для концентрирования примесей при определении их в минеральных водах [697], а также в селене [1299]

Концентрирование с применением химического разложения пробы. При спектральном анализе полупроводникового кремния высокой чистоты пробу в целях обогащения предварительно разлагают парами HF и HNO_3 без коллектора [204—208, 396, 427], либо разлагают и отгоняют кремний фтористоводородной, азотной и серной кислотами в жидкой фазе [106, 107, 427]. В первом случае пробу помещают на пленку тефлона, разлагают кремний и переносят пленку с концентратом примесей в глубокий канал угольного анода. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока. Для дополнительного увеличения чувствительности добавляют в концентрат NaCl. Определяемая концентрация галлия — $5 \cdot 10^{-9}$ *г*.

При использовании полого катода чувствительность определения галлия возрастает на порядок [205].

В случае анализа бора, борного ангидрида и борной кислоты [75] концентрат примесей на основе смеси угольного порошка с 5% $NaNO_3$ получается путем отгонки основы бора смесью HNO_3 и HF. Чувствительность определения галлия $4 \cdot 10^{-7}$%.

Примеси галлия ($5 \cdot 10^{-5}$%), а также индия, алюминия и железа в олове особой чистоты концентрируют в виде летучих хлоридов на активированном угле [557, 559] и удалением олова в виде тетрахлорида [560]. Аналитическая линия для галлия 2943,6 Å.

При анализе германиевых пленок [108, 336, 336а], а также двуокиси и тетрахлорида германия [108, 239, 240, 336а, 684] примеси (Ga, In, Bi и др.) концентрируют при отделении германия отгонкой в виде тетрахлорида из солянокислого раствора пробы. Абсолютная чувствительность для каждого элемента $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ *г*. Аналогичное обогащение проводится при анализе селена [1299]. Селен отделяется дистилляцией в виде $SeBr_4$, а примеси (Ga, Li, Na, K, Ca) определяют методом пламенной фотометрии.

Концентрирование озолением. Эта простая операция применяется часто при анализе биологического материала, а также органических веществ [400, 544]. Минимально определяемые концентрации примесей $3 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-7}$%.

Предложен метод определения галлия, индия и других элементов в сере [505, 507], основанный на сжигании серы и концентрировании примесей на новой основе (коллекторе) — спектральночистой окиси кремния (80%) и хлориде натрия (20%). Полученный концентрат помещают в угольный электрод и сжигают в разряде дуги переменного тока при 7 *а*. Степень концентрирования элементов от 60 до 80%. Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-4}$—$3 \cdot 10^{-6}$%.

Концентрирование отгонкой легколетучих примесей или основы (метод испарения). Описано применение метода для концентрирования примесей при анализе горных пород [447]. Для галлия чувствительность полуколичественного определения порядка 10^{-5}%.

При анализе циркония [162] и алюминия [163] высокой чистоты фракционную дистилляцию примесей проводят с носителем (AgCl) в дуге постоянного тока. Линия галлия 2500,17 Å.

Метод дистилляции на носителе применен также к анализу фосфида бора [22], урана [103], его двуокиси [657] и закиси-окиси [737]. При определении галлия и других элементов в цинке и селене концентрат примесей на угольном порошке получают путем удаления цинка вакуумной сублимацией [554, 555, 556], а селена — возгонкой двуокиси селена [506, 508]; чувствительность определения галлия в цинке — $1 \cdot 10^{-5}$%, а в селене — $2 \cdot 10^{-7}$%

При определении 10^{-8}—10^{-9}% Ga в кислотах (HF, HNO_3, HCl, CH_3COOH, H_2SO_4) концентрат примесей получают обогащением пробы путем испарения анализируемой кислоты на угольном порошке [105, 398].

При анализе ультрачистых металлов применяют метод масс-спектроскопии (описано определение галлия в сверхчистом алюминии [795, 1264], кремнии [546, 654], глиноземе [686], германии [546] и графите [546]).

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Эмиссионные линии K-серии рентгеновского спектра галлия имеют следующие длины волн:

$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$K\beta_2$
1337,5XE	1341,3XE	1205,5XE	1193,8XE.

Для количественного определения галлия исследуемое вещество смешивают с веществом сравнения, наносят на антикатод рентгеновской трубки и спектрографированием при помощи подходящего кристалла в рентгеноспектрографе определяют соотношение интенсивностей линий галлия и вещества сравнения [782].

Хевеши [890] рекомендует для количественного анализа галлия пару линий:

$$\mathrm{Ga}\,K\alpha_1 = 1337XE \quad \text{и} \quad Hf\mathrm{L}\beta_2 = 1371XE.$$

В качестве веществ сравнения рекомендованы также железо [1308], цинк [848] или индий [848]. Нельзя пользоваться антикатодом из алюминия, так как он может содержать галлий.

При определении малых количеств галлия пробу предварительно обогащают. Для этого применяют осаждение ферроцианидом после добавления известного количества цинка или индия в качестве веществ сравнения. Таким путем может быть определено до 0,01% Ga. Результаты рентгеноспектрального определения галлия хорошо совпадают с данными спектрального метода в дуге [848]. Метод рекомендован для определения галлия и других рассеянных элементов в земной коре [1424].

Рентгеновский флуоресцентный анализ [57, 66, 104, 776] применен для количественной оценки элементов, предварительно разделенных на катионите [1069], или при помощи хроматографии на бумаге (смесь Ga, In, Zr) [927], а также при анализе арсенидных сплавов, содержащих галлий [652], продуктов, полученных при извлечении галлия из углей [141, 142] и марганцевых руд [1270]. В последнем случае определяют 10^{-3}% Ga.

РАДИОАКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Чувствительность всех рассмотренных методов анализа, даже с применением предварительного концентрирования, оказывается недостаточной для исследования веществ высокой чистоты, применяемых в полупроводниковой технике. Более высокой чувствительностью обладает радиоактивационный анализ, основанный на ядерных реакциях элементарных частиц с элементами, входящими в состав анализируемого вещества [1058, 1111]. Активационное определение следов примесей может быть осуществлено в двух вариантах: радиохимическом и спектрометрическом.

Таблица 24

Активационное определение галлия

Объект	Вариант активационного определения	Способ выделения галлия из образца	Литература
HCl, HNO_3	Радиохимический	Экстракция ацетилацетоном	[935, 1110]
	Спектрометрический	—	[431]
Вода	То же	—	[431]
H_2O_2	Радиохимический	Экстракция ацетилацетоном	[935]
Cu	То же	Осаждение в виде гидроокиси, затем экстракция хлорида эфиром	[736]
ZnS	» »	—	[1128]
Al	» »	Экстракция эфиром; экстракция оксихинолином в хлороформе; осаждение в виде оксихинолината: ионный обмен	[266, 267, 411, 412, 606, 607, 609, 683, 753, 791, 915, 959, 1017, 1164, 1350, 1443]
	Спектрометрический	Ионный обмен	[411, 431, 717, 718, 738, 914, 958, 959а 969, 1078 1206, 1239, 1355, 1445]
Al_2O_3	То же	—	[431, 1388]
Алюмоаммонийные квасцы	» »	—	[1388]
Алюминиевые сплавы	» »	—	[718, 738]
In	» »	—	[226]
Tl	» »	Экстракция β, β′-дихлорэтиловым эфиром из 10 *N* HCl	[31, 226, 413]
Графит	» »	—	[431]
Si	» »	Ионный обмен; экстракция эфиром	[182, 227а, 228, 335, 431, 1158, 1395, 1404]
SiO_2	Радиохимический	Экстракция эфиром; экстракция оксихинолином в хлороформе	[229, 230, 351, 612, 613, 949, 1395, 1443]
	То же	Ионный обмен	[230, 351]
	Спектрометрический	То же	[228, 231, 232, 431]
SiC	То же	—	[431]
Трихлорсилан	» »	Ионный обмен	[1440]

Таблица 24 (*окончание*)

Объект	Вариант активационного определения	Способ выделения галлия из образца	Литература
Ge	Спектрометрический	Ионный обмен	[324, 361, 431, 432, 953, 1132]
Zr	То же	Экстракция эфиром	[807, 808, 1101]
Окись олова	Радиохимический	То же	[1250]
Pb	То же	Экстракция ацетилацетоном при pH >3	[932]
P	Спектрометрический	—	[282а, 1439]
Nb, Ta	То же	Ионный обмен	[633]
Sb	Радиохимический	То же	[419]
S	То же	Осаждение в виде гидроокиси	[549а]
Se	» »	Осаждение в виде гидроокиси (сульфида)	[197, 549б, 1265, 1266]
Fe	» »	Экстракция эфиром	[608]
	Спектрометрический	—	[753]
Железные метеориты	Радиохимический	—	[685, 721, 745, 846, 1421]
Смесь чистых солей	То же	Экстракция ацетилацетоном из 1 *N* HCl; экстракция ацетилацетоном при pH 2,5; экстракция раствором диэтилдитиокарбамината в этилацетате; экстракция изопропиловым эфиром из 7 *N* HCl	[934]
Полупроводниковые материалы	Спектрометрический	Экстракция β, β′-дихлордиэтиловым эфиром из солянокислых растворов	[31]
Сплавы	Радиохимический	—	[683]
Руды	То же	Экстракция ацетилацетоном при pH>3	[932, 933]
Fe—Zn—Cu, сульфидные руды	Спектрометрический	—	[1008]
Горные породы	Радиохимический	Экстракция эфиром из 6 *N* HCl; хроматография на бумаге	[731, 1130]
	Спектрометрический	—	[699]
Органические соединения	Радиохимический	Ионный обмен	[632, 634]
Биологические материалы	То же	Экстракция эфиром из 6 *N* HCl	[257, 669, 670]
(кровь, семена томатов)	Спектрометрический	—	[1282]

В радиохимическом варианте для выделения галлия из облученного образца используют экстрагирование галлия диэтиловым эфиром [257, 335, 608, 609, 612, 669, 1130, 1250], изопропиловым эфиром [934], ацетилацетатом [932—935, 1110], раствором оксихинолина в хлороформе [1350, 1443], раствором диэтилдитиокарбамата в этилацетате [934], осаждение в виде гидроокиси [197, 606] или оксихинолината [1164], а также ионный обмен [230—232, 351, 419, 632, 634, 1017, 1440]. Окончательно галлий осаждают в виде оксихинолината или гидроокиси, а затем измеряют активность Ga^{72} на счетчике Гейгера — Мюллера.

В спектрометрическом варианте активность образцов непосредственно после облучения или после отделения макрокомпонентов и активность эталонов определяемых элементов измеряют на сцинтилляционном γ-спектрометре с многоканальным анализатором импульсов, а расчет количества примесей проводят по площадям фотопиков соответствующих энергий радиоактивных изотопов в образце и эталоне [17,1000].

Радиохимический вариант активационного анализа значительно более трудоемок, но дает чувствительность на 1—2 порядка выше (10^{-7}—10^{-8}% Ga), чем спектрометрический вариант (10^{-5}—10^{-7}% Ga).

В табл. 24 приведены примеры определения галлия в различных веществах с использованием обоих вариантов активационного анализа.

При определении $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$% галлия в полиметаллических рудах и концентратах использован метод изотопного разбавления [304]. Галлий отделяют экстракцией эфиром и определяют флуоресцентным методом с 8-оксихинолином. Метод применен также для субстехиометрического определения следов металлов [1350]. Галлий при этом определяют в виде комплекса с ЭДТА с использованием радиоизотопа Ga^{67} ($T_{1/2}$ =78 час.) Косвенным путем галлий может быть определен по измерению активности осадка $[Co(NH_3)_6]GaF_6$ при использовании изотопа Co^{60} (β- и γ-излучение) [1386]. Для 4—250 *мкг* Ga ошибка определения составляет 10%. Описан также радиохимический анализ смеси Ga, In и Tl на соответствующие элементы с применением методов разделения [1387].

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Полярографические методы широко применяются для определения галлия в различных объектах, хотя, как правило, требуют его предварительного отделения от мешающих элементов [415].

Такаги [1382], применяя 0,1 *N* HCl, не нашел волны восстановления галлия в его квасцах, однако в 10^{-3} *N* растворах HCl и HNO_3 галлий восстанавливается в при $E_{1/2}$ =—1,36 *в* [1442].

В H_2SO_4, подобно индию, галлий не восстанавливается, так как, по-видимому, образует комплекс. Более концентрированные кислоты применять нельзя, в противном случае на волну галлия будет накладываться волна ионов H^+, появляющаяся при —1,58 *в* [1377]. В нейтральных растворах соединения галлия гидролизуются. В растворах едкого натра галлий не восстанавливается, а в 0,2 *N* NH_4OH он восстанавливается приблизительно при — 1,5 *в* (нас. к. э.).

На фоне KCl при pH 2,9 волна галлия едва заметна, но отделяется от волны H^+ уже при pH 3,5 [1377, 1378]. По мере повышения pH волна галлия в результате гидролиза снижается; при pH 5,35—6,35 она не изменяется, но вновь снижается при pH >6,35. Поэтому рекомендуют [1378] определять галлий на фоне KCl при pH 5,35—6,35.

Галлий образует хорошо выраженные волны в растворах 1 *M* NH_4Cl+1 *M* NH_3 и 5 *M* NH_3+1 *M* NH_4Cl [1100]. В табл. 25 приведены значения потенциалов полуволн и величины констант диффузионных токов галлия в различных электролитах. Многочисленные растворы электролитов, испытывавшиеся в качестве «фонов» при полярографическом определении галлия, даются в фундаментальном руководстве Майтеса [1095]. Желатин сдвигает потенциал полуволны галлия к отрицательным значениям в аммиачных растворах и к положительным — в растворе хлорида калия.

Таблица 25

Потенциалы полуволн ($E_{1/2}$) и константы диффузионных токов (K) для галлия [1100]

Электролит	$E_{1/2}$ (нас.к.э.), *в*	K, *мка/ммоль/л*	Электролит	$E_{1/2}$ (нас.к.э.), *в*	K, *мка/ммоль/л*
1*M* NH_4Cl+1*M* NH_3	—1,58	6,01	0,2*M* NH_4F	—1,41	7,87
1*M* NH_4Cl+5*M* NH_3	—1,58	4,51	0,1*M* NaF	—1,42	4,72
0,1*M* KCl	—1,10	4,04	0,05*M* Na_2SO_4	—1,21	6,53
1,0*M* KCl	—1,23	6,94	0,1*M* KNO_3	—1,12	6,27
0,1*M* NH_4F	—1,38	4,87			

Осциллографическим методом Мицка [1100] нашел, что катодная волна галлия имеет кинетический характер. Осциллограммы галлия в аммиачных и хлоридных растворах идентичны. Восстановлением галлия в растворе 1 *N* NH_3+1 *N* NH_4Cl ($E_{1/2}$ = =—1,45 *в*, н. к. э.), 1 *N* NaOH ($E_{1/2}$ =—1,28 *в*, н. к. э.) и в некоторых других электролитах занимался также Ержабек [940]. В растворе концентрированного аммиака галлий дает плохо развитую катодную волну [799] с $E_{1/2}$ приблизительно —1,83 *в* (нас. к. э.), который после прибавления хлорида аммония сдви-

гается в сторону более положительных величин (табл. 26). Лучше всего волна развита в 13 *М* растворе аммиака, содержащем 2 *М* NH_4Cl, $E_{1/2}$ = —1,60 *в* (нас. к. э.). Эту среду можно рекомендовать для количественного определения $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-5}$ *М* Ga.

Таблица 26

Зависимость $E_{1/2}$ трехвалентного галлия от концентрации NH_4OH и NH_4Cl [169]

Концентрация NH_4OH, *М*	Концентрация NH_4Cl, *М*	$E_{1/2}$ (нас к.э.), *в*	Концентрация NH_4OH, *М*	Концентрация NH_4Cl, *М*	$E_{1/2}$ (нас.к э.), *в*
13	2	—1,60	—	2,5	—
13	1	—1,64	1,5	0,5	—1,69
13	0,5	—1,68	3,5	1,25	—1,64
13	0,1	—1,74	0,25	2,5	Плохо выраженная волна
13	—	—1,83	6,5	2,5	—1,61

Fe^{3+} сильно мешает определению галлия. При отношении Ga : Fe = 1 : 20 адсорбция галлия гидратом окиси железа достигает уже 100%. Алюминий и титан при отношении Ga : Al (Ti) = = 1 : 1 значительно понижают высоту волны галлия. Небольшое количество $Al(OH)_3$ (до 4 *мг* Al/50 *мл*) растворяется в насыщенном аммиаке и не мешает определению. Присутствие ванадатов нежелательно, а нитраты полностью уничтожают волну галлия. Ниже приведены величины потенциалов полуволн некоторых ионов, образующих в среде 13 *М* NH_4OH и 2 *М* NH_4Cl аммиакаты.

Ион	$E_{1/2}$, (нас к. э.), *в*	Ион	$E_{1/2}$, (нас. к. э), *в*
Cu^{2+}	—0,42; —0,665	Co^{2+}	—1,56
Ni^{2+}	—1,40	Zn^{2+}	—1,53
Cd^{2+}	—1,02		

Аммиачный фон в присутствии NH_4Cl был применен для определения галлия в глиноземных материалах [1169], а также в отходах полиметаллических руд, в бокситах [360] и других объектах [201].

В случае присутствия в растворе германия применение хлоридно-аммиачного фона для определения галлия затруднительно, так как в этой среде потенциалы полуволн обоих металлов совпадают. Подходящим фоном может служить 1 *N* раствор LiCl, на котором галлий образует четкие, хорошо выраженные волны. Оптимальное значение pH раствора 3—3,5; $E_{1/2}$ = —0,78 *в*. В этих условиях возможно определение 0,286—1,430 *ммоль* Ga/*л* в присутствии $\sim 10^{-3}$ *моль*/*л* Ge и $\sim 10^{-4}$—10^{-3} *моль* Ge/*л* [146].

Удовлетворительные результаты получаются при использовании в качестве фона раствора 1,3 *N* NH_4OH и 1,8 *N* $(NH_4)_2SO_4$

[332] ($E_{1/2}$ = —1,60÷—1,62 *в* (нас. к. э.). При содержании 0,01—0,3 *мг* Ga/*мл* раствора ошибка определения составляет лишь 0,02%. Определению мешают все элементы, потенциалы восстановления которых более положительны, чем у галлия, поэтому перед полярографированием галлий отделяют эфирной экстракцией.

Заслуживает внимания полярографирование галлия в оксалатных и аммиачно-оксалатных растворах [293]. В 0,1 *М* растворе щавелевой кислоты (pH 2) галлий восстанавливается при $E_{1/2}$ = —0,75 *в*. В оксалатных и аммиачно-оксалатных растворах при pH 8,6—10,0 образуется волна с $E_{1/2}$ = —1,58÷—1,60 *в*. При этом получается хорошая воспроизводимость кривых в широком интервале концентраций галлия.

Удобным фоном для получения отчетливых волн галлия служит раствор роданида калия при кислотности раствора не более 0,03 *N* [521]. В этих условиях определению галлия не мешают алюминий и железо, но мешает цинк (предельный ток восстановления плохо выражен при высоком содержании цинка). При высоких температурах форма волны галлия улучшается и приближается к теоретической. Увеличивается при этом и диффузионный ток (рис. 51).

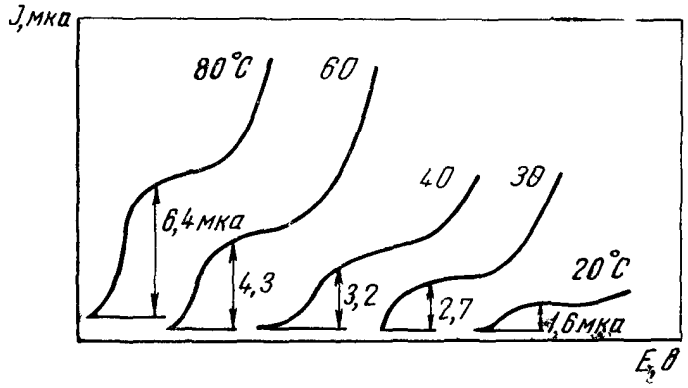


Рис. 51. Полярограммы галлия (100 *мг* Ga/*л*) при разных температурах

Фон: 5%-ный раствор KSCN + +0,01 *N* HCl

При добавлении 1 *г* NH_4Cl на 10 *мл* раствора определению не мешает даже значительное содержание цинка (0,5 объемн.%); потенциал полуволны галлия на этом фоне равен —0,80 *в* (нас. к. э.). Авторы [521] рекомендуют следующие условия для полярографического определения галлия: фон — 0,5 *г* KSCN, 1 *г* NH_4Cl, 1—2 капли тропеолина 00/10 *мл* раствора; кислотность от 0,005 до 0,02 *N* по HCl; температура 80° С. Галлий определяется при этом с точностью ±5% в присутствии Zn, Fe и Al. Надежно можно определять, однако, до 0,03 *мг* Ga/10 *мл* раствора. При меньших концентрациях требуется предварительное обогащение.

На фоне роданида аммония при pH 1,7—3,7 волна галлия образуется при потенциале — 0,85 *в*, однако форма волны искажена устойчивым максимумом. Для подавления последнего непри-

годен желатин и другие поверхностно-активные вещества, так как в их присутствии волна галлия не появляется вообще. Поэтому полярографируют на фоне роданида аммония либо при повышенных температурах (~80° С), либо в присутствии этилового спирта, подавляющего максимум [124].

Виноградова и Чудинова [124] показали, что растворы большинства неорганических и органических соединений (перхлората, нитрата, хлорида, сульфата, роданида, ацетата, цитрата, сульфосалицилата, комплексона III) непригодны в качестве фона для количественного определения галлия вследствие слияния его волны с волной водорода.

На фоне 0,001 *N* салициловой кислоты при pH 2,8—3,4 авторы [124] получили для галлия одну четкую волну без максимума при соотношении концентраций [Ga]:[Sal]>7. Потенциал полуволны галлия на этом фоне $E_{1/2}$ = —0,85 *в* (нас. к. э.). При этом на волну салицилата галлия не оказывают влияния ионы Cl^-, SO_4^{2-} и NO_3^-. Между величиной предельного тока и концентрацией галлия в растворе сохраняется прямая зависимость в пределах концентраций галлия $1 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Четко выраженная волна восстановления галлия, входящего в комплекс $Ga(C_6H_4OCOO)_3^{3-}$, до металлического получается в 0,1 *М* растворе салицилата натрия в присутствии 0,1 *М* раствора NaCl при pH 2,5—4,5 ($E_{1/2}$=0,988 *в*; нас. к. э.) [198, 200]. Введение в раствор желатина резко уменьшает волну галлия и ухудшает ее форму. Процесс восстановления галлия необратим.

Алюминий из салицилатных растворов на ртутном капельном электроде не восстанавливается, что позволяет определять галлий без предварительного отделения алюминия. Даже при 2000-кратном количестве алюминия в растворе удается количественно определить галлий полярографическим методом. Железо в небольших количествах не мешает определению. As (III) восстанавливается при потенциале, близком к потенциалу восстановления галлия; напротив, As(V) не восстанавливается. Cu, In, Tl и Pb не мешают полярографированию, если присутствуют в небольших количествах. От Mo, Mn, Sn, Zn, Ni и Co галлий необходимо отделить. Щелочные и щелочноземельные металлы не мешают. В присутствии PO_4^{3-}- и F^--ионов осаждаются соответственно фосфат и фторид галлия, и волна галлия исчезает [26, 27]. При использовании салицилатного фона можно определять от 1 *мг* Ga/*л* и выше при условии отделения его от мешающих элементов [26—29, 543]. В 0,02—1,0 *М* растворах пирокатехина и 0,1—1,0 *М* KCl при pH 4—5 галлий восстанавливается на ртутном капающем электроде с образованием хорошо выраженной волны с потенциалом полуволны ~1,0 *в* (нас. к. э.). Высота волны галлия возрастает пропорционально его концентрации в растворе (рис. 52). В растворах пирокатехина галлий можно

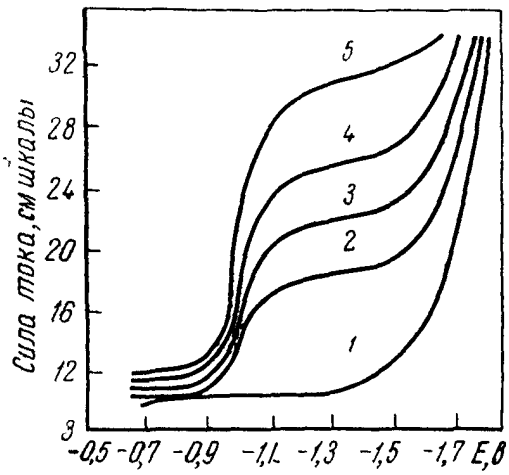


Рис. 52. Полярограммы галлия в 0,005 *М* растворе пирокатехина и 0,1 *М* растворе KCl (pH 5)

1— остаточный ток; *2*—0,292 *ммоля* Ga/*л*; *3*—0,438 *ммоля* Ga/*л*; *4*—0,584 *ммоля* Ga/*л*; *5*—0,876 *ммоля* Ga/*л*

полярографировать без отделения железа, алюминия и кобальта [202, 203].

Цинк и никель на фоне пирокатехина и KCl восстанавливаются при потенциалах, близких к потенциалу восстановления галлия, поэтому необходимо предварительное отделение галлия. Потенциалы полуволн Cu, Tl, Pb, In, Cd и Ga отличаются на 0,3—1,0 *в*, что дает возможность получать раздельные волны этих элементов и галлия при концентрациях их в растворе одного порядка.

As(III) и Sn(II) необходимо восстановить до высших валентностей. На фоне смеси 0,1 *М* KCl — 0,25 *М* глицин при pH 7,5—8,0 можно определять галлий в его $2 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-3}$ *М* растворах [1346]. $E_{1/2}$ = —1,52 *в* (нас. к. э.). Мешают большие концентрации Cu, Cd, Pb, Sn, Zn, Ni, Co и особенно Fe^{2+} и Mn. Поэтому галлий предварительно экстрагируют смесью бензола с бутилацетатом (4 : 1) из 6 *N* HCl.

Описано определение $4 \cdot 10^{-6}$—$2 \cdot 10^{-3}$ *молей* Ga/*л* в присутствии небольших количеств алюминия в растворе их комплексов с натриевой солью 5-сульфо-2-окси-α-бензол-азо-2-нафтола [727]. Полярографирование проводят при pH 5,53 (ацетатный буферный раствор) в присутствии KCl и желатина. $E_{1/2}$ = —0,54 *в* (нас. к. э.). Мешают определению Cu, Fe, Zn, Ni, Ti и Pb, поэтому их предварительно отделяют восстановлением на ртутном катоде при потенциале от —1,1 до —1,2 *в*.

Возможно определение 0,05—0,50 *мг* Ga/50 *мл*, основанное на восстановлении комплекса его с эриохром фиолетовым на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4,6±0,1 [1016]. $E_{1/2}$ = = —0,30÷—0,43 *в* (нас. к. э.). Мешают медь, железо и алюминий.

Косвенный полярографический метод определения галлия ($3 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-3}$ *М*) основан на вытеснении Cd^{2+} из его комплекса с диаминциклогексан-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислотой (I) действием ионов Ga^{3+} (pH 2—3,5). Кадмий полярографируют на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4,5—4,7 [978, 979].

К 5 *мл* слабокислого анализируемого раствора галлия прибавляют 3 *мл* 0,025 *М* раствора комплекса кадмия с I, 3 *мл* 1 *М* CH_3COOH, 2 капли 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и нагревают до 70° С (для количественного вытеснения кадмия из его комплекса). По охлаждении вводят 3 *мл* 1 *М* раствора CH_3COONa, разбавляют водой до 25 *мл* и полярографируют.

В полученный результат вводят поправку на холостой опыт (полярографируют раствор, содержащий по 3 *мл* CH_3COOH, CH_3COONa и раствора комплекса кадмия с реагентом I в 25 *мл* раствора).

Алюминий и индий реагируют с комплексом кадмия аналогично галлию, однако реакцию алюминия можно маскировать прибавлением NaF. В этом случае метод пригоден для определения галлия в присутствии 350-кратного количества алюминия.

В присутствии индия в одной порции раствора определяют описываемым методом сумму индия и галлия, а к другой порции прибавляют 1 *мл* 5%-ного раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, препятствующего реакции галлия с комплексом кадмия, и определяют один индий. От других элементов (Fe, Ti, Co, Mn, Zn, Cd и др.) галлий отделяют экстракцией метилизобутилкетоном из раствора, 7 *М* по LiCl (после восстановления Fe^{3+} аскорбиновой кислотой).

Для определения ультрамикроколичеств галлия в материалах высокой чистоты все большее значение приобретает метод амальгамной полярографии на стационарной ртутной капле с линейно меняющимся потенциалом [449].

Захаровым [194] была изучена возможность получения анодных зубцов галлия на фоне 0,1 *N* KSCN; $5 \cdot 10^{-3}$ *М* салициловой кислоты; 0,1 *N* раствора салицилата натрия и 0,1 *N* KCl+0,1 *N* салицилат натрия (рис. 53). pH раствора менялась в интервале 3,5—6,3. На роданидном фоне анодный зубец для галлия получить не удалось, хотя катодные полярографические волны галлия на этом фоне были изучены [521].

Максимальная чувствительность определения галлия при —0,75 *в* (нас. к. э.) на фоне 0,1 *N* салицилата натрия (глубина анодного зубца 2 *мм*) равна $2 \cdot 10^{-8}$ *моль/л*. На высоту зубца галлия не влияют 1000-кратные количества висмута, 100-кратные Sn(IV), In^{3+} и Cd^{2+}, 20-кратные Pb^{2+}. 10-кратный избыток меди подавляет зубец галлия (образуется интерметаллическое соединение меди и галлия в ртути). При трехкратном количестве цинка зубцы цинка и галлия налагаются друг на друга.

На фоне 0,1 *N* салицилата натрия и 0,1 *N* KCl (pH 5) проведено определение 10^{-5}% Ga в индии высокой чистоты после отделения галлия экстракцией [474] и в олове высокой

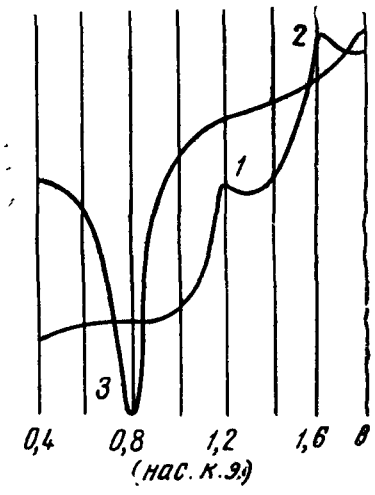


Рис. 53. Катодная и анодная полярограммы галлия

Фон: 0,1 *N* раствор KCl+0,1 *N* раствор салицилата натрия, pH 5; *1* и *2*— катодные пики с потенциалами ~ —1,2 и —1,6 *в* (нас. к. э.)
1— $Ga^{3+}+3e \rightarrow Ga$; *2*— каталитический зубец водорода; *3*— анодный зубец галлия

чистоты после удаления основы в виде $SnBr_4$ [195, 473, 475]. Этот же метод был применен к изучению образования интерметаллических соединенией галлия с медью [471].

Васильева и Виноградова [113, 123] определяли галлий на стационарном ртутном электроде с серебряным контактом на фоне 0,1 *М* салициловой кислоты и 0,1 *N* NH_4Cl (pH 3). После электролитического накопления галлий образует пики анодного растворения при потенциале —0,9 *в*. Цинк мешает определению уже при отношении Ga : Zn = 1 : 2. Алюминий в этих условиях образует более прочный, чем у галлия, комплекс с салициловой кислотой и полярографически не обнаруживается.

При определении 10^{-5}% Ga в алюминии высокой чистоты полярографирование проводят на фоне салицилата алюминия и 0.001 *М* салициловой кислоты. При этом галлий образует анодные пики, пропорциональные концентрации галлия при потенциале — 0,80 *в*. Цинк на этом фоне образует анодные пики при потенциале — 1,0 *в*. Такая разница в величинах потенциалов пиков позволяет проводить определение галлия в присутствии цинка При навесках Al>2 *г* необходимо отделять галлий от алюминия экстракцией эфиром, в противном случае вследствие большой вязкости растворов чувствительность определения резко уменьшается.

Сагадиева [440] использовала метод амальгамной полярографии для изучения анодно-катодного поведения галлия в различных растворах: 0,01—7,5 *М* KSCN, 0,1 *М* KNO_3, 2 *М* HCl, 0,5 *М* KCl, 1 *М* NH_4OH + 1 *М* NH_4Cl, 1 *М* CH_3COONa. В отличие от цитированных выше работ [113, 194] автором установлено, что потенциал анодной полуволны галлия зависит от концентрации SCN^- (в 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 и 7,5 *М* растворах KSCN он равен соответственно: —0,68; —0,73; —0,79; —0,81; —0,83 и —0,86 *в*). Потенциал восстановления галлия определяется величиной pH раствора: при pH<4 в растворах KSCN восстановление галлия происходит при потенциале от —0,89 до —0,92 *в*, а если pH>4, то восстановление наблюдается при потенциалах от —1,2 до —1,5 *в*, в зависимости от концентрации SCN^-.

Пропорциональная зависимость между концентрацией амальгамы галлия и высотой анодной волны соблюдается при изменении первой в интервале $2 \cdot 10^{-3}$—$10 \cdot 10^{-3}$ *моль* Hg/*л*. Коэффициент диффузии атомов галлия в ртути равен $5{,}56 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2}/*сек*.

Для определения 0,1—1% Ga использован метод переменнотоковой полярографии [1178]. Из ряда испытанных электролитов в качестве фона выбран KSCN в разбавленной HCl. Пик находится при —0,87 *в* (нас. к. э.) Линейное отношение сохраняется выше области 0,5 ~ 1,2 *ммоль* Ga. Мешают определению Cu, Co, Zn, H_2O_2, сульфосалициловая кислота, тиомочевина и ЭДТА.

Этот же метод был применен к определению галлия в железе и стали [947] (см. стр. 206).

Глава V

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В МИНЕРАЛАХ И РУДАХ

В зависимости от природы анализируемого объекта перевод его в раствор для последующего определения галлия может быть осуществлен различными путями.

Бокситы и силикаты разлагают фтористоводородной и серной (или хлорной) кислотами до полного удаления кремния, затем сплавляют остаток с $KHSO_4$ или с $K_2S_2O_7$ и растворяют плав в HCl (1 : 1).

Сульфидные руды вскрывают царской водкой, смесью 30%-ной H_2O_2+HCl; либо смесью царской водки и брома; силикатную часть руды отфильтровывают и разлагают $HF+H_2SO_4$, а остаток сплавляют с пиросульфатом калия.

Руды цветных металлов переводят в раствор обработкой концентрированной HNO_3 или царской водкой. При большом содержании SiO_2 применяют смесь HF, HNO_3 и H_2SO_4.

Нагревание с фторидом аммония при 400° С применяют для разложения нефелинов и силикатов. Глиноземные материалы сплавляют с пиросульфатом калия и плав растворяют в соляной кислоте. Извлечение галлия из германита в раствор проводят азотной кислотой либо сплавлением тонко измельченной руды с едким натром в железном тигле и выщелачиванием плава водой [1314]. Почти все галлийсодержащие минералы можно перевести в раствор сплавлением с Na_2CO_3 и обработкой плава соляной кислотой [190, 215, 377, 500, 564, 975, 1193, 1194].

По данным Свифта [1376], при выпаривании солянокислых растворов солей галлия досуха на водяной бане потерь галлия не наблюдается. Однако не следует оставлять соляную кислоту

* Методы радиоактивационного определения галлия в минеральном сырье, промышленных материалах и биологических пробах изложены в соответствующем разделе гл. IV.

и летучие хлориды в соединениях галлия, подлежащих прокаливанию.

При определении галлия в минеральном сырье гравиметрические методы почти не применяются. Если же их и применяют, то берут большую навеску (100 *г*) и предварительно концентрируют галлий.

При анализе сфалерита и железных руд концентрирование галлия производят тиосульфатом натрия из раствора, полученного после восстановления металлическим цинком. Осадок прокаливают, сплавляют с бисульфатом калия, растворяют в H_2SO_4 и осаждают галлий купфероном. Определение заканчивают взвешиванием галлия в виде Ga_2O_3 [564].

При анализе германита германий удаляют из солянокислого раствора в виде тетрахлорида, медь и мышьяк отделяют кипячением с тонким листовым алюминием, молибден выделяют сероводородом; галлий экстрагируют эфиром, а затем осаждают купфероном из сернокислого раствора [564].

Боксит разлагают кипячением с раствором NaOH, выделяют галлий совместно с титаном купфероном, осадок прокаливают, сплавляют с бисульфатом и растворяют плав в оксалате аммония. Из слабокислого оксалатного раствора осаждают титан таннином, а затем, после добавления аммиака, выделяют галлий большим избытком таннина. Осадок прокаливают до Ga_2O_3 [564].

При условии отделения галлия экстрагированием эфиром осаждение его может быть проведено оксихинолином [1139, 1199].

Из объемных методов определения галлия в минеральном сырье используют комплексонометрический метод с индикаторами ксиленоловым оранжевым (в силикатах и шлаках) [961], морином (в силикатах и бокситах) [1202] и 7-(4-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислотой (образцы, содержащие алюминий) [98]. Последний индикатор позволяет определять галлий в присутствии достаточно больших количеств щелочноземельных металлов, Zn, Cd, Mn, Al (в виде фторидного комплекса) и PO_4^{3-}.

Полярографическое определение галлия в рудах и минералах. Без отделения Fe, Al и Co галлий можно определять полярографически в материалах, содержащих железо, при pH 4—5 на фоне KCl и пирокатехина. Цинк и никель мешают определению и должны быть отделены [202]. При определении галлия в бокситах его отделяют от главных компонентов последовательным применением анионного и катионного обмена. Полярографирование проводится на фоне насыщенного раствора NH_4Cl при 1,3—1,7 *в* [360]. Галлий может быть отделен экстрагированием эфиром из солянокислого раствора, а затем определен полярографически на фоне $NH_4OH + NH_4Cl$ [1169].

На фоне салицилата натрия — KCl (pH 4,0±0,2) галлий определяют в сфалерите и галените после их разложения сплав-

лением с $NaOH+Na_2O_2$ [543]. От мешающих элементов галлий отделяют электролизом с ртутным катодом на фоне 1 *N* NaOH.

При анализе руд галлий рекомендуют определять на фоне KCl при pH 5,35—6,35 (алюминий не мешает определению, цинк мешает) [1378], либо на том же фоне в присутствии глицина при pH 7—10 [1346] после отделения от сопутствующих элементов экстракцией смесью бензола с бутилацетатом (4 : 1) из 6 *N* HCl.

Флуориметрическое, фотометрическое и спектральное определение галлия. При анализе минерального сырья широко используются флуориметрические, фотометрические и спектральные методы. Из первых наибольшее распространение получили оксихинолиновый и родаминовый методы определения галлия, осуществляемые в двух вариантах — флуоресцентном и колориметрическом.

Флуориметрическое определение галлия с 8-оксихинолином [119, 138, 149, 158, 342, 344, 539, 921—923, 1003, 1010, 1072, 1154]. Навеску мелко растертого материала (для силикатов — 0,5 *г*, для бокситов — 0,3 *г*) в платиновой чашке смачивают водой, приливают 5 *мл* 40%-ной HF, 1 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), тщательно перемешивают и упаривают на водяной бане до удаления HF. Приливают еще 5 *мл* HF, перемешивают и вновь упаривают на водяной бане и затем на песчаной бане до удаления H_2SO_4. Прибавляют 3—4 *г* $K_2S_2O_7$ и сухой остаток сплавляют до получения прозрачного расплава. К застывшему плаву добавляют 20 *мл* HCl (1 : 3) и содержимое чашки переносят в стакан емкостью 100 *мл*. Стакан покрывают часовым стеклом, осторожно нагревают плав до растворения, не допуская упаривания раствора.

При разложении материала соляной и азотной кислотами (сульфидные руды) поступают следующим образом. 0,2—0,5 *г* мелко растертого материала в стакане емкостью 100 *мл* смачивают несколькими каплями воды, приливают 15—30 *мл* HCl (1 : 1) и умеренно нагревают на электрической плитке, не доводя раствор до кипения После удаления сероводорода приливают 3—5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане до прекращения обычно бурной реакции. Затем стекло снимают и раствор упаривают на водяной бане досуха. Для удаления азотной кислоты приливают 5 *мл* HCl (1 : 1), и снова упаривают досуха. Эту операцию повторяют еще дважды. Сухой остаток растворяют при слабом нагревании на водяной бане в 20 *мл* HCl (1 : 3), накрывая стакан часовым стеклом. Если проба содержит много свинца, то хлорид его вместе с нерастворенным остатком отфильтровывают и промывают 5—6 раз небольшими порциями HCl (1 : 1). Фильтрат упаривают и осадок снова растворяют в 20 *мл* HCl (1 : 3), как указано выше.

К холодному раствору, полученному после разложения исследуемого материала одним из указанных выше способов, прибавляют 1—2 *г* металлического кадмия и оставляют на 10—15 мин. для восстановления железа и выделения тяжелых металлов Растворы время от времени перемешивают стеклянной палочкой Полноту выделения тяжелых металлов контролируют, добавляя новую порцию металлического кадмия (поверхность кадмия не должна при этом покрываться темным налетом). Бесцветный раствор фильтруют в делительную воронку, предварительно промытую HCl (1 : 1), через маленькую воронку с тампоном из ваты и промывают дважды 3 *мл* HCl (1 : 3). Прибавляют смесь 13 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и 0,5 *мл* 1%-ного раствора трехвалентного титана. К полученному раствору (если в качестве восстановителя применяется раствор сульфата трехвалентного титана, то добавляют еще 0,5 *мл* HCl), кислотность которого равна 6 *N* HCl, добавляют 35 *мл* эфира, насыщенного 6 *N* HCl, и встряхивают в течение 1 мин. После отстаивания водную фазу

сливают в другую делительную воронку, также промытую 6 *N* HCl, прибавляют 5—8 капель раствора титана (при работе с $Ti_2(SO_4)_3$ добавляют также 5—8 капель HCl, уд. в. 1,19) и повторяют экстрагирование 35 *мл* эфира. Затем водный слой отбрасывают, а вторую эфирную вытяжку присоединяют к первой. Делительную воронку споласкивают 1—2 *мл* эфира, насыщенного 6 *N* HCl, и присоединяют их к объединенной эфирной вытяжке. Дают отстояться и отделяют остатки водного слоя. Эфирную вытяжку промывают 2 раза по 2—3 *мл* 6 *N* HCl, насыщенной эфиром, встряхивая каждый раз в течение 15 сек. Промывные жидкости соединяют вместе и для извлечения следов галлия встряхивают с 2—3 *мл* эфира в течение 15—20 сек. Эту эфирную вытяжку прибавляют к основной эфирной вытяжке. К полученной таким образом эфирной вытяжке приливают 20 *мл* воды, взбалтывают в течение 1 мин. и после отстаивания водный слой спускают в стакан емкостью 100 *мл*. Реэкстракцию водой повторяют еще раз и водный слой присоединяют к первой водной вытяжке. Приливают 0,5 *мл* 10%-ного раствора NaCl, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают на водяной бане до прекращения кипения (удаления эфира) и затем, сняв стекло, упаривают раствор досуха.

Сухой остаток растворяют в 10 *мл* 0,2 *N* HCl, раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 *мл*, споласкивают стакан водой, охлаждают и раствор в колбе доводят водой до метки. Отливают 5 *мл* испытуемого раствора в пробирку для сравнения, прибавляют 1 *мл* 20%-ного раствора гидроксиламина, 1 *мл* 5%-ного раствора тиомочевины, 6 *мл* 0,2 *N* раствора бифталата калия, перемешивают и оставляют стоять 20 мин. Затем прибавляют 1 *мл* 0,1%-ного раствора 8-оксихинолина, 3 (или 5) *мл* хлороформа и встряхивают 1 мин. В другую точно такую же пробирку приливают 2 *мл* 0,2 *N* HCl, разбавляют водой до 5 *мл*, прибавляют все реагенты в том же количестве, как указано выше, а затем из микробюретки стандартный раствор галлия (1 *мкг* Ga/*мл*) до достижения одинаковой интенсивности флуоресценции испытуемого раствора и раствора, взятого для сравнения. После прибавления каждой очередной порции стандартного раствора пробирку встряхивают в течение 1 мин. В конце титрования повторно встряхивают также и пробирку с испытуемым раствором.

Если при работе с 3 *мл* хлороформа на титрование идет больше 2 *мл* стандартного раствора галлия (1 *мкг* Ga/*мл*), а при 5 *мл* хлороформа больше 4 *мл* раствора галлия (1 *мкг* Ga/*мл*), то определение следует повторить, отбирая меньшую аликвотную часть испытуемого раствора.

При этом следует сначала прибавить такое количество 0,2 *N* HCl, чтобы довести общее содержание ее до 2 *мл*, разбавить раствор водой до 5 *мл* и лишь затем прибавлять все прочие реагенты и продолжать определение.

Параллельно анализу проводят холостой опыт.

Содержание галлия вычисляют по формуле

$$\%Ga = \frac{T \cdot A \cdot 25}{B \cdot H \cdot 10\,000},$$

где T — содержание Ga, *мкг/мл* стандартного раствора; A — объем стандартного раствора галлия, пошедший на титрование, *мл*; 25 — объем испытуемого раствора, *мл*; B — объем испытуемого раствора, взятый для определения, *мл*; H — навеска, *г*.

Флуориметрическое определение галлия может быть проведено с 8-оксихинальдином [1172]. Для этого образец разлагают, как описано выше, эфирный экстракт выпаривают для удаления эфира, остаток растворяют в HCl, добавляют воду, 1%-ный раствор оксихинальдина, 20%-ный раствор CH_3COONH_4 (pH 3,9) и экстрагируют хлороформом. В полученном хлороформном растворе определяют галлий.

В глинах, бокситах и других, содержащих алюминий рудах, галлий определяют фотометрическим методом с 5,7-дибром-8-оксихинолином [1120] и с дифенилкарбазоном [47].

Флуориметрическое определение галлия с родамином В [111, 112, 190, 265, 343, 582]. 0,1—0,25 *г* мелко растертой силикатной породы в платиновой чашке смачивают водой, приливают 5 *мл* HF, 5 капель H_2SO_4(1 : 1), тщательно перемешивают вращательным движением, помещают чашку на плитку с умеренным нагревом и упаривают до удаления HF. Затем чашку переносят на плитку с более сильным нагревом и упаривают до полноты удаления избытка H_2SO_4. В чашку с сухим остатком прибавляют 2 *г* $K_2S_2O_7$ и сплавляют до получения прозрачного расплава. Плав растворяют при слабом нагревании в 6 *N* HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 или 25 *мл* (в зависимости от содержания галлия) и доливают до метки 6 *N* HCl.

В случае сульфидных руд 0,1—0,25 *г* пробы в стакане емкостью 100 *мл* смачивают несколькими каплями воды, приливают 10—15 *мл* HCl (1 : 1), постепенно нагревают до кипения и осторожно кипятят в течение 10 мин. Дают раствору остыть, приливают 3—5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4), накрывают стакан часовым стеклом и после прекращения бурной реакции нагревают на плитке до кипения и кипятят до прекращения выделения пузырьков газа. Затем стакан снимают и раствор упаривают на водяной бане досуха. Для удаления HNO_3 приливают 3 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и снова упаривают досуха. Эту операцию повторяют дважды. Сухой остаток растворяют при слабом нагревании в 6 *N* HCl, охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 25—50 *мл* и разбавляют той же кислотой до метки.

Если исследуемый материал, помимо сульфидов, содержит значительную силикатную часть, то после удаления HNO_3 упариванием с HCl сухой остаток растворяют в HCl (1 : 1), нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают один раз соляной кислотой. Фильтр с остатком помещают в платиновую чашку, озоляют, смачивают 3 каплями H_2SO_4, приливают 3 *мл* HF, упаривают на плитке с умеренным нагревом до появления паров серного ангидрида и затем на плитке с более сильным нагревом до удаления избытка серной кислоты. Сухой остаток сплавляют с 0,5—1,0 *г* $K_2S_2O_7$, плав присоединяют к основному раствору и слабо нагревают до растворения. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 или 25 *мл* и разбавляют до метки 6 *N* HCl (разложение боксита и силиката можно проводить сплавлением с содой).

От раствора в мерной колбе, полученного одним из указанных выше способов, отбирают микропипеткой аликвотную часть от 0,2 до 2,0 *мл* (не более) в пробирку для колориметрирования (колориметрические пробирки следует предварительно сполоснуть 6 *N* HCl и дать жидкости стечь) и там, где это необходимо, разбавляют раствор до 2 *мл* 6 *N* HCl, прибавляют 2—3 капли 15%-ного раствора титана ($TiCl_3$ или $Ti_2(SO_4)_3$, нагревают, давая 2—3 раза вскипеть, и охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют еще 0,5 *мл* того же раствора титана (если исследуемый материал не содержит галлия, то нагревание с 2—3 каплями 15%-ного раствора титана можно опустить; в таком случае после добавления 0,5 *мл* раствора титана и взбалтывания дают постоять 10 мин.), 0,4 *мл* 0,5%-ного раствора родамина В и 3 *мл* эфиро-бензольной смеси * (9 *мл* эфира смешивают с 60 *мл* бензола) и энергично встряхивают 3—5 раз. После расслаивания жидкости сравнивают в ультрафиолетовом свете интенсивность свечения эфиро-бензольного слоя со свечением стандартных растворов шкалы. Последнюю готовят одновременно следующим образом: в ряд колориметрических пробирок отмеривают с помощью микробюретки (или микропипетки) 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12;

---

* О возможности использования других экстрагентов см. стр. 133 и 134.

0,14; 0,16; 0,20; 0,24; 0,32; 0,40 *мл* стандартного раствора с содержанием 0,5 *мкг* Ga/*мл*. При этом содержание галлия в растворах будет соответственно составлять: 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,10; 0,12; 0,16; 0,20 *мкг*. Приливают 6 *N* HCl до объема 2 *мл*, 0,5 *мл* 15%-ного раствора $TiCl_3$, 0,4 *мл* 0,5%-ного раствора родамина В, 3 *мл* эфиро-бензольной смеси, энергично встряхивают 5 раз и дают жидкости расслоиться. Если сравнение растворов производят не сразу, а спустя некоторое время, то растворы повторно взбалтывают; это допустимо еще по прошествии 2—3 час. после приготовления растворов.

Содержание галлия вычисляют по формуле

$$\%Ga = \frac{A \cdot O \cdot 100}{C \cdot H \cdot 1\,000\,000} = \frac{A \cdot O}{C \cdot H \cdot 10\,000},$$

где A — количество галлия в аликвотной части испытуемого раствора, найденное по шкале стандартных растворов, *мкг*; O — объем испытуемого раствора, *мл*; C — объем аликвотной части испытуемого раствора, *мл*; H — навеска, *г*.

При фотометрическом варианте родаминового метода окрашенные экстракты фотометрируют на фотоэлектроколориметре или на фотометре Пульфриха, используя зеленый светофильтр. Шкалу эталонных растворов готовят в интервале 0,2—10 *мкг* Ga [109, 120, 296, 345, 346, 389, 444, 512, 533, 734, 844, 1053, 1435].

Скребковой [452] предложен фотометрический метод определения галлия с бутилродамином В. Навеску анализируемого вещества сплавляют в корундовом тигле с Na_2O_2 и NaOH, плав выщелачивают водой, осадок гидроокисей переводят в раствор 6 *N* HCl и экстрагируют галлий амилацетатом. После реэкстракции водой раствор выпаривают, остаток растворяют в 6 *N* HCl, добавляют $TiCl_3$, бутилродамин и экстрагируют хлоргаллатбутилродамина В толуолом или бензолом. Оптическую плотность экстрактов измеряют на ФЭК-Н или спектрофотометре СФ-4 при 565 *нм*.

Флуориметрическое определение галлия в рудах и минералах можно проводить с сульфонафтолазорезорцином [363, 366] и с солохромовыми красителями [1005], а также с морином [463, 640, 712, 888, 1201, 1202] и в виде комплекса Ga — морин — купферон [672].

Из фотометрических реагентов используют хинализарин [1081, 1170], кристаллический фиолетовый [458, 762, 763], ксиленоловый оранжевый [258], глицинкрезоловый красный [259], малахитовый зеленый [931], метиленовый голубой [518], антипириновые красители [97], галлион [243], ПАН [1372], стильбазо [596], диокси-3,4-фенил-4′-азобензол [477]. Все эти методы требуют, как правило, предварительного отделения галлия экстракцией эфиром.

Спектральное определение галлия в силикатных породах и минералах. Метод основан на установлении зависимости между концентрацией галлия в образцах и относительным почернением пары линий Ga—Sn или Ga—In в их спектрах в области больших концентраций; при концентрациях <0,001% Ga устанавливается зависимость между концентрацией галлия и относительной интенсивностью пары линий Ga—Sn или Ga—In. Возбуждение спектров производится в угольной дуге постоянного тока с использованием эффекта фракционированной возгонки в катодном

слое. В качестве химического реагента, ускоряющего отгонку галлия, стабилизирующего условия горения дуги и устраняющего влияние различного состава образцов, применяют смесь 8 ч. NaCl и 2 ч. KCl. В случае образцов с высоким содержанием железа целесообразно применение смеси 8 ч. NaCl, 1 ч. KCl и 1 ч. AgCl. В качестве эталонов используют спектральночистый кварц с примесью известных количеств Ga_2O_3. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-4}$% Ga в силикатах. Квадратичная ошибка трехкратных определений 7% в области концентраций >0,001% и 10% для концентраций <0,001%.

Приготовление эталонов. В качестве основы для приготовления синтетических стандартов применяется чистый кварц SiO_2, предварительно проверенный спектрально. Галлий в стандарты вводят в виде Ga_2O_3. Исходный эталон, содержащий 3% Ga, готовят перемешиванием в агатовой или яшмовой ступке соответствующих навесок окиси галлия и кварца. Растирание производят со спиртом. Последовательным разбавлением исходного эталона кварцем приготовляют серию эталонов с содержанием 1; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001; 0,0003; и 0,0001% Ga. В стандарты и образцы добавляют «буфер» (8 ч. NaCl и 2 ч. KCl) в соотношении 1 : 1. В качестве внутреннего стандарта используют олово, которое вводят в «буфер» в виде $SnCl_2$ в концентрации 0,005%. В том случае, когда в образцах присутствует значительное количество олова, в качестве внутреннего стандарта применяют индий, вводимый в «буфер» в виде In_2O_3 в концентрации 0,05%. При анализе маложелезистых образцов возможно применение фона для внутренней стандартизации.

Выполнение определения. 20 *мг* стандарта или предварительно истертого образца смешивают на часовом стекле с 20 *мг* «буфера» и количественно переносят в отверстие нижнего электрода глубиной 5 *мм*, диаметром 3,5 *мм*. Затем заполненный электрод, который служит катодом, помещают в угледержатель. Верхний электрод — анод, представляет собой угольный стержень, заточенный на конус, длиной 4 *мм*, диаметром 6 *мм*. Диаметр заточенной части 3,5 *мм*. С помощью шаблона устанавливают межэлектродный промежуток, равный 3 *мм*. Стандарты и образцы (по три навески каждого) сжигают в дуге постоянного тока при напряжении 220 *в* и силе тока 15 *а*, с экспозицией 3 мин. Освещение щели спектрографа трехлинзовое с промежуточным изображением, ширина щели спектрографа 0,008 *мм*, промежуточная диафрагма 2. Регистрация спектров производится на контрастные спектрографические пластинки, тип II (чувствительность 16 ед. по ГОСТу, размером 9×12). Фотопластинки проявляют в метолгидрохиноновом проявителе в течение 5 мин., промывают и фиксируют обычным способом. Затем на микрофотометре МФ-2 фотометрируют следующие пары аналитических линий: Ga 2943,64 Å и Sn 3034,1 Å или Ga 2943,64 Å и In 2932, 62 Å. В качестве внутреннего стандарта можно использовать также фон вблизи аналитической линии галлия.

Для построения градуировочных графиков применяют метод трех эталонов. Графики строятся в координатах ΔS—$f\lg C$, где $\Delta S = \lg \frac{S_{Ga}}{S_{Sn}}$, а C—концентрация галлия в стандарте. В случаях концентраций <0,001% или анализа высокожелезистых образцов на оси ординат откладывают относительную интенсивность, равную $\lg = \frac{I_{Ga}}{I_{Sn}}$. Переход от почернений к интенсивностям

осуществляется с помощью характеристической кривой фотопластинки, построенной одним из известных методов. Для малых концентраций в значение интенсивностей линий галлия и олова вводят поправку на фон. Для высокожелезистых пород и минералов вводят поправку на железо. Для этого интенсивность линии Fe 2927,552 Å умножают на коэффициент 0,8 и вычитают из интенсивности линии Ga 2943,64 Å. Исправленную интенсивность линии галлия откладывают на оси ординат [77].

О спектральном определении галлия в рудах и минералах см. стр. 156, в горных породах и минералах [24, 42, 76, 81, 87, 130, 174, 193, 429, 430, 433, 447, 600—605, 664, 666, 681, 777, 823, 855, 872—874, 883, 912, 929, 944, 974, 977, 997, 1079, 1086, 1102, 1113, 1114, 1129, 1151, 1165, 1182, 1183, 1192, 1194, 1262, 1268, 1275, 1293, 1303, 1319, 1333, 1400, 1415, 1418, 1423], бокситах [185, 664, 989, 1012, 1143, 1144, 1183], сфалеритах [2, 42, 254, 284, 428, 664, 700, 827, 885, 886, 1129, 1261, 1292], других рудах цветных металлов [6, 54, 55, 56, 78, 82, 83, 125, 185, 429, 586, 587, 944, 1059, 1103, 1113, 1114, 1151, 1325, 1333, 1362, 1418], урансодержащих материалах [639].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В КОНЦЕНТРАТАХ, УГЛЯХ, ЗОЛАХ, А ТАКЖЕ В ПЫЛЯХ И ДРУГИХ ОТХОДАХ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Содержание галлия в концентратах комплексной переработки тех руд, в которых он содержится в виде примеси (алюминатные растворы, анодный сплав и др.), а также продуктах сжигания и газификации угля может составлять 1% и более. Поэтому для определения галлия могут быть применены весовые и особенно объемные методы, хотя, как и в случае анализа минералов и руд, часто применяются фотометрические и флуориметрические методы.

Весовое определение. Для весового определения галлия в технических продуктах предложен метод осаждения его пирролидиндитиокарбаматом [837]. Путем эфирной экстракции из 6 *N* HCl в присутствии $TiCl_3$ и последующей экстракции диэтилдитиокарбаминатов из водного раствора при pH 8—9 четыреххлористым углеродом достигают отделения всех элементов, кроме As^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Se^{4+} и Mo (VI), которые выделяют в виде сульфидов.

Определение галлия в пыли производят осаждением в виде купферона-та после предварительного отделения его от мешающих элементов экстрагированием эфиром в присутствии $Na_2S_2O_3$ для восстановления Fe^{3+} [1370].

Комплексонометрическое определение галлия. Для определения галлия в алюминатных щелоках к 50 *мл* пробы приливают концентрированную HCl до концентрации ее 5,5—6 *М*. Отфильтровывают гуминовые кислоты и экстрагируют галлий дважды эфиром, порциями по 70 *мл*. Экстракты промывают 80 *мл* HCl (1 : 1) для удаления основной массы алюминия. Затем галлий реэкстрагируют 1 *М* NaOH, порциями 50 и 30 *мл*. Из реэкстракта удаляют эфир нагреванием и остаток разбавляют до 100 *мл*. Аликвотную часть 25—50 *мл* раствора нейтрализуют по фенолфталеину добавлением HCl (1 : 1), вводят ацетатный буферный раствор до pH 4, прибавляют для маскировки алюминия 1—2 *мл* раствора, содержащего 34 *г* NaF и 20 *г* $Na_2B_4O_7$ в 1 *л* и нейтрализованного по фенолфталеину, 5 капель

дифенилкарбазона, 1 каплю раствора метиленового голубого, несколько граммов твердого комплексоната V (5+) и избыток 0,01 *М* раствора ЭДТА. Последний оттитровывают раствором ацетата цинка [1331, 1332].

Следовые количества галлия в красном шламе (побочный продукт в алюминиевой промышленности) определяют обратным титрованием избытка комплексона III раствором нитрата висмута в присутствии ксиленолового оранжевого [1119]. Предварительно галлий отделяют экстракцией изопропиловым эфиром в присутствии $TiCl_3$. Эфирный экстракт выпаривают, остаток растворяют в HNO_3, добавляют NaF и $Na_2B_4O_7$, а затем аскорбиновую кислоту для полного восстановления следов Fe (III). После установления pH 2 титруют, как указано выше.

Вместо эфирной экстракции галлий совместно с Fe(II) и Sb (III) может быть отделен от других элементов на анионите дауэкс 1×4 и оттитрован в растворе метанола при pH ~4 стандартным раствором ЭДТА. Титрование проводится в ультрафиолетовом свете в присутствии морина до погашения флуоресценции [861].

Этот же индикатор используют для определения галлия в золе и пыли газовых заводов [761, 1370]. 0,5—2 *г* тонко растертого образца сплавляют с шестикратным количеством соды, плав выщелачивают водой и после добавления HCl раствор выпаривают досуха для коагуляции SiO_2 и удаления германия и мышьяка. Остаток растворяют в HCl, удаляют SiO_2 обработкой HF; остаток сплавляют с бисульфатом калия. Плав выщелачивают 1,5 *N* HCl и осаждают Sn^{4+} сероводородом. Фильтрат после удаления H_2S упаривают, охлаждают, добавляют $Na_2S_2O_3$ (для восстановления Fe^{3+}), HCl и экстрагируют эфиром. Экстракт упаривают, остаток растворяют в HCl (1 : 1) и осаждают железо избытком NaOH. Фильтрат нейтрализуют серной кислотой и добавляют купферон. Осадок купфероната галлия прокаливают и взвешивают.

Можно также осадок Ga_2O_3 сплавить с $KHSO_4$, выщелочить плав 1%-ной HCl и оттитровать галлий в ацетатном буфере (pH 3,8) раствором комплексона III в присутствии морина или пирокатехинового фиолетового. Титрование следует проводить в растворе, содержащем 50% C_2H_5OH, в ультрафиолетовом свете.

Для отделения железа вместо NaOH можно применить Na_2CO_3 [500]. В этом случае фильтрат после отделения осадка подкисляют, удаляют углекислоту кипячением, прибавляют 50—100 *мг* винной кислоты, аммиачный буферный раствор (до фиолетовой окраски по индикатору конго-красный), нагревают раствор до кипения, прибавляют индикатор эриохром черный Т и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III до получения голубой окраски, после чего вводят еще 2—3 *мл* раствора последнего. Избыток комплексона III оттитровывают раствором соли цинка до появления малиновой окраски.

Винковецкой и Назаренко [121] предложено ванадатометрическое определение галлия в анодном сплаве. 0,2—0,5 *г* сплава разлагают в царской водке, нерастворимый в кислоте остаток сплавляют с пиросульфатом калия. Мешающие элементы (Fe, Cu, Zn, Sn и др.) отделяются при осаждении галлия в виде $Ga(OH)_3$ или на коллекторе $Al(OH)_3$ с пиридином. Осадок растворяют в горячей HCl (1 : 1), разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 (во избежание образования осадка титана), 20 *мл* ацетона и осаждают галлий 5, 7-дибромоксихинолином. Осадок растворяют в H_2SO_4, прибавляют избыток ванадата аммония и оттитровывают его остаток раствором соли Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты.

Фотометрическое и флуориметрическое определение галлия. 8-Оксихинолин использован для колометрического определения галлия в анодном сплаве [528, 539] и флуориметрического определения в пылях свинцового, медного

и цинкового производства [139, 158]. Методы переведения навески образца в раствор аналогичны описанным выше. От большинства мешающих элементов галлий отделяют экстракцией $GaCl_3$ из 6 *N* HCl после восстановления Fe^{3+}, а также Sn^{2+}, As^{3+}, Cu^{2+} и Pb^{2+} металлическим кадмием. Оксихинолинат галлия экстрагируют хлороформом из раствора, содержащего фталатный буфер (pH 2,6), и определяют его методом визуального флуориметрического титрования в затемненной комнате или камере. Этим методом можно определять 0,5—10 *мкг* Ga в пылях производства цветных металлов [139, 158].

Алимариным [143] предложен колориметрический метод определения галлия в каменноугольной золе с 5,7-дихлор-, 5,7-дииод- и 5-нитрозо-8-оксихинолином. После разложения золы смесью H_2SO_4 и HF, сплавления остатка с пиросульфатом калия и выщелачивания плава водой раствор упаривают почти досуха и остаток растворяют в 2 *N* HCl. Для восстановления Fe (III) в Fe (II) исследуемый раствор пропускают через редуктор, наполненный порошком висмута. Затем отделяют галлий экстракцией эфиром из 5,6—6 *N* HCl, отгоняют эфир нагреванием раствора на водяной бане досуха, растворяют остаток в воде, слегка подкисленной HCl, разбавляют раствор в колбе емкостью 250 *мл* водой до метки и в аликвотной части (1 *мл*) определяют галлий с одним из указанных выше реагентов.

Очень широкое применение для определения галлия в углях, золах углей и в отходах цинкового и свинцового производств нашел родамин В.

При анализе углей 1—5 *г* пробы (в зависимости от предполагаемого содержания галлия в исследуемом материале), насыпанной тонким слоем в фарфоровый противень, помещают в открытую муфельную печь для озоления при хорошем доступе воздуха. Доводят температуру до 400—450° С и выдерживают до полного выгорания углерода. Золу переносят в платиновую чашку, смачивают водой и обрабатывают так же, как указано при анализе бокситов и силикатов (стр. 181). Из полученного солянокислого раствора галлий экстрагируют после добавления родамина В эфирно-бензольной смесью в присутствии $TiCl_3$ и сравнивают в ультрафиолетовом свете интенсивность свечения органического слоя со свечением стандартных растворов. Метод позволяет определять галлий при его содержании $>10^{-4}$% с ошибкой <20% [111, 112, 531, 1406].

Золу углей можно разлагать порошком NH_4F при 300—400° С [489] либо смесью H_2SO_4 и HNO_3 при 500—550° С [1406]. После отделения кремнекислоты проводят колориметрирование извлеченного хлоргаллата родамина В [358, 489, 512, 1403, 1406]. Аналогично определяют галлий в продуктах и полупродуктах производства алюминия [489, 533] и цинка [345, 346, 349, 453. 621, 996, 1089, 1435], а также в медных и свинцовых концентратах [109, 345, 346, 349, 453, 1435]. Разложение проводится смесью HF, HNO_3 и H_2SO_4. После цементации тяжелых металлов на металлическом кадмии экстрагируют хлоргаллат родамина В эфиро-бензольной смесью в присутствии $TiCl_3$ и окрашенный экстракт фотометрируют на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром.

При замене родамина В бутилродамином В чувствительность определения галлия возрастает на порядок [452].

В пробах цинкового, свинцового, медно-кадмиевого концентратов и кеков, вельц-окиси, шлака ватержакетной плавки, пы-

ли из β-фильтра и котрельной пыли галлий определяют флуориметрически с сульфонафтолазорезорцином [121, 363, 366].

Метод позволяет определять до 0,2 *мкг* Ga, что при навеске 1 *г* составляет $2 \cdot 10^{-5}$%.

Навеску разлагают концентрированной HCl, мешающие элементы отделяют цементацией на металлическом кадмии и экстракцией эфиром, остаток после выпаривания эфира растворяют в соляной кислоте и после добавления хлорацетатного буфера, гидроксиламина, спирта и раствора сульфонафтолазорезорцина сравнивают флуоресценцию испытуемого раствора с флуоресценцией серии эталонов, приготовленных одновременно.

В сложных по составу продуктах цветной металлургии (пыли, концентраты, кеки, хвосты от флотации руды и т. п.) галлий может быть определен колориметрически с кверцетином [571], а также с сульфоназо и его диметил- и дибромпроизводными [569, 571]. Пробу разлагают известными методами. Определение проводят после выделения тяжелых металлов на металлическом кадмии и экстрагирования галлия эфиром в присутствии $TiCl_3$.

Ямпольским [596] для фотометрического определения галлия в различных полупродуктах производства цинка и алюминия предложен реагент стильбазо.

В вельц-окислах и клинкерах галлий определяют фотометрически с бриллиантовым зеленым [620, 865, 867].

В углях и золах галлий определяют фотометрически с малахитовым зеленым [740, 931]. Преимущество метода — возможность определения 0,001% Ga без его предварительного отделения. При применении же эфирной экстракции можно определять еще меньшие количества галлия.

Ксиленоловый оранжевый использован для фотометрического определения галлия в концентратах индия и галлия [258].

Спектральное определение галлия. Пламенно-фотометрическое определение галлия в концентратах и полупродуктах производства. Метод основан на измерении интенсивности линии галлия $\lambda = 417{,}2$ *нм* в спектре ацетилено-воздушного пламени, получаемом при введении в него раствора пробы и пробы с добавками галлия [408].

В фотометрируемые растворы добавляют 5% бутанола для увеличения интенсивности излучения. Используется спектрофотометр для пламени с записью спектра, позволяющий точно учитывать величину фона пламени. Чувствительность метода 0,025% Ga. Продолжительность одного определения 1—2,5 часа. Точность метода ±10 отн.%.

0,5—1,0 *г* анализируемого материала разлагают при нагревании либо с HNO_3 и HCl, либо с H_2SO_4 и HF. Избыток кислоты выпаривают. Раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 25—50 *мл* и разбавляют водой до метки.

При неполном разложении пробы производят дополнительную обработку — сплавление с пиросульфатом калия. К полученному плаву добавляют 5 *мл* HCl (уд. в. 1,19) или HNO_3 (уд. в. 1,40) и выщелачивают плав водой, переносят в стакан и нагревают. Раствор (100—120 *мл*) нейтрализуют аммиаком до перехода окраски метилового оранжевого из розовой в желтую. Затем раствор подкисляют снова 1 или 2 каплями HCl (уд. в. 1,19) до розовой окраски и добавляют 3—4 *г* уротропина, кипятят в течение 30 мин После охлаждения отфильтровывают гидроокиси, промывают их на фильтре 2%-ным раствором NH_4Cl и растворяют в 5 *мл* 5 *N* HCl. Фильтрат с промывными водами упаривают до небольшого объема и переводят в мерную колбу емкостью 25—50 *мл*.

Для фотометрирования анализируемый раствор разбавляют в зависимости от содержания галлия так, чтобы концентрация его составляла 5—100 *мкг* Ga/*мл*. Ориентировочно содержание галлия можно определить, сравнив запись спектра для раствора пробы и для стандартного раствора, содержащего 100 *мкг* Ga/*мл*.

Отбирают аликвотные части 0,5—5 *мл* исходного раствора в три стакана, добавляют 0,25 *мл* 5 *N* HNO_3 и 0,5 *мл* бутанола. Раствор в первом стакане разбавляют водой до 10 *мл*; во второй стакан добавляют отмеренное количество стандартного раствора, содержащего 100 или 500 *мкг* Ga, в третий 200 или 1000 *мкг* Ga, в зависимости от содержания его в образце. Содержимое второго и третьего стаканов разбавляют водой до 10 *мл* и получают растворы пробы с добавками 10 и 20 *мкг* Ga/*мл* или 50 и 100 *мкг* Ga/*мл*. Растворы дважды фильтруют через сухой фильтр и фотометрируют при ширине щели 0,05—0,1 *мм*, записывая спектр в области 415—419 *нм*.

Повторяют запись спектра, вводя в пламя растворы в обратном порядке. Измеряют высоты пиков линий элемента над фоном для раствора пробы h_x и пробы с добавками h_{x+a} и берут средние значения. Концентрацию элемента в анализируемом растворе определяют по формуле

$$x = \frac{a \cdot h_x}{h_{x+a} - h_x},$$

где x — концентрация элемента в анализируемом растворе, *мкг/мл*; a — добавка элемента, *мкг/мл*.

Из среднего значения $x_{ср}$ рассчитывают содержание элемента в пробе по формуле

$$\%M = \frac{x_{ср} \cdot 100}{b \cdot 1000},$$

где b — концентрация пробы в анализируемом растворе, *мг/мл*; 1000— коэффициент пересчета, *мг* в *мкг*.

Спектральное определение галлия (совместно с Ge, In и Tl) в продуктах обогащения руд и отходах цинковой, свинцовой, оловянной и медной промышленности. Метод основан на испарении анализируемого порошка пробы в пламя угольной дуги постоянного или переменного тока [408]. При определении галлия (и германия) испарение пробы производят из канала угольного электрода. Определению галлия (и германия) мешают следующие линии: W 2910,48 Å; Ni 2907,46 Å; Fe 2816,66 Å; Ta 2698,30 Å. Чувствительность определения галлия (и германия) зависит от состава анализируемой пробы. Так, для галлия чувствительность определе-

ния в продуктах обогащения руд, промышленных продуктах и отходах цинковой, свинцовой, оловянной и медной промышленности равна около $1—3 \cdot 10^{-4}$%. Воспроизводимость ±11—13%. Продолжительность анализа 10—12 проб ~6 час. В качестве основы для приготовления эталонов используют окиси Zn, Sn, Fe, Pb, Cu, Si и Al, а также оловянные сульфидные и окисленные цинковые, свинцовые и медные руды и концентраты. В дуговых спектрах перечисленных веществ должна отсутствовать линия Ga I 2943,64 Å.

Исходный эталон, содержащий 1% Ga, готовят смешиванием и растиранием окиси галлия с навесками тонко растертых (150 меш) окисей Zn, Sn, Si, Pb, Fe, Al и Cu. Такие же навески оловянной, сульфидных и окисленных цинковых, свинцовых, медных руд и концентратов смешивают и растирают с окисью галлия (Ge, In, Tl). Последовательным разбавлением исходного эталона соответствующей окисью, рудой или концентратом готовят серию эталонов, содержащих Ga (Ge, In, Tl) в следующих концентрациях: $1 \cdot 10$, $1 \cdot 10^{-1}$, $3 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $3\ 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$%.

Если состав анализируемых проб неизвестен, необходимо установить его на основании качественного спектрального анализа, пользуясь так называемыми контрольными линиями. Навеску пробы (эталона) смешивают с графитовым порошком (1 : 1), содержащим 1,5% Bi_2O_3, 60 *мг* смеси помещают в отверстие (диаметр 4 *мм*, глубина 8 *мм*) нижнего электрода — анода диаметром 6 *мм* и покрывают тонким слоем графитового порошка. Верхний электрод — катод затачивают на усеченный конус. Расстояние между электродами 3 *мм*, сила постоянного тока 8 *а*, экспозиция 60 сек. Щель спектрографа ~0,015 *мм*. Регистрацию спектров производят на фотопластинках «спектральные», тип. II. Для повышения чувствительности на одно место фотопластинки последовательно фотографируют спектры двух навесок одной пробы или стандартной смеси. На одной и той же фотопластинке трехкратно фотографируют двойные спектры каждой анализируемой пробы и нескольких эталонных смесей соответствующей серии. Экспонированную пластинку проявляют метолгидрохиноновым проявителем при ~20° С в течение 4—6 мин. и фотометрируют с помощью микрофотометра МФ-2 следующие пары линий: Ga I 2943,64 Å и Bi I 2809,63 Å. На основании данных фотометрирования строят градуировочные кривые в координатах: логарифм концентрации Ga (Ge) — разность почернений линий Ga (Ge) и Bi. Каждая точка на кривой представляет собой среднее значение из промера трех спектров. По данным фотометрирования в спектрах анализируемых проб тех же линий Ga (Ge) и Bi по соответствующим градуировочным кривым находят содержание Ga (и Ge).

См. также определение галлия в продуктах свинцового, цинкового и оловянного производств [19, 54—56, 79, 83, 284, 374, 375, 586, 737]; определение галлия в углях [84, 254, 1248, 1400] и продуктах его переработки [648, 883, 1151]; в слюдах и сланцах [826, 942, 1184]; в золах [185, 649, 701, 1184, 1400]; в колчедане, огарке и котрельной пыли [283]; в накипях, отложениях, шламах, включениях и т. д. [399].

Полярографическое определение галлия в продуктах цветной металлургии. **Разложение пробы** кислотами, выделение тяжелых металлов цементацией металлическим кадмием, экстракция хлорида галлия эфиром, реэкстракция и вторичная экстракция производятся так, как описано выше, но перед экстракцией

не добавляют раствор Ti^{3+}. Экстракт упаривают на водяной бане после добавления к нему 0,5 *мл* 10%-ного раствора NaCl. К сухому остатку приливают 2,5 *мл* раствора фона (138 *г* кристаллической салициловой кислоты и 58,5 *г* NaCl растворяют в 1 *л* воды), по каплям аммиак (1 . 1) до растворения выпавшей салициловой кислоты. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 *мл* и прибавляют 2—3 капли HCl. Раствор при этом приобретает фиолетовую окраску и салициловая кислота снова осаждается Добавляют по каплям аммиак до перехода окраски в красно-коричневую; салициловая кислота при этом растворяется Разбавляют до метки водой, перемешивают, отбирают 10 *мл* раствора, прибавляют 4 капли 0,1%-ного раствора желатина, пропускают азот в течение 15 мин. и полярографируют, начиная с потенциала 0,7 *в* при общем напряжении на реохорде 2 *в*. Содержание галлия рассчитывают методом стандартных серий [26—28, 500].

Салициловокислый фон используется также при определении галлия (и других примесей) в индиевом, таллиевом и германиевом концентратах [29] Описано определение галлия в пылях свинцовых и цинковых производств на аммонийно-аммиачном фоне [169, 332] и в возгонах вельц-печи на фоне роданида калия [521].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ГЛИНАХ И ПОЧВАХ

Определение галлия в глинах и почвах проводится почти исключительно спектральными методами анализа.

Большое число исследований по определению содержания галлия в глинах выполнено Аренсом [600—603, 605]. Описан анализ глинозема с применением в качестве буфера смеси графита, лития и олова [907]. Чувствительность такого анализа $\sim 5 \cdot 10^{-4}\%$.

Рядом исследователей проведено определение галлия в подстилающих глинах, содержащих титан [1272, 1334]. См. также [23, 24, 86, 600—603, 605, 664, 686, 907, 1183, 1272, 1334].

Для определения галлия в почвах пробы прокаливают при 450° С для удаления органических веществ. Остаток тщательно смешивают с графитовым порошком, содержащим серебро и палладий (внутренний стандарт), помещают образец в графитовый катод и возбуждают спектр в дуге постоянного тока [653, 1013] Остаток после прокаливания можно сплавить с Na_2CO_3 и после растворения плава в HCl и удаления SiO_2 определить галлий в растворе, используя палладий и германий в качестве внутреннего стандарта [544]

Однако гораздо чаще химическое обогащение проводится с помощью органических реагентов (см. стр. 161 и 162 и работы [23, 1118, 1357]). Методики по определению содержания галлия в почвах спектральным методом приведены в книге Боровик-Романовой [81], а также в работах [544, 1013, 1357, 1400] О возможности использования полярографического метода для определения галлия в почвах см [386]

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ВОДАХ

При определении в природных водах микроэлементов, в том числе и галлия, иногда проводят анализ без предварительной обработки. В большинстве же случаев применяют методы с предварительным концентрированием микроэлементов, которое осуществляется различными способами.

Наиболее простой способ концентрирования заключается в упаривании вод до сухого остатка. Многие авторы применяют предварительное химическое концентрирование.

Описаны методы выделения из воды следов металлов, в том числе галлия, экстракцией растворами диэтилдитиокарбамата, 8-оксихинолина и дитизона в хлороформе [696, 1219, 1220] Экстракты упаривают и в остатках, после добавления буфера и раствора соли бериллия, служащего внутренним стандартом, определяют галлий спектральным методом Описанным способом можно определить галлий и другие элементы при концентраци их в исходной жидкости до 1 *мкг/л* [1219]

Можно провести концентрирование, не прибегая к экстрагированию: к пробе воды добавляют 8-оксихинолин, ацетат аммония, таннин и тионалид, выделившийся осадок озоляют, золу перемешивают с графитовым порошком и анализируют спектрально, возбуждая спектры в дуге постоянного тока [1325]

Разработана также методика определения в природных водах галлия (Ge, Be и некоторых других редких элементов) путем соосаждения с $Al(OH)_3$, основанная на аналогии свойств их гидроокисей, образующихся в аммиачной среде [350]. В качестве коллектора может быть использована гидроокись железа [383] Осадок растворяют в HCl, Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+} треххлористым титаном, экстрагируют галлий диизопропиловым эфиром и определяют колориметрически с родамином В. Определение галлия в природных водах спектральным методом см. также в работах [81, 696, 697, 1219, 1220, 1325].

Следы галлия в воде могут быть определены по измерению интенсивности флуоресценции в ультрафиолете хлороформного раствора его комплекса с купфероном и мурином [672], с люмогаллионом ($1 \cdot 10^{-9}$%) [69], оксихинолината галлия [158, 539, 921, 922, 1072]. Предварительно галлий отделяют экстрагированием эфиром из 6 *N* HCl.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Определение галлия методом спектрального анализа требует предварительного химического концентрирования. С применением последнего возможно определение $2 \cdot 10^{-4}$% Ga [81].

Описано определение галлия в золе растений с использованием экстрагирования его хлороформными растворами диэтилдитиокарбамата, 8-оксихинолина и дитизона. После отгонки хлороформа и добавления растворов соли бериллия (внутренний стандарт) и нитрата калия (буфер) смесь комплексов металлов озоляют, остаток растворяют в царской водке, выпаривают, растворяют в HCl и наносят на угольный электрод В 1 *г* сухого растительного материала возможно определение 1 *мкг* Ga [1221]

Разработан спектральный метод определения следовых количеств галлия и некоторых других элементов в маслах и биологических материалах [81, 184, 1221, 1323], а также в золе синтетического волокна [972] Концентрирование в последнем случае проводят экстрагированием хлороформом комплексов элементов с пиролидиндитиокарбаматом и дитизоном Чувствительность анализа $1 \cdot 10^{-6}$%. Содержание галлия в бумаге находят, исследуя золу образца эмиссионным методом [498].

Для определения следов галлия и некоторых других элементов в органических соединениях пробу смешивают со спектральночистым $SrSO_4$ и затем органическую часть пробы удаляют мокрым озолением смесью $H_2SO_4 + HNO_3$. Полученный концентрат примесей подвергают спектральному анализу с эталонами, приготовленными на основе $SrSO_4$, при возбуждении спектров в дуге постоянного тока. Минимально определяемые концентрации примесей $3 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-7}$% [400].

Можно определять содержание галлия в биологических материалах путем измерения интенсивности флуоресценции хлороформного раствора оксихинолината галлия в ультрафиолетовом свете [774], либо методом пламенной фотометрии [670].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ГЛИЦЕРИНОВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАННАХ

Анализируемый 6 *N* HCl раствор, содержащий 13—15 *мг* Ga, разбавляют водой до 50 *мл* и дважды экстрагируют эфиром, насыщенным HCl. Из органической фазы реэкстрагируют индий 6 *N* HCl, насыщенной эфиром (3—4 раза), экстракт нагревают до удаления эфира; остаток, содержащий галлий, растворяют в 2%-ной HCl, устанавливают pH 3,5 раствором CH_3COONa, нагревают и титруют Ga^{3+} 0,02 *M* раствором комплексона III в присутствии 3 капель комплексоната меди (0,42 *M* раствор комплексона III и 0,02 *M* $CuSO_4$) и 4 капель 0,10%-ного этанольного раствора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Средняя ошибка определения галлия составляет 1,2% [722].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В СПЛАВАХ

Определение галлия в алюминиевых сплавах. Сплав растворяют в HCl, или в HCl с последующим добавлением HNO_3. При большом содержании галлий можно определить весовым методом. Для этого полученный солянокислый раствор экстрагируют эфиром, соэкстрагированные следы меди удаляют электролизом. Электролит, содержащий галлий и следы железа, выпаривают, остаток прокаливают и сплавляют с NaOH, обрабатывают плав водой и отфильтровывают $Fe(OH)_3$. Из фильтрата осаждают галлий оксихинолином [834]. Можно извлечь галлий из солянокислого раствора изоамиловым спиртом или уксусноэтиловым эфиром в присутствии гидроксиламина (для восстановления Fe^{3+}) или тиосульфата (для восстановления Cu^{2+}) и после реэкстрагирования галлия определить содержание его флуориметрически, измеряя интенсивность флуоресценции хлороформного раствора 5,7-дихлор- или 5,7-дибромоксихинолината галлия [1006, 1007, 1172, 1173].

Описан также метод полярографического определения галлия и алюминия в алюминиевых сплавах после предварительного отделения Cu, Fe, Zn, Ni, Ti и Pb восстановлением на ртутном катоде при потенциале от —1,1 до —1,2 *в* [727]. Метод основан на том, что алюминий и галлий образуют с натриевой солью 5-сульфо-2-окси-α-бензолазо-2-нафтола комплексные соединения, восстанавливающиеся на капельном ртутном катоде. Чувствительность $4 \cdot 10^{-6}$—$2 \cdot 10^{-3}$ *моль* Ga/*л* ($E_{1/2}$ =—0,54 *в*). Полярографирование производят при pH 5,53 в ацетатном буферном растворе в присутствии KCl и желатина. При больших концентрациях алюминия галлий отделяют от него экстрагированием эфиром из 6 *N* HCl.

О спектрографическом определении галлия в алюминиевых сплавах см. работы [785, 1256].

Определение галлия в магниевых сплавах. Большие и малые количества галлия определяются весьма точно на фоне раствора сплава колориметрическим методом с применением галлиона ИРЕА [243, 326]. Метод позволяет определять 0,01—6% Ga. Точность метода при содержании 0,01—0,50% Ga составляет 0,005—0,04%, при содержании 0,5—6% Ga она равна 0,05—0,25%.

0,5 *г* сплава при содержании 0,01—0,5% Ga растворяют в 10 *мл* HCl (1 : 1), слегка выпаривают до начала выпадения солей, разбавляют водой, подогревают, переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл* и перемешивают.

Для определения $n \cdot 10^{-1}$—6% Ga растворяют 0,1 *г* сплава в 5 *мл* HCl, раствор слегка упаривают до начала выпадения солей, разбавляют водой, подогревают, затем переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл* и перемешивают. При растворении сплава следует обязательно следить за полнотой растворения. Если на дне стакана имеются крупинки металлического галлия, добавляют при растворении сплава по каплям 30%-ную H_2O_2. В полученном растворе определяют содержание галлия методом стандартных серий или фотометрически с красным (оранжевым) светофильтром.

Куненкова [309] рекомендует весовой метод определения галлия, основанный на осаждении его аммиаком в присутствии $\geqslant$10 *г* NH_4Cl на 100 *мл* раствора; полученный осадок переосаждают. Небольшие количества галлия в магниевых сплавах лучше всего определять спектральным методом [145].

Определение галлия в медных сплавах. При содержании<10% Ga определение его проводят пламенно-фотометрическим методом [406, 746, 1097], используя пламя гремучего газа, а фотометрирование проводят по линии 417,2 *нм*. Чувствительность определения —0,1 *мкг* Ga/*мл*.

0,1 *г* пробы растворяют в минимальном количестве HNO_3 и полученный раствор разбавляют до 100 *мл* при содержании до 1% Ga и до 1 *л* — при содержании до 10% Ga. Фотометрируют, сравнивая отсчеты с отсчетами растворов, содержащих соли галлия и меди.

При содержании в сплаве до 1% Ga в стандартных растворах должно быть 0—10 *мкг* Ga/*мл* и 995 *мкг* Cu/*мл*; при содержании в сплаве до 10% Ga стандартные растворы содержат те же количества галлия и 95 *мкг* Cu/*мл*. Основные стандартные растворы готовят растворением 1 *г* Ga в HCl и разбавлением полученного раствора до 1 *л* (1 *мг* Ga/*мл*), растворением 4 *г* металлической меди в минимальном количестве азотной кислоты и разбавлением до 1 *л* (4 *мг* Cu/*мл*).

При большом содержании галлия применяют весовой метод [309]. Методика основана на предварительном осаждении меди сероводородом или тиосульфатом натрия и последующем осаждении $Ga(OH)_3$ аммиаком. В другом варианте галлий и частично медь осаждают аммиаком, а затем галлий переосаждают пиридином. В обоих случаях осадки прокаливают при 900—1000°C и взвешивают в виде Ga_2O_3.

Определение галлия в сплавах Cu — Be. Небольшие количества галлия (порядка 0,1—1%) определяют в сплавах Cu—Be переменнотоковой полярографией на фоне роданида калия (1,0 *моль/л*) и HCl (0,6 *моль/л*). Пик потенциала галлия:—0,87 *в* (нас. к. э.) [1178].

Определение галлия в соединениях типа $A^{III}B^{V}$ и $A^{III}B^{VI}$ (сплавы As—Ga, As—P и Ga—Se). Черниховым и Черкашиной [540] описан метод анализа сплава As—Ga, основанный на растворении его в смеси $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ и титровании в полученном растворе мышьяка броматом калия. Титрование ведется потенциометрически или визуально, в последнем

случае в присутствии индикатора метилового красного. Содержание галлия находят по разности.

Для точного анализа арсенида галлия разработан метод косвенного дифференциального спектрофотометрического определения галлия с ЭДТА в присутствии меди [954].

Галлай и Алимариным [133] предложен метод амперометрического определения галлия в арсениде и фосфиде галлия. Мышьяк и фосфор не мешают определению галлия до соотношения Ga : Э=1 : 1,5.

5 *мг* измельченного образца (навеску берут на микровесах с точностью до 0,01 *мг*) помещают в микростаканчик и растворяют при нагревании в 1 *мл* концентрированной H_2SO_4 с добавлением ~0,15 *г* $(NH_4)_2SO_4$. После охлаждения к раствору прибавляют 2 *мл* воды и смесь нагревают до полного растворения сульфата галлия. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 *мл* и нейтрализуют насыщенным раствором NaOH по метиловому оранжевому до желтой окраски, затем прибавляют каплю H_2SO_4 до получения розовой окраски. Раствор в колбе разбавляют водой до метки. Помещают 2 *мл* приготовленного раствора из колбы в микроячейку и титруют галлий 0,1 *М* этанольным раствором БФГА. Титрование проводится по току окисления реагента при потенциале графитового электрода +1,1 *в* (нас. к. э.).

В арсенидных сплавах галлий может быть определен методом рентгеновской флуоресценции [873]. Для определения галлия в сплаве Ga — Se (Ga~46,65%, Se~52,83%) используют метод обратного потенциометрического (автоматического) титрования избытка ЭДТА раствором соли цинка. Титрование проводят в ацетатном буферном растворе (pH 3,6) [828]. В электролюминофорах Zn—Se галлий определяют спектральным методом в дуге постоянного тока при 10 *а*. Аналитическая линия галлия 2719,65Å. Средняя квадратичная относительная ошибка определения галлия ±6% [515].

Определение галлия в сплавах Sb—Al—Ga (65—81% Sb; до 16% Al; 2,9—34% Ga). 0,05—0,1 *г* сплава растворяют в 15—20 *мл* HCl (1 : 1) с добавлением нескольких капель HNO_3 и нескольких кристаллов $KBrO_3$ [для перевода Sb (III) в Sb (V)]. Галлий и сурьму экстрагируют из 6 *N* HCl равным объемом бутилацетата, экстракт промывают 3—4 *мл* HCl (1 : 1) и реэкстрагируют галлий 15—20 *мл* 5%-ной винной кислоты. Реэкстракцию повторяют и нейтрализуют реэкстракт по метиловому красному. Прибавляют немного NH_2OH для восстановления бромата калия, избыток 0,01 *М* раствора комплексона III, индикатор эриохром черный Т и раствор аммиака до ярко-синего цвета раствора. Затем избыток аммиака нейтрализуют HCl (1 : 1) до перехода синей окраски в розовую. Добавляют по каплям буферный раствор с pH 10 до тех пор, пока раствор вновь не станет синим (pH 8). Добавляют еще 1—2 капли буферного раствора, около 100 *мг* NH_4Cl и избыток комплексона III оттитровывают раствором $Zn(NO_3)_2$ до перехода окраски в винно-красную. Алюминий определяют в водной фазе обратным титрованием избытка ЭДТА солью тория с ализарином S в качестве индикатора, а сурьму — в отдельной пробе броматометрическим методом после растворения анализируемого сплава в смеси H_2SO_4+ $(NH_4)_2SO_4$ [541].

Другой вариант метода [166] позволяет определять все компоненты из одной навески и обеспечивает большую точность.

0,15 *г* сплава растворяют в 25—30 *мл* H_2SO_4. Выпавший осадок переводят в раствор добавлением воды и 3—5 *мл* HCl (уд. в. 1,19). К раствору добавляют 1 *г* комплексона III и раствор аммиака до резкого запаха, затем 7 *г* $Na_2S_2O_4$. Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до кипения и выдер-

живают на водяной бане до просветления раствора над осадком. Перед фильтрованием жидкость быстро охлаждают, добавляют еще 2 *г* $Na_2S_2O_4$ и фильтруют через фильтр средней плотности. Осадок сурьмы 5—6 раз промывают аммиачным 2%-ным раствором $Na_2S_2O_4$, сжигают по Кьельдалю, и сурьму определяют броматометрически. В фильтрате после отделения сурьмы разрушают комплексон III и выделяют гидроокиси алюминия и галлия, которые отфильтровывают и промывают. Осадок гидроокисей растворяют в 50 *мл* горячей 7 *N* HCl и после охлаждения раствора пропускают его через колонку, заполненную 25 *г* анионита ЭДЭ-10П в Cl^--форме, предварительно промытую 7 *N* HCl.

Алюминий вымывают 7 *N* HCl, собирая фракцию объемом 150 *мл*. Затем вымывают галлий водой, собирая фракцию в 200 *мл*. Избыток кислоты во фракции алюминия удаляют выпариванием. Сухой остаток растворяют в небольшом количестве HCl и определяют алюминий комплексонометрически. Из фракции, содержащей галлий, его осаждают в виде $Ga(OH)_3$ и после растворения в небольшом количестве HCl определяют комплексонометрически.

Метод применим к анализу сплавов, содержащих 14—45 *мг* Ga, 4—20 *мг* Al и 99—115 *мг* Sb.

Определение галлия в сплавах Ga—In. При содержании в сплавах от 0,1 до 2,0% Ga определение его проводят методом спектрального анализа [908]. Для повышения чувствительности определения пробу сжигают в атмосфере гелия (устранение полос CN). При этом становится возможным открывать 0,05 *мкг* Ga в 50 *мкг* сплава [1001, 1147, 1148, 1149].

Возможно определение галлия с применением графитового электрода и искрового возбуждения [1148, 1149, 1446].

1 *мг* сплава In—Ga растворяют в 8 *N* HCl, разбавляют водой до получения 1—2 *N* солянокислого раствора и наносят на торцовую часть графитовых электродов. Затем возбуждают спектры и после обыскривания фотографируют на кварцевом спектрографе.

В сплавах In—Ga, содержащих 0,2—1% Ga, последний определяют спектрофотометрическим методом с родамином В.

0,2 *г* образца растворяют в 5 *мл* HNO_3 (1 : 1) и 5—10 *мл* концентрированной HCl. К раствору добавляют 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают досуха. Остаток растворяют в HCl (1 : 1), доводя объем до 15 *мл*, добавляют 2 *мл* 17%-ного раствора $TiCl_3$ в HCl (1 : 1) и выдерживают 15 мин. Затем добавляют 25 *мл* 0,5%-ного раствора родамина В в смеси метилизобутилкетона с бензолом (1 : 6), размешивают 3 мин., дают отстояться и удаляют водную фазу. Экстракт фильтруют через сухой бумажный фильтр, помещают в мензурку на 100 *мл*, наполненную 20 *мл* воды, разбавляют этанолом до 100 *мл* и фотометрируют при 530 *нм* в кювете с $l=1$ *см* [1175].

Описан спектрографический метод анализа сплавов In—Ga — Pb, содержащих 0,2—0,5% Ga [1001, 1446]. Анализируемый сплав растворяют в азотной кислоте, разбавляют водой, наносят несколько капель полученного раствора на плоский электрод и вызывают возбуждение конденсированной искрой генератора ИГ-3.

Черкашиной [537, 538] разработаны методы анализа сплавов Ga—In, Ga—In—Sn и Ga—In—Sn—Zn. В двухкомпонентном сплаве определяют индий комплексонометрически после отделе-

ния его от галлия осаждением 1%-ным раствором NaOH. Содержание галлия вычисляют по разности.

В сплаве Ga—In—Sn (~62% Ga; ~25% In; ~13% Sn) определяют все три компонента. Галлий определяют комплексонометрически в щелочном растворе, полученном после отделения индия. Для удержания олова в раствор добавляют винную кислоту. Определение ведется обратным титрованием раствором соли цинка в присутствии индикатора эриохром черного Т. Индий определяют после растворения осадка в HCl комплексонометрически титрованием избытка комплексона раствором нитрата тория в присутствии индикатора ализарина S. Олово определяют иодометрически после растворения сплава в соляной кислоте и восстановления Sn (IV) до Sn (II) с последующим титрованием раствором иода.

В сплаве Ga—In—Sn—Zn (~61% Ga; ~25% In; ~13% Sn; ~1% Zn) индий и олово определяют описанным выше методом. В фильтрате, полученном после осаждения индия и содержащем весь галлий и цинк, определяют сумму этих элементов комплексонометрически, как для одного галлия. Цинк затем определяют из отдельной навески осаждением в виде 8-оксихинальдината, растворением осадка в HCl и титрованием бромид-броматной смесью.

Если основой сплава является индий (~5—10% Ga), то определяют галлий комплексонометрически после отделения его от индия экстракцией из 6*N* HCl бутилацетатом и удаления из реэкстракта соэкстрагированного индия осаждением едким натром. Содержание индия вычисляют по разности.

Можно также проводить комплексонометрическое определение обоих компонентов после отделения галлия от индия экстракцией последнего 10%-ным раствором амберлита LA-1 в ксилоле из растворов 1—2 *N* KJ — 0,5 *N* H_2SO_4 с последующей реэкстракцией индия ацетатным буферным раствором (pH 3,8) [1373].

В сплавах Ga—In—Sn галлий может быть определен фотометрическим методом с дифенилкарбазоном без предварительного удаления индия и олова [47]. При pH 3,8 определению галлия не мешают индий при соотношении Ga : In = 1 : 23 и Sn(IV) при соотношении Ga : Sn = 1 : 1000.

В системе Ga — In — P — As все компоненты смеси определяют из одной навески [135], которую растворяют в HNO_3 и разбавляют водой. Галлий отделяют от In, P и As экстракцией бутилацетатом из 6*N* HCl, реэкстрагируют водой и определяют комплексонометрически обратным титрованием растворами хлоридов цинка или лантана в присутствии ксиленолового оранжевого.

Определение всех компонентов из одной навески проводят при анализе полупроводниковой системы Ga — P — S [214]. Се-

ру удаляют путем отгонки в виде H_2S и определяют фотометрически в виде метиленового голубого. Галлий определяют титрованием комплексоном III в присутствии фосфора, а фосфор определяют фотометрически в виде фосфорномолибденовой сини в присутствии галлия.

В сплавах In — Au — Ga и In — Sb — Au — Ga галлий определяют эмиссионным микроспектральным методом [469, 470]. Эталоны получают в виде дозированных шариков (размером от 50 *мк* и выше) непосредственным выдавливанием расплава через капиллярные отверстия заданного размера в термостойкое кремнийорганическое масло.

Анализ сплавов Ge — Ga и Au — Ga на содержание галлия проводят фотометрическим методом с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [758]. Определение выполняется в водно-ацетоновом растворе при применении уксуснокислого буферного раствора с pH 4,5.

Возможно также спектрографическое определение галлия в сплавах золота [910].

Определение галлия в сплавах Nb — Ga. Для определения ниобия и галлия в сплавах Nb — Ga ниобий осаждают фениларсоновой кислотой из раствора, содержащего 10% H_2SO_4 [310]. Не разрушая фениларсоновой кислоты, из фильтрата осаждают галлий купфероном. Осадки прокаливают и взвешивают соответственно в виде Nb_2O_5 и Ga_2O_3.

Макашевой с сотр. [334] разработан простой метод анализа системы Nb — Ga, основанный на экстракции галлия диэтиловым эфиром.

Навеску сплава в платиновой чашке растворяют в смеси HNO_3 и HF. Полученный раствор выпаривают до небольшого объема и добавляют к остатку 5 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84). Нагревают раствор до обильных паров SO_3 и упаривают до 3—4 *мл*. После охлаждения добавляют 10 *мл* воды, смывают содержимое чашки водой в стакан и нейтрализуют 12 *N* KOH до pH ~7 (по индикаторной бумаге). Для создания среды, нужной для экстракции галлия, добавляют такое количество концентрированной HBr, чтобы кислотность раствора была 5 *N* по HBr. Не отделяя осадка ниобия, экстрагируют галлий в делительной воронке тремя порциями эфира по 25 *мл*. После экстракции к эфирным вытяжкам добавляют 5 *мл* HCl (1 : 10) и эфир удаляют нагреванием на водяной бане. Полученный солянокислый раствор переносят в мерную колбу и разбавляют до метки. Для титрования отбирают аликвотную часть, содержащую ~10—15 *мг* Ga, разбавляют водой, нейтрализуют раствором аммиака по конго-красному и добавляют в зависимости от содержания галлия 10—20 *мл* 0,01 *M* раствора комплексона III. Раствор нагревают до кипения, а затем охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 1 *мл* аммиачного буферного раствора, ~100 *мг* NH_4Cl (pH ≤ 8,5 — 9) и индикатор эриохром черный Т. Избыток комплексона оттитровывают 0,01 *M* раствором соли цинка. Средняя относительная квадратичная ошибка воспроизводимости, вычисленная по десяти анализам, равна 1,5%.

Галлий может быть определен методом пламенной фотометрии [145]. После растворения образца сплава в смеси $HF + HNO_3$ раствор упаривают до влажных солей в присутствии H_2SO_4. Для усиления интенсивности излучения галлия в пламени смеси

светильного газа с воздухом к анализируемому и стандартным растворам добавляют 10%-ный раствор 8-оксихинолина в уксусной кислоте. Результаты анализа сплавов Ga — Nb, содержащих 30—80% Ga, удовлетворительно совпадают с результатами, полученными химическими методами.

Определение галлия в сплавах Ga — U. Для анализа сплавов урана и галлия, содержащих 1—99% Ga, предложен весовой метод определения галлия.

2 *г* пробы растворяют при нагревании в смеси $HNO_3+H_2SO_4$, разбавляют водой и после прибавления H_2SO_4 и NH_4Cl отделяют галлий экстрагированием этиловым эфиром. Затем последний удаляют, остаток разбавляют водой и в присутствии формиатного буфера осаждают галлий камфарной кислотой. Осадок высушивают и взвешивают в виде камфората галлия [1108, 1109]. Если абсолютное количество галлия <3 *мг*, то лучше его титровать раствором ферроцианида калия в присутствии 3,3′-диметилнафтидина в качестве индикатора [1109]. Удобным индикатором для объемного определения галлия ЭДТА служит галлоцианин [1105]. Раствор титруют при pH 2,5—3,0 до перехода синей окраски в красную. При предварительном отделении галлия эфиром метод позволяет проводить прямое определение от 0,25 до 50 *мг* Ga. Однако в некоторых случаях можно обойтись без разделения, используя свойство уранил-иона не давать комплекса с ЭДТА в растворе с pH<4 [1106, 1107] и свойство иона Ga^{3+} образовывать прочный комплекс с ЭДТА при pH 2.

Для определения галлия к раствору, полученному после растворения сплава в смеси $HNO_3+H_2SO_4$, прибавляют избыток комплексона III, раствор нейтрализуют аммиаком до pH 2,2 и титруют раствором соли Fe^{3+} в присутствии К-бензоилгидроксамата в качестве индикатора. Конечную точку определяют фотометрически вследствие мешающего влияния желтой окраски уранил-иона. Метод применим к сплавам U—Ga (8,6—78,4% Ga, 21,9—91,2% U).

Определение галлия в сплавах Pu—Ga. 1 *г* образца растворяют в 5 *мл* смеси HCl и аскорбиновой кислоты (1 *г* аскорбиновой кислоты в 100 *мл* 5 *N* HCl) и пропускают через анионит дауэкс 1×4 [1115] в Cl^--форме, предварительно промытый 8 *N* HCl. Элюируют смесью HCl — аскорбиновая кислота для удаления плутония. Галлий элюируют 50 *мл* 0,5 *M* HCl, добавляют 0,1%-ный раствор бромфенолсинего и 6 *M* раствор NaOH до синей окраски (pH 3,5). Прибавляют 15 *мл* ацетатного буфера (14 *г* CH_3COONa в 1 *л* воды, содержащей 114 *мл* CH_3COOH), 10 *мл* 0,1 *M* раствора ЭДТА, кипятят в течение 2 мин., прибавляют 1 *мл* 0,02%-ного раствора ксиленолового оранжевого ($H_2O : C_2H_5OH = 60 : 40$), 2 капли 0,02%-ного водного Poirrier's Blue и титруют стандартным 0,02 *M* раствором соли тория. Медь (>250 *мкг/мл*) должна быть удалена первой осаждением в виде сульфида. Al, Ni, Cr, Pb и Fe не мешают определению.

Микроколичества галлия в сплавах Pu—Ga определяют спектрофотометрическим методом экстракцией хлоргаллата родамина В бензолом. Сплав растворяют в HCl, раствор упаривают с HNO_3 и пропускают через анионит в 8 *N* HNO_3. После разбавления для получения оптимальной концентрации галлий вымывают и определяют названным выше методом; примеси определяют эмиссионным спектрографическим методом. Плутоний определяют после элюирования со слоя смолы [1213].

В сплавах Th—U и Pu—Th—U примесь галлия (а также Be, In, рзэ, Zr, Hf, Re) определяют спектральным методом [905]. Для этого примеси предварительно отделяют от основы с помощью двухфазной хроматографической колонки с анионитом дауэкс 1×8 для сорбции Pu (IV) и Th (IV) и с трифторхлороэтиленовым полимером, покрытым ТБФ, для удерживания урана. Основа сплава сорбируется в виде анионного нитратного комплекса.

Описано также определение следов галлия в сплаве Pu—U—Zr [906].

Определение галлия в железе и стали. При анализе сплавов, содержащих железо, галлий осаждают в виде камфората [1107, 1109]. Fe^{2+} не мешает осаждению. Осадок высушивают при 110° С и взвешивают в виде камфората галлия.

Для определения галлия в железе и стали может быть использован метод переменнотоковой полярографии [947]. Образец разлагают смесью HNO_3 и HCl и выпаривают до белых паров после добавления хлорной кислоты. Восстанавливают железо *l*-аскорбиновой кислотой и экстрагируют галлий метилизобутилкетоном из раствора HCl. После реэкстракции водой последнюю удаляют выпариванием, добавляют 0,3 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и 5 *мл* 50%-ного NH_4SCN (фон), разбавляют раствор водой до 25 *мл*, удаляют кислород пропусканием азота и полярографируют раствор при —0,55÷—0,85 *в* относительно ртутного анода. Содержание галлия определяют по высоте волны при —0,75 *в*. Абсолютная ошибка метода <0,005%. Определению не мешают 58 элементов, присутствующих обычно в железе и стали. Малые количества галлия в сталях определяют после концентрирования спектральным методом после выпаривания полученного раствора на чистом угольном электроде [701, 1223].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ЧИСТЫХ И ОСОБОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Современная техника для ряда целей требует применения очень чистых металлов. Присутствие микропримесей сильно влияет на возможность использования этих металлов в соответствующих отраслях науки и промышленности. Поэтому весьма важная роль отводится разработке методов анализа различных микропримесей, в числе которых может быть и галлий.

В табл. 27 приведен перечень методов определения малых количеств галлия в некоторых чистых и особочистых веществах.

Таблица 27

Определение галлия в чистых и особочистых веществах

Анализируемый объект	Методы переведения в раствор и концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Щелочные металлы (Li, K, Na, Rb, Cs)	Экстракция диэтилдитиокарбамината галлия при pH~2,5 хлороформом или четыреххлористым углеродом	Спектральный. Дуга постоянного тока 10 *а*	(2—5)·10^{-5}	[542]
Соли Li, Rb, Cs	Экстракция диэтилдитиокарбаминатов и оксихинолинатов примесей хлороформом	Спектральный анализ концентрата	10^{-5}—10^{-7}	[502]
Cu, CuS	—	Спектральный	—	[1240, 1371]
Au	—	Полярографический	—	[1226]
	Растворение золота и отделение его от примесей сернистым газом, либо экстрагирование золота эфиром из солянокислых растворов	Спектральный	10^{-6}	[516]
Be и BeO	Растворение в смеси $HCl+HNO_3$, либо в H_2SO_4. Выделение $Be(OH)_2$ и анализ осадка. Отделение бериллия в форме основного ацетата экстракцией хлороформом	То же	10^{-3}—10^{-4}	[239—242, 340,409,809, 812,842,845, 1073,1237, 1324,1328]
Zn	Разделение методом хроматографии на бумаге	Спектрофотометрический с хинализарином	—	[1352]
	Растворение в HCl (1:1). Экстракция галлия бутилацетатом из 6*N* HCl, реэкстракция водой, выпаривание раствора, экстракция солянокислого раствора остатка смесью бензол+бутилацетат (4:1)	Флуориметрический с родамином В	10^{-4}	[312]
	Растворение в HCl, цементация тяжелых металлов на кадмии, экстракция галлия эфиром	Флуориметрический с сульфонафтолазорезорцином	$2\cdot10^{-7}$	[363, 366—368]
	Растворение в HCl, электролитическое отделение меди и свинца. Экстракция галлия диэтиловым эфиром из 6*N* HCl	Фотометрический со стильбазо	—	[593. 596]
	Отделение галлия от цинка методом распределительной хроматографии	Фотометрический с ПАР	—	[4]
	Растворение в HCl (1:1)	Фотометрический с глицинкрезоловым красным	—	[259]
	Концентрирование примесей путем вакуумной сублимации цинка	Спектральный анализ концентрата	$1\cdot10^{-5}$	[555]

Таблица 27 (*продолжение*)

Анализируемый объект	Методы переведения в раствор и концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
ZnO	—	Фотометрический с алюмокрезоном	—	[306]
	Растворение в HCl; экстракция галлия диэтиловым эфиром из 6*N* HCl	Фотометрически со стильбазо	—	[596]
	Растворение в HCl (1 1)	Фотометрический с глицинкрезоловым красным	—	[259]
Раствор $ZnCl_2$; твердый ZnS	—	Спектральный	—	[643,1371]
ZnSe	—	То же	—	[514,515]
Cd	Концентрирование примесей соосаждением их с диэтилдитиокарбаминатом кадмия	Спектральный анализ концентрата	$7 \cdot 10^{-6}$	[156]
	—	Фотометрический с люмогаллионом	—	[443а]
CdS, $CdSO_4$, $CdCl_2$	Растворение в HCl (1·1)	Флуориметрический с люмогаллионом ИРЕА	10^{-6}	[320, 391]
Раствор $CdCl_2$; твердый CdS	—	Спектральный	—	[643]
CdSe	—	То же		[514]
B, B_2O_3, H_3BO_3, фосфид бора	Концентрирование примесей путем отгонки основы со смесью HNO_3 и HF	Спектральный анализ концентрата	10^{-5}—10^{-7}	[22, 75]
	Цементация галлия 0,5—1,5%-ной амальгамой натрия в 4—8*N* NaOH при 50—80°C, затем электролитическое разложение амальгамы галлия 6*N* HCl при 60—70°C или 2—3*N* H_2SO_4 при 50°C и потенциале анода ±0,56 *в* (нас к э.)	Полярографический или фотометрический с родамином B	—	[331]
Al	—	Электролитический в подщелоченном аммиаком сернокислом растворе анализируемого металла в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ при pH 10,5 и силе тока 3 *а*	—	[702]
		Электролитическое осаждение галлия на платиновом катоде из 0,5*N* раствора NaOH или KOH, содержащего $(NH_4)_2SO_4$	—	[1393]

Таблица 27 (*продолжение*)

Анализируемый объект	Методы переведения в раствор и концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Al	—	Косвенное определение по разности в смеси окислов Ga, Sn, Cu, V, Ti, Zr, полученных после сжигания осадка купферонатов указанных металлов	—	[1294, 1295]
	—	Осаждение галлия купфероном после отделения от алюминия экстрагированием эфиром из солянокислого раствора с последующим прокаливанием осадка до Ga_2O_3	—	[1294]
	—	Весовой после осаждения галлия в виде пирролидиндитиокарбамината	—	[837]
	Растворение в NaOH	Комплексонометрический с морином в качестве индикатора	—	[1202]
	Растворение в концентрированной HCl и экстракция этиловым эфиром	Полярографическое определение, основанное на восстановлении комплекса Ga—эриохром фиолетовый при $E_{1/2}$ от —0,30 до —0,43 *в* (нас.к.э.)	—	[1016]
		Косвенный полярографический метод определения галлия, основанный на реакции вытеснения Cd^{2+} из его комплекса с диаминциклогексаи-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислотой под действием ионов Ga^{3+} (pH 2—3,5) и последующем полярографировании вытесненного Cd^{2+} иа фоне ацетатного буферного раствора с pH 4,5—4,7	—	[979]
	Растворение в 6*N* HCl	Метод аиодной вольтамперометрии иа стационарном ртутном электроде с серебряным контактом	$1 \cdot 10^{-5}$	[113, 123]
	Растворение в 6,5*N* HCl с последующим отделением галлия экстракцией эфиром	Фотометрический с 2-метил-8-оксихинолинном в хлороформе	—	[973]
	—	Колориметрический и флуориметрический с 8-оксихинолином	—	[158, 539, 921, 922, 1072]

Таблица 27 (*продолжение*)

Анализируемый объект	Методы переведения в раствор и концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Al	—	Флуориметрический с 5,7-дихлор- и 5,7-дибромоксихинолином	—	[1142, 1173]
	—	Флуориметрический с сульфоиафтолазорезорцином	—	[363, 366]
	Растворение в HCl	Фотометрический с родамином В	—	[533, 1200]
	То же	Фотометрический с галлионом	—	[243]
	Растворение в HCl, экстракция галлия диэтиловым эфиром и бутилацетатом из 6*N* HCl; реэкстракция водой	Фотометрический с пирокатехиновым фиолетовым	—	[35]
	Растворение в 6*N* HCl	Фотометрический с бриллиантовым зеленым	—	[297]
	То же	Фотометрический с N,N′-ди-(2-окси-5-сульфофенил)-С-цианформазаном	$2 \cdot 10^{-3}$	[115, 181]
		Фотометрический с N,N′-ди-(2-оксифенил)-С-цианформазаном	—	[114]
	» »	Фотометрический с дифенилкарбазоном	—	[47]
	—	Колориметрический с ализарином	—	[298]
	Ga (совместно с Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sb, Sn, V, Zn и частично Cr, Mn, Pb и Ti) концентрируют осаждением смесью пирролидиндитиокарбамината аммония и тионалида в слабокислой среде (коллектор—таллий) либо экстрагируют примеси аммонийпирролидиндитиокарбаминатом и дитизоном в хлороформе	Спектральный	—	[163,614, 664,668,714, 785,840,911, 970,972, 1222,1225, 1256,1294, 1295,1323, 1407]
	—	Пламенная фотометрия	—	[664]
	—	Масс-спектроскопический	—	[1264]
Соли алюминия, алюминиевые квасцы	—	Электролитическое осаждение галлия на платиновом катоде из 0,5*N* NaOH или KOH раствора, содержащего $(NH_4)_2SO_4$	—	[1393]
		Весовой после осаждения галлия в виде пирролидиндитиокарбамината	—	[837]
	—	Фотометрический с галлионом	—	[243]

Таблица 27 (*продолжение*)

Анализируемый объект	Методы переведения в раствор и концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Al_2O_3	Растворение в 6,5*N* HCl, затем отделение галлия экстракцией эфиром	Фотометрический с 2-метил-8-оксихинолином в хлороформе	—[2]	[973]
	—	Пламенная фотометрия	—	[664]
	—	Спектральный	—	[911,970, 1225]
In	Растворение в HNO_3 (1:1); экстракция галлия эфиром из 6*N* HCl и реэкстракция водой	Фотометрический с родамином В	—	[1174]
	Отделение галлия экстракцией	Амальгамная полярография с накоплением на стационарной ртутной капле (фон: 0,1*N* KCl+0,1*N* салицилат натрия, pH 4)	$1 \cdot 10^{-5}$	[474]
	Растворение в 6*N* HCl; экстракция галлия эфиром	Спектральный	$5 \cdot 10^{-6}$	[88,381,655, 909]
	—	То же	0,005—1	[1131]
Графит, уголь	—	» »	—	[850,929, 1134,1286, 1305]
Si, SiO_2, $SiCl_4$	Отделение основы в виде тетрафторида. Дополнительное отделение галлия экстракцией эфиром из 6*N* HCl	Флуориметрический с сульфонафтолазорезорцином	$1 \cdot 10^{-6}$	[368]
$SiHCl_3$, SiO_2	—	Спектральный	10^{-6}—10^{-7} $2 \cdot 10^{-7}$	[69]
Si, SiO_2, $SiCl_4$, $SiHCl_3$	Растворение пробы в HF+HNO_3	То же	$5 \cdot 10^{-8}$	[106,107]
Si	Разложение и отгонка кремния фтористоводородной, азотной и серной кислотами, либо обработка порошка кремния парами HF+HNO_3	» »	3—$4 \cdot 10^{-8}$ г, $6 \cdot 10^{-10}$ г (разряд в полом катоде)	[204,205, 207—209, 427,638, 1134]
	—	Масс спектральный	—	[546,654]
SiO_2 и кварц	Концентрирование разложением парами HF	Спектральный (дуга переменного тока	3—$5 \cdot 10^{-7}$	[206]
SiO_2	Концентрирование разложением парами HF	Спектральный (с применением полого катода)	$1 \cdot 10^{-7}$	[396]
$SiHCl_3$	Выпаривание трихлорсилана, смешанного с CCl_4	Спектральный (дуга постоянного тока)	$5 \cdot 10^{-6}$	[395,397]
SiC	—	Спектральный	$1 \cdot 10^{-5}$	[1133,1134, 1274]

Таблица 27 (*продолжение*)

Анализируемый объект	Методы переведения в раствор и концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Ti	Растворение образца в смеси H_2SO_4+HF. Выделение примесей экстракцией хлороформом их комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом и дитизоном из 6*N* HCl в присутствии тартрата аммония	Спектральный анализ концентрата, полученного после отгонки хлороформа	10^{-5}—10^{-6}	[175,955, 971,972]
TiO_2	—	Спектральный (с применением полого катода)	10^{-6}	[213]
Ge, GeO_2	Удаление германия отгонкой в виде $GeCl_4$, экстракция Ga из остатка эфиром в солянокислом растворе	Фотометрический с 8-оксихинолином	—	[1072]
Ge	Растворение в NaOH+H_2O_2	Флуориметрический с 8-оксихинальдином	—	[1321]
	—	Флуориметрический с сульфонафтолазорезорцином	—	[363]
	—	Фотометрический с основными красителями (метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый, метиленовый голубой, основной ярко-зеленый)	—	[294]
	Концентрирование примесей растворением пленки германия в HNO_3—HCl (*1*:6) и дистилляция $GeCl_4$	Спектральный	—	[239,240, 336,655]
Ge, GeO_2	—	То же	—	[239,240, 1420]
Ge, GeO_2, $GeCl_4$	Концентрирование примесей удалением германия в виде тетрахлорида	» »	10^{-7}—10^{-8}	[108,239, 240]
GeO_2	—	» »	—	[239,240, 684]
Пленки германия	Растворение в смеси HCl+ +HNO_3; экстракция галлия изопропиловым эфиром из 7*N* HCl	Фотометрический с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом	—	[715,758]
$GeCl_4$	—	Флуориметрический с люмогаллионом ИРЕА	—	[68]
	—	Спектральный	—	[69]
Zr	Растворение образца в смеси H_2SO_4+HF. Выделение примесей экстракцией хлороформом их комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом и дитизоном из 6*N* HCl в присутствии тартрата аммония	Спектральный анализ концентрата, полученного после отгонки хлороформа	10^{-5}—10^{-6}	[162,175, 955,971,972]

Таблица 27 (*продолжение*)

Анализируемый объект	Методы переведения в раствор и концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Sn	Концентрирование примесей отгонкой олова в виде $SnBr_4$	Амальгамная полярография с накоплением на стационарной ртутной капле. Фон: 0,1*N* KCl+0,1*N* салицилат натрия, pH 4,5	$5 \cdot 10^{-6}$	[195,473, 475]
	Обогащение примесей обработкой образца газообразным хлором в среде CCl_4 в присутствии активированного угля	Спектральный анализ обогащеиного примесями порошка угля	10^{-4}—10^{-5}	[557—560]
Pb	—	Флуориметрический с сульфонафтолазорезорцином	—	[363,366]
	Разделение методом хроматографии на бумаге	Фотометрический с хинализарином	—	[689,1352]
	Растворение в HNO_3. Обогащение примесей путем осаждения большей части свинца в виде $PbCl_2$	То же	—	[161]
PbS	—	Спектральный	—	[1371]
ThO_2	—	То же	—	[1159]
As_2S_3	—	» »	—	[1371]
Sb	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	[465—467]
S	Концентрирование примесей путем сжигания серы и прокаливания остатка при 500°C	Спектральный	$2 \cdot 10^{-7}$	[505,507]
Cr	Концентрироваиие примесей путем отгонки основы в виде CrO_2Cl_2 из раствора пробы в смеси $HClO_4$ и HCl	Спектральный анализ полученного концентрата	—	[399]
Se	Без концентрирования примесей	Спектральный	10^{-4}—10^{-6}	[506,1096]
	Растворение в концентрированной HNO_3	Флуориметрический с люмогаллионом ИРЕА	10^{-4}—10^{-5}	[64,325]
	Концентрирование галлия и других примесей экстрагированием соединений их с 8-оксихиолином и дитизоном хлороформом, или путем возгонки двуокиси селена	Спектральный анализ концентрата	$2 \cdot 10^{-7}$	[175,508, 955,971, 1299]
	Концентрирование примесей катионным обменом, либо отделение селена дистилляцией $SeBr_4$	Пламенная фотометрия	$5 \cdot 10^{-4}$	[1299]
Te	Концентрироваиие галлия и других примесей экстрагированием их дитизонатов и оксихинолинатов из раствора с pH 10	Спектральный	$n \cdot 10^{-7}$	[410,572]

Таблица 27 (*окончание*)

Анализируемый объект	Методы переведения в раствор и концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
W	—	Спектральный	—	[773]
W и вольфраматы	Сплавление с NaOH, выщелачивание плава раствором винной кислоты. Экстракция галлия смесью бензол—диэтиловый эфир (3.1) из 6*N* HCl	Фотометрический с родамином В	0,3 *мкг/мл*	[1379]
U	—	Спектральный	—	[730]
U_3O_8	—	То же	$3 \cdot 10^{-4}$	[233,657, 737,928]
Pu	Растворение в концентрированной HCl	Фотометрический с родамином В	—	[829]
	Растворение в концентрированной HCl с добавлением HNO_3. Концентрирование примесей (в том числе Ga) ионообменным методом на анионите дауэкс 1. Элюирование галлия 8*N* HNO_3	Спектральный анализ упаренного раствора элюата	$n \cdot 10^{-5}$	[680]
Fe	Растворение в HCl (1:1)+H_2O_2	Фотометрический с родамином В	[illegible]	[948]
Fe и сталь	Растворение в смеси HCl+ +HNO_3. Отделение родаиидного комплекса галлия экстракцией эфиром	Спектральный анализ остатка после испарения эфира	—	[1223]
FeS		Спектральный	—	[1371]
HF, HNO_3, HCl	Обогащение путем испарения анализируемой кислоты на угольном порошке	То же	$1 \cdot 10^{-3}$	[105,1420]
CH_3COOH, HCl, H_2SO_4, HF	Концентрирование примесей выпариванием кислоты с угольным порошком (коллектор)	Спектральный анализ концентрата (полый катод)	$3 \cdot 10^{-9}$	[398]

Глава VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ГАЛЛИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Определение примесей в высокочистом галлии и его соединениях, применяющихся в качестве полупроводниковых материалов (арсенид и фосфид галлия) [140], представляет значительный практический интерес. Наиболее целесообразно применение для этой цели тех методов, которые позволяют определять из одной навески группу элементов. Это обычно спектральные (химико-спектральные) [244—246, 249, 330, 376, 382, 426, 464, 585, 692, 1015, 1179, 1180, 1190, 1195, 1233, 1280], масс-спектральные [140, 796, 1436], радиохимические [18, 140, 432, 588, 857, 1080, 1155] и люминесцентные методы [65]. По чувствительности прямые спектральные методы ограничены интервалом 10^{-3} — 10^{-4}%. При химико-спектральных методах либо отделяют основу (экстракция эфиром, отгонка), либо выделяют примеси (соосаждение, экстракция, хроматография). Это увеличивает чувствительность до 10^{-6}—10^{-7}%.

Чувствительность радиоактивационных методов 10^{-5}—10^{-6}%. Эта относительно невысокая чувствительность вызвана большой активацией элементов основы и необходимостью проведения большого числа операций по очистке, что приводит к малым выходам определяемых элементов. Кроме перечисленных методов имеется обширная литература по определению отдельных элементов в галлии (табл. 28), его арсениде, фосфиде и других объектах (табл. 29).

Таблица 28

Определение примесей в металлическом галлии

Элемент-примесь	Метод концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Cu	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$6 \cdot 10^{-7}$	[150]
	Экстракция галлия бутилацетатом	Фотометрический и полярографический	10^{-6}—10^{-7}	[330]
	Экстракция (неокупроин + $CHCl_3$)	Фотометрический с неокупроином	$\sim 2{,}6 \cdot 10^{-5}$	[264]
	Экстракция (батокупроин + AmOH)	Фотометрический с батокупроином	$5 \cdot 10^{-5}$	[924]
	Экстракция (салициловая кислота + $CHCl_3$; ПАН + AmOH)	Фотометрический с ПАН	—	[1313]
	Экстракция (дисульфид 3-фенилпиразолиндитиокарбамата)	Фотометрический с дисульфидом 3-фенилпиразолиндитиокарбамината	10^{-5}—10^{-6}	[92]
	—	Полярографический	—	[950]
	—	То же	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	[1067]
	—	» »	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$	[165]
	Без концентрирования	Спектральный	$1 \cdot 10^{-5}$	[1195]
	—	Масс-спектральный	10^{-2} *мкг*	[1436]
	Экстракция (диэтилдитиокарбаминат + $+CHCl_3$)	Радиоактивационный	10^{-2} *мкг*	[994]
Ag	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$n \cdot 10^{-5}$	[150]
	Экстракция галлия бутилацетатом	То же	$6 \cdot 10^{-7}$	[330]
Be	Экстракция (ацетилацетон + бензол или CCl_4)	Кулонометрический	~ 1 *мкг*	[281]
Ca	Осаждение $Ca(OH)_2$ на носителях; осаждение оксалата	Радиоактивационный	$\sim 10^{-6}$	[1055, 1056]
Zn	Экстракция галлия эфиром	Фотометрический с дитизоном	$1 \cdot 10^{-5}$	[1126]
	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	То же	$5 \cdot 10^{-5}$	[924]
	Хроматография на бумаге	» »	—	[1352]
	Экстракция (SCN^- + + AmOH)	Полярографический	$n \cdot 10^{-5}$	[238]
	Экстракция галлия бутилацетатом	То же	$8 \cdot 10^{-8}$	[330]

Таблица 28 (*продолжение*)

Элемент-примесь	Метод концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Zn	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Полярографический	$<1\cdot10^{-1}$	[1104]
	—	То же	—	[950]
	Отгонка хлорида галлия в вакууме	Радиоактивационный	$1\cdot10^{-6}$	[1055]
	Испарение в электроде	Спектральный	$4\cdot10^{-7}$	[1163]
Cd	—	Полярографический	$4\cdot10^{-8}$ *моль/л*	[1416]
	Экстракция галлия бутилацетатом	То же	$8{,}5\cdot10^{-7}$	[330]
Hg	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$n\cdot10^{-5}$	[150]
Al	Экстракция галлия изопропиловым спиртом	Фотометрический с 8-оксихинолином	$1\cdot10^{-4}$	[924]
	Экстракция (диэтилдитиокарбаминат + этилацетат)	То же	$1\cdot10^{-4}$	[924]
In	Экстракция галлия (дитизон + CCl_4)	Полярографический	—	[760]
	Экстракция галлия эфиром	То же	10^{-5}—10^{-6}	[450]
	—	» »	$2\cdot10^{-6}$	[165]
	—	» »	$1{,}1\cdot10^{-7}$ *моль/л*	[1416]
	Экстракция галлия бутилацетатом	» »	$4{,}5\cdot10^{-7}$	[330]
	То же	Спектральный	10^{-7}—10^{-8}	[330]
	Экстракция индия эфиром из иодидного раствора	Радиоактивационный	$\geqslant4\cdot10^{-2}$	[904]
Si	Возгонка оксихинолината галлия	Фотометрический в виде кремнемолибденовой сини	$1\cdot10^{-4}$	[369, 372, 1408]
Ge	Экстракция галлия изопропиловым спиртом	Спектральный	0,8 *мкг*	[1280]
Sn	Экстракция (диэтилдитиокарбаминат + $+CHCl_3$)	Фотометрический с *п*-нитрозофенилфлуороном	$5\cdot10^{-5}$	[372]
Pb	—	Полярографический	$6\cdot10^{-5}$— $-2\cdot10^{-3}$	[1238]
	—	То же	—	[950]

Таблица 28 (*продолжение*)

Элемент-примесь	Метод концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Pb	—	Полярографический	$2{,}5\cdot10^{-8}$ *моль/л*	[1416]
	—	То же	$1{,}4\cdot10^{-5}$	[165]
	Экстракция галлия бутилацетатом	» »	$9{,}5\cdot10^{-7}$	[330]
P	Экстракция галлия эфиром	Фотометрический в виде фосфорномолибденовой сини	$2\cdot10^{-5}$	[140]
	То же	То же	$1\cdot10^{-5}$	[154]
V	—	Фотометрический с сульфоназо	—	[85]
As	Экстракция (диэтилдитиокарбаминат + + $CHCl_3$)	Фотометрический в виде мышьяково-молибденовой сини	$1\cdot10^{-5}$	[371]
Sb	Экстракция (диэтилдитиокарбаминат + + $CHCl_3$; в виде пиридинроданида)	Фотометрический с фенилфлуороном	$5\cdot10^{-5}$	[51]
Bi	Экстракция галлия бутилацетатом	Фотометрический с тиомочевиной	$9\cdot10^{-7}$	[330]
O	То же	Полярографический	$8{,}5\cdot10^{-7}$	[330]
	—	Метод вакуумного плавления	$1—3\cdot10^{-3}$	[116, 424]
S	Отгонка в виде H_2S	Фотометрический в виде PbS	$4\cdot10^{-5}$	[140, 151]
	То же	Полярографический	$10^{-5}—10^{-6}$	[235]
	» »	Нефелометрический в виде $BaSO_4$	$1\cdot10^{-4}$	[154]
	» »	Флуориметрическое титрование сульфида раствором тетрартуть-ацетатфлуоресцеина (ТРАФ)	$n\cdot10^{-6}$	[125а]
	» »	Пульсполярографический (фон: 0,64 *N* KOH + + 0,16*N* $NH_2OH\cdot HCl$)	$n\cdot10^{-6}$	[125а]
Se	Соосаждение с коллектором (As^0)	Флуориметрический с 3,3′-диаминобензидином	$1\cdot10^{-5}$	[126]
	Соосаждение с коллектором (S^0)	Полярографический	$2\cdot10^{-5}$	[236]

Таблица 28 (*окончание*)

Элемент-примесь	Метод концентрирования	Метод определения	Чувствительность, %	Литература
Se	—	Колориметрический с $(C_6H_5)_2NNH_2$	10^{-1} *мкг* в капле	[698]
	—	Полярографический	10^{-2} *мкг*	[698]
Te	Соосаждение с коллектором (S^0)	То же	$2 \cdot 10^{5}$	[237]
Mn	Экстракция галлия бутилацетатом	Фотометрический в виде $KMnO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	[330]
Fe	Экстракция (купферон + $CHCl_3$)	Фотометрический с роданидом	$2 \cdot 10^{-5}$	[370, 372]
	Экстракция (батофенантролин + $CHCl_3$)	Фотометрический с батофенантролином	$7 \cdot 10^{-5}$	[968]
	То же	То же	$5 \cdot 10^{-5}$	[924]
	Последовательная экстракция железа карбаматом и метилизобутилкетоном из HCl	Фотометрический с роданидом	—	[1071]
Co	—	Фотометрический с нитрозо-R-солью	$n \cdot 10^{-5}$	[150]
	Экстракция галлия бутилацетатом	То же	$6 \cdot 10^{-7}$	[330]
Ni	Экстракция (диметилдиоксим + $CHCl_3$)	Фотометрический с диметилдиоксимом	$n \cdot 10^{-5}$	[150]
	Экстракция (α-фурилдиоксим + $CHCl_3$)	Фотометрический с α-фурилдиоксимом	$3 \cdot 10^{-6}$	[403]
	Экстракция галлия бутилацетатом	То же	$8 \cdot 10^{-7}$	[330]
Ag, Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb Si, Sn, V, Zn	Без концентрирования	Спектральный	$3 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-7}$	[1233]

Таблица 29

Определение примесей в GaAs, GaP и других объектах

Объект	Элемент примесь	Метод концентрирования	Метод определения	Чувствительность	Литература
GaAs	H	—	Метод вакуумного плавления	$3 \cdot 10^{-40}$%	[424]
	Cu	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$ *M*	[824]
		Экстракция галлия эфиром	Полярографический	$1 \cdot 10^{-5}$ %	[164]
		—	То же	$5 \cdot 10^{-2}$ *мкг*	[938]
		Электролиз	» »	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$ %	[247, 248]
		Отгонка мышьяка в виде $AsCl_3$; экстракция галлия эфиром	Радиоактивационный	—	[323]
		Осаждение в виде CuSCN	То же	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$ %	[1168]
	Ag	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$ *M*	[824]
	Au	Отгонка мышьяка в виде $AsCl_3$; экстракция галлия эфиром	Радиоактивационный	—	[323]
	Zn	Экстракция галлия эфиром	Полярографический	10^{-5} %	[164]
		Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	1,5 *мкг*	[824]
		Отгонка мышьяка в виде $AsCl_3$; экстракция галлия эфиром	Радиоактивационный	—	[323]
	Cd	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$ *M*	[824]
		—	Полярографический	—	[938]
	Hg	Экстракция (дитизон+ $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$ *M*	[824]
	Ga	—	Радиоактивационный	—	[755]
		—	Рентгенофлуоресцентный	—	[755]
	In	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$ *M*	[824]
		Отгонка мышьяка в виде $AsCl_3$; экстракция галлия эфиром	Радиоактивационный	—	[323]
	Si	Хроматографический	Фотометрический в виде кремнемолибденовой сини	10^{-3}—1%	[1070]

Таблица 29 (*продолжение*)

Объект	Элемент-примесь	Метод концентрирования	Метод определения	Чувствительность	Литература
GaAs	Pb	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$1{,}5\cdot10^{-5}$ %	[824]
		Электролиз	Полярографический	$1{,}4\cdot10^{-5}$ %	[247, 248]
	P	—	Фотометрический в виде фосфоромолибденовой сини	$>10^{-4}$%	[461]
		Удаление мышьяка дистилляцией	То же	$5\cdot10^{-5}$%	[461, 462]
	As	Селективное растворение в этиловом или изобутиловом спирте	Фотометрический по окраске $As(HgBr)_3$	$4\cdot10^{-3}$%	[495]
		—	Рентгенофлуоресцентный	—	[755]
		—	Спектральный	10^{-2}%	[426a]
	Sb	—	Полярографический	—	[196]
	Bi	Экстракция (дитизон + $+CCl_4$)	Фотометрический с дитизоном	$2{,}3\cdot10^{-8}$ *M*	[824]
	O	—	Радиоактивационный	—	[1054]
		—	Метод вакуумного плавления	$3\cdot10^{-3}$%	[424]
	S	Экстракция галлия эфиром	Нефелометрический в виде $BaSO_4$	$1\cdot10^{-4}$%	[154]
	Se	Соосаждение с коллектором (As^0)	Флуориметрический с 3,3′-диаминобензидином	$1\cdot10^{-5}$%	[127]
		Экстракция (3,3′-диаминобензидин + бензол)	Фотометрический с 3,3′-диаминобензидином	10^{-4}%	[152]
		—	Полярографический	$5\cdot10^{-3}$ *мкг*	[698]
	Te	Соосаждение с коллектором (As^0)	Фотометрический с диэтилдитиокарбаминатом	$2\cdot10^{-4}$%	[154]
		Экстракция (диэтилдитиокарбаминат + $+CHCl_3$)	Фотометрический с диэтилдитиокарбаминатом меди	$2\cdot10^{-4}$%	[153]
		Экстракция (диэтилдитиокарбаминат+$CHCl_3$)	Фотометрический с бутилродамином В	$2\cdot10^{-5}$%	[128]
		Экстракция галлия эфиром	Полярографический	$1\cdot10^{-6}$%	[140]
		Отгонка мышьяка в виде $AsCl_3$; экстракция галлия эфиром	Радиоактивационный	—	[323]

Таблица 29 (*окончание*)

Объект	Элемент-примесь	Метод концентрирования	Метод определения	Чувствительность	Литература
GaAs	Co	Экстракция (дитизон + CCl_4)	Фотометрический с дитизоном	$2{,}3 \cdot 10^{-8} M$	[824]
	Ni	То же	То же	$2{,}3 \cdot 10^{-8} M$	[824]
GaSb	Cd	—	Полярографический, щелочноманнитовый фон	0,2 *мг* Cd в 100 *мл* раствора	[512]
Сплав In—Ga	Sb	Цементация сурьмы на оловянном электроде	Фотометрический с бриллиантовым зеленым	$5 \cdot 10^{-5}$%	[460]
Ga—P—S	Ga	Удаление серы в виде H_2S	Титриметрический с трилоном Б	—	[214]
	P	То же	Фотометрический в виде фосфоромолибденовой сини	—	[214]
	S	—	Фотометрический в виде метиленового голубого	—	[214]
Ga—P	Si	Хроматографический	Фотометрический в виде кремнемолибденовой кислоты	10^{-3}—1%	[1070]

ЛИТЕРАТУРА

1. Абудаллаева Х. С., Талипов Ш. Т. Узбекск. хим. ж., № 5, 25 (1965).
2. Абрамов Ф. И., Русанов А. К. Спектроскопические исследования цинковых обманок на германий, индий, кадмий и галлий. М., ГОНТИ, 1939.
3. Алекперов Р. А., Гейбашова С. С., Ахундова З. А. Азербайдж. хим. ж., № 6 (36), 123 (1964).
4. Алимарин И. П., Большова Т. А. Ж. аналит. химии, **21**, 411 (1966).
5. Алимарин И. П., Головина А. П., Горгов В. Г. Зав. лаб., **26**, 709 (1960).
6. Алимарин И. П., Иванов-Эмин Б. Н. Ж. прикл. химии, **9**, 1124 (1936).
7. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П. Зав. лаб., **22**, 1276 (1956).
8. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П., Горохова А. Н. Вестник МГУ, Химия, № 4, 46 (1960).
9. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П., Горохова А. Н. Зав. лаб., **26**, 144 (1960).
10. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П., Горохова А. Н. Вестник МГУ, Химия, № 4, 54 (1964).
11. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П., Усова Э. П. Вестник МГУ, Химия, № 2, 31 (1961).
12. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П., Шишкова Л. Г. Вестник МГУ, Химия, № 6, 37 (1964).
13. Алимарин И. П., Шериф Абдель Хамид. Ж. аналит. химии, **18**, 1332 (1963).
14. Алимарин И. П., Шериф Абдель Хамид. Ж. аналит. химии, **19**, 195 (1964).
15. Алимарин И. П., Шериф Абдель Хамид, Пуздренкова И. В. Ж. неорган. химии, **9**, 2475 (1964).
16. Алимарин И. П., Шериф Абдель Хамид, Пуздренкова И. В. Ж. неорган. химии, **10**, 389 (1965).
17. Алимарин И. П., Яковлев Ю. В. Сб. «Современные методы анализа». М., «Наука», 1965, стр. 7.
18. Алимарин И. П., Яковлев Ю. В., Шулепников М. Н., Пережогин Г. П. Сб. «Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР», т. 1. М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 293.
19. Алонцева Н. Т. Сб. «Аналитический контроль и определение редких, рассеянных и редкоземельных элементов в цветной металлургии». Алма-Ата, респ. правл. НТО цветной металлургии Каз. ССР, 1964, стр. 30.
20. Англ. пат. 767311, 10.01.57, цит. по [178].
21. Анг. пат. 767311, 30.01.57, цит. по [178].
22. Андреева И. Ю., Клер М. М. Ж. аналит. химии, **20**, 448 (1965).
23. Андреева Л. Н., Арнаутов Н. В. Микроэлементы в Сибири (информационный бюллетень № 3). Улан-Удэ, Бурятское книжное изд-во, 1964, стр. 68.
24. Андреева Л. Н., Арнаутов Н. В. Сб. «Количественный анализ минералов и горных пород физическими методами». Новосибирск, СО АН СССР, 1965, вып. 32, стр. 29.
25. Андрусенко Л. П., Шека И. А. Сб. «V Украинское республиканское совещание по неорганической химии». Киев, 1966, стр. 70.
26. Арефьева Т. В. Изв. Каз. ССР, серия хим., вып. 1 (11), 85 (1957).
27. Арефьева Т. В., Васильева Л. Н. Сборник научных трудов Гинцветмета, № 19, 710 (1962).

28. Арефьева Т. В., Позднякова А. А., Пац Р. Г. Сборник научных трудов Гинцветмета, № 8, 13 (1953).
29. Арефьева Т. В., Юстус З. Л. Сборник научных трудов Гинцветмета, № 19, 730 (1962).
30. Артюхин П. И., Беззубенко А. А., Гильберт Э. Н., Пещевицкий Б. И., Пронин В. А., Николаев А. В. ДАН СССР, **169**, 98 (1966).
31. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Пронин В. А. Совещание по аналитической химии полупроводниковых веществ 11—15 ноября 1965 г. в г. Кишиневе. Тезисы докладов. Кишинев, 1965, стр. 4.
32. Ахмедли М. К., Баширов Э. А. Уч. зап. Азербайдж. ун-та, серия химич. наук, № 1, 15 (1963).
33. Ахмедли М. К., Баширов Э. А. Уч. зап. Азербайдж. ун-та, серия химич. наук, № 3, 39 (1963).
34. Ахмедли М. К., Баширов Э. А. Азербайдж. хим. ж., № 6 (36), 111 (1964).
35. Ахмедли М. К., Баширов Э. А., Глущенко Э. Л., Зыкова Л. И. Ж. аналит. химии, **21**, 1022 (1966); Уч. зап. Азербайдж. ун-та, серия химич. наук, № 2, 23 (1966).
36. Ахмедли М. К., Глущенко Э. Л. Уч. зап. Азербайдж. ун-та, № 4, 155 (1962).
37. Ахмедли М. К., Глущенко Э. Л. Азербайдж. хим. ж., № 1 (25), 79 (1963).
38. Ахмедли М. К., Глущенко Э. Л. Ж. аналит. химии, **19**, 556 (1964).
39. Ахмедли М. К., Глущенко Э. Л. Ж. неорган. химии, **10**, 98 (1965).
40. Бабко А. К., Баранов С. П., Титков Ю. Б. Укр. хим. ж., **32**, 494 (1966).
41. Багбанлы И. Л., Гусейнов И. К., Агаева Л. А. Азербайдж. хим. ж., № 6 (42), 128 (1965).
42. Балакашиева Б. А. Изв. АН Азерб. ССР, серия геол.-геогр. наук, № 1, 49 (1964).
43. Банковский Ю. А., Зарума Д. Э., Красовска М. Э., Иевиньш А. Ф., Лабренце И. К. Изв. АН Латв. ССР, серия химич. наук, № 6, 662 (1965).
44. Банковский Ю. А., Цируле Я. А., Иевиньш А. Ф. Ж. аналит. химии, **16**, 562 (1961).
45. Банковский Ю. А., Цируле Я. А., Иевиньш А. Ф. Изв. АН Латв. ССР, серия химич. наук, № 1, 53 (1962).
46. Баусова Н. В. Кандидатская диссертация. М., ИОНХ АН СССР, 1952.
47. Баширов Э. А., Ахмедли М. К., Глущенко Э. Л. Уч. зап. Азербайдж. ун-та, серия химич. наук, № 2, 35 (1966).
48. Бежа М. Рассеянные металлы. М., ИЛ, 1953, стр. 40.
49. Берг Р. Применение 8-оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937.
50. Березин Б. Д. Ж. физ. химии, **38**, 850 (1964); Изв. вузов, Химия и химич. технология, **7**, 982 (1964).
51. Бирюк Е. А. Зав. лаб., **30**, 651 (1964).
52. Благосклонский Т. Н. Редкие металлы. М., Металлургиздат, 1957.
53. Блешинский С. В., Абрамова В. Ф. Химия индия. Фрунзе, Изд-во АН Кирг. ССР, 1958.
54. Блох И. М. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 2. Львов, изд-во Львовск. ун-та, 1958, стр. 343.
55. Блох И. М. Физ. сб. Львовского ун-та, вып. 4 (9), 343 (1958).
56. Блох И. М., Ноткина М. А., Ривкина М. А., Русанов А. К., Солодовник С. М. Сборник научных трудов Гиредмета, **2**, 398 (1959).
57. Блохин М. А., Лосев Н. Ф. Зав. лаб., **27**, 1091 (1961).
58. Блюм И. А., Душина Т. К. Тезисы докладов на V конференции работников заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии. Алма-Ата, 1958.
59. Блюм И. А., Душина Т. К. Зав. лаб., **25**, 137 (1959).
60. Блюм И. А., Павлова Н. Н. Зав. лаб., **29**, 1407 (1963).
61. Блюм И. А., Павлова Н. Н. Ж. аналит. химии, **20**, 898 (1965).

62. Божевольнов Е. А. Диссертация. М., ИРЕА, 1959.
63. Божевольнов Е. А. Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 762 (1960).
64. Божевольнов Е. А. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов». М., изд. ИРЕА, № 4, 1962, стр. 72.
65. Божевольнов Е. А. См. [31], стр. 8.
66. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1966.
67. Божевольнов Е. А., Лукин А. М., Градинарская М. Н. Авт. свид. № 116838; Бюлл. изобр., № 12 (1958).
68. Божевольнов Е. А., Николаева К. И. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 116.
69. Божевольнов Е. А., Николаева К. И., Серебрякова Г. В., Монахова А. Г. В кн. «Люминесцентные методы определения микроколичеств элементов», вып. 11. М., ВНИИРЕА, 1965, стр. 24.
70 Божевольнов Е. А., Соловьева Е. А. ДАН СССР, **148**, 335 (1963).
71. Божевольнов Е. А., Соловьева Е. А. См. [17], стр. 75.
72. Большаков К. А., Еремин Ю. Г., Бардин В. А. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 945 (1961).
73. Большаков К. А., Серяков Г. В. Ж. прикл. химии, **34**, 1021 (1961).
74. Большакова Н. К. Автореферат диссертации. М., ИОНХ АН СССР, 1965.
75. Бондаренко Л. С., Сотникова Н. П., Пейзулаев Ш. И., Каратыгина Г. Ф., Веренцова Р. М. См. [68], стр. 483.
76. Борисенок Л. А. Ж. аналит. химии, **12**, 704 (1957).
77. Борисенок Л. А. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 232.
78. Боровик С. А. ДАН СССР, **41**, 284 (1944).
79. Боровик С. А., Калинин С. К. ДАН СССР, **19**, 259 (1938).
80. Боровик С. А., Лизунов Н. В., Щербина В. В. Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 150 (1941).
81. 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 (в минералах, породах, почвах, растениях и природных водах). М., Изд-во АН СССР, 1962.
82. Бронштейн А. Н. Изв. АН СССР, серия физич., **19**, 159 (1955).
83. Бронштейн А. Н. Сборник научных трудов Гинцветмета, № 14, 51 (1958).
84. Бронштейн А. Н., Сендульская Т. И., Шпирт М. Р. Зав. лаб., **26**, 973 (1960).
85. Брудзь В. Г., Шафран И. Г., Смирнова К. А., Драпкина Д. А., Зеличенок С. Л., Подольская Б. Л. Труды ИРЕА, № 25, 17 (1963).
86. Бурилина З. П. Сб. «Геология и нефтегазоносность Юга СССР. Кавказ». Л., Гостептехиздат, 1963, стр. 445.
87. Бурксер Е. С., Мицкевич Б. Ф. Доповиди АН УРСР, № 8, 874 (1959).
88. Бурмистров М. П., Недлер В. В., Полякова С. П. Зав. лаб., **30**, 694 (1964).
89. Бусев А. И. Уч. зап. Ленинградск. пед. ин-та, **29**, 303 (1940).
90. Бусев А. И. Аналитическая химия индия. М., Изд-во АН СССР, 1958.
91. Бусев А. И., Акимов В. К., Гусев С. И. Успехи химии, **34**, 565 (1965).
92. Бусев А. И., Бырько В. М. См. [31] стр. 10.
93. Бусев А. И., Жолондковская Т. Н., Кузнецова З. М. Ж. аналит. химии, **15**, 49 (1960).
94. Бусев А. И., Иванов В. М., Талипова Л. Л. Ж. аналит. химии, **17**, 380 (1962).
95. Бусев А. И., Скребкова Л. М. Ж. аналит. химии, **17**, 56 (1962).
96. Бусев А. И., Скребкова Л. М. Изв. СО АН СССР, № 7, 57 (1962).
97. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Живописцев В. П. Ж. аналит. химии, **17**, 685 (1962).
98. Бусев А. И., Скребицкова Л. М., Талипова Л. Л. Ж. аналит. химии, **17**, 831 (1962).

99. Бусев А. И., Талипова Л. Л., Скребкова Л. М. Ж. аналит. химии, 17, 180 (1962).
100. Бусев А. И., Типцова В. Г. Ж. аналит. химии, 15, 698 (1960).
101. Бусев А. И., Шкробот Э. П. Вестник МГУ, серия мат., мех., астроном, физ., хим., № 4, 199 (1959).
102. Вагнер Г., Гитзен В. Успехи химии, 22, 106 (1953).
103. Вайнштейн Э. Е., Беляев Ю. И., Аханова М. В. Сб. «Анализ редких металлов». М., Изд-во АН СССР, 1960.
104. Вайнштейн Э. Е., Лаврентьев Ю. Г. Ж. аналит. химии, 21, 463 (1966).
105. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Муравенко В. П. См. [68], стр. 511.
106. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Муравенко В. П., Садофьева С. А. См. [68], стр. 74.
107. Василевская Л. С., Садофьева С. А., Кондрашина А. И., Муравенко В. П. Сб. «Спектральные и химические методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1964, стр. 12.
108. Василевская Л. С., Садофьева С. А., Омельяновская О. Д., Кондрашина А. И. См. [68], стр. 119.
109. Васильев П. И., Воронкова М. А. Бюллетень ВИМСа, № 5 (205), 22 (1960).
110. Васильев П. И., Подвальная Р. Л., Воронкова М. А. В кн. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 13.
111. Васильев П. И., Подвальная Р. Л., Воронкова М. А. Сб. «Минеральное сырье», вып. 1. М., 1960, стр. 302.
112. Васильев П. И., Подвальная Р. Л., Воронкова М. А. В кн. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 8. М., «Недра», 1965, стр. 35.
113. Васильева Л. Н., Виноградова Е. Н. Ж. аналит. химии, 18, 454 (1963).
114. Васильева Н. Л., Ермакова М. И. Ж. аналит. химии, 18, 43 (1963).
115. Васильева Н. Л., Ермакова М. И., Постовский И. Я. Ж. Всес. химич. об-ва им. Д. И. Менделеева, 5, 110 (1960).
116. Васильева Н. М., Литвинова Н. Ф., Туровцева З. М. Ж. аналит. химии, 18, 250 (1963).
117. Вассерберг В. Э., Каширцев А. С., Попова К. Н. ДАН СССР, 93, 863 (1953).
118. Вейсберг Л., Рози Ф., Херкарт П. В кн. «Новые полупроводниковые материалы». М., «Металлургия», 1964, стр. 153.
119. Вершковская О. В., Краснова В. С., Салтыкова В. С., Первухина А. Е. Галлий. М., Изд-во АН СССР, 1960.
120. Вершковская О. В., Фабрикова Е. А. Геохимия, № 4, 320 (1957).
121. Винковецкая С. Я., Назаренко В. А. Зав. лаб., 24, 268 (1958).
122. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почках. М., Изд-во АН СССР, 1950.
123. Виноградова Е. Н., Васильева Л. Н. См. [68], стр. 296.
124. Виноградова Е. Н., Чудинова Н. Н., Зав. лаб., 22, 1280 (1956).
125. Витушкина И. Н., Гинзбург В Л. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 299.
125а. Владимирова В. М., Каплан Б. Я., Кучмистая Г. И., Разумова Л. С., Ширяева О. А. Зав. лаб., 32, 1045 (1966).
126. Владимирова В. М., Кучмистая Г. И. См. [68], стр. 139.
127. Владимирова В. М., Кучмистая Г. И. См. [68], стр. 152.
128. Владимирова В. М., Кучмистая Г. И., Разумова Л. С., Давидович И. К. См. [31], стр. 12.
129. Влодавец Н. И. Труды Ин-та геол. наук, минерало-геохимич. серия, № 17 (4), 1 (1940).
130. Воробьев Г. Г. Сб. «Метеоритика», вып. 20, 185 (1961).
131. Галант Е. И. Сб. «Стеклообразное состояние», т. 3., вып. 4. Материалы Всес. совещания. Минск, «Звезда», 1964, стр. 27.

132. Галлай З. А., Алимарин И. П., Шеина Н. М. Ж. аналит. химии, 18, 1442 (1963).
133. Галлай З. А., Шеина Н. М, Алимарин И П. Ж. аналит. химии, 20, 1093 (1965).
134. Ганеев И. Г., Пахаджанов Д. Н., Борисенок Л. А. Геохимия, № 9, 757 (1961).
135. Ганопольский В. И., Ищенко Н. Н., Пищулина Т. Г. См. [31], стр. 15.
136. Гельперин Н. И., Асмус М. Г., Коровин С. С. Ж. прикл. химии, 35, 516 (1962).
137. Германий. М., ИЛ, 1955, стр. 23.
138. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
139. Гинзбург Л. Б. Изв. АН Каз. ССР, серия химич., вып. 1 (11), 94 (1957).
140. Главин Г. Г., Горюшина В. Г., Каплан Б. Я., Коткина М. А., Солодовник С. М., Хотин Б. А. См. [68], стр. 127.
141. Глотова А. Н., Лосев Н. Ф. Зав. лаб., 27, 1107 (1961).
142. Глотова А. Н., Лосев Н. Ф. Сборник научных трудов Иркутского научно-исслед. ин-та редких металлов, № 10, 68 (1961).
143. Головина А. П., Алимарин И. П. Вестник МГУ, серия мат., мех., астр., хим., физ., 12, 211 (1957).
144. Головина А. П., Алимарин И. П., Степанов Н. Ф. Научные доклады высшей школы, Химия и химич. технология, № 2, 285 (1958).
145. Голубева И. А. Сб. «Проблемы большой металлургии и физической химии новых сплавов». М., «Наука», 1965, стр. 308.
146. Горбатова Т. А. Диссертация. Ростов-на-Дону, 1965.
147. Горохова А. Н., Алимарин И. П., Цинцевич Е. П. Вестник МГУ, серия II, Химия, № 2, 73 (1966).
148. Горохова А. Н., Алимарин И. П., Цинцевич Е. П. Ж. неорган. химии, 11, 191 (1966).
148а. Горохова А. Н., Цинцевич Е. П. Вестник МГУ, серия II, Химия, № 3, 113 (1966).
149. Горюнова И. Ф. Сборник научных трудов Иркутского научно-исслед. ин-та редких металлов, № 8, 33 (1959).
150. Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я. Информация Гиредмета. Методы анализа, 10, 23 (1959).
151. Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я. Зав. лаб., 31, 1303 (1965).
152. Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я. См. [68], стр. 150.
153. Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я. См. [68], стр. 153.
154. Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я., Арчакова Т. А. Сб. «Физико-химические методы анализа сплавов и металлов», № 2. М., 1962, стр. 84.
155. Григорьева А. А., Квятковский Е. М. Зап. Ленинградск. горного ин-та, 45 (2), 74 (1963).
156. Грушина Н. В., Цевун В. И., Храпченкова Г. В., Ерденбаева М. И., Козин Л. Ф. Ж. аналит. химии, 21, 980 (1966).
157. Гуркина Т. В. Рефераты докладов на VII конференции работников заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии. Алма-Ата, Казахск. ун-т, 1964, стр. 58.
158. Гурьев С. Д., Гинзбург Л. Б., Шибаренкова А. П. Сборник научных трудов Гинцветмета, № 10, 387 (1955).
159. Гусарова Т. Д., Шалавина Е. Л., Пономарев В. Д., Васильева В. Т. В кн. «Электрохимические и ионообменные способы выделения редких металлов». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1966, стр. 7.
159а. Гусев С. И., Щурова Л. М Ж. аналит. химии, 21, 1042 (1966).
160. Даймонт Р. М., Так Д. Т. Экстракция неорганических соединений. М., Госатомиздат, 1962.
161. Дегтярева О. Ф., Островская М. Ф. Ж. аналит. химии, 20, 815 (1965).
162. Дегтярева О. Ф., Синицына Л. Г. Ж. аналит. химии, 20, 603 (1965).

163. Дегтярева О. Ф., Синицына Л. Г., Проскурякова А. Е. Ж. аналит. химии, 18, 510 (1963).
164. Демкин А. М. См. [68], стр. 155
165. Демкин А. М., Гохштейн Я. П. Ж. аналит. химии, 20, 864 (1965).
166. Денисова Н. Е., Цветкова Е. В. Зав. лаб., 27, 656 (1961).
167. Дзиомко В. М. Труды ИРЕА, № 25, 183 (1963).
168. Дзиомко В. М., Островская В. М., Парташникова М. З. Труды ИРЕА, № 26, 79 (1964).
169. Долежал Я., Патровски В., Шульцек З., Шваста И. Сборник Чехословацких химических работ, 21, 979 (1956).
170. Дубовенко Л. И. Укр. хим. ж., 28, 675 (1962).
171. Дятлова Н. М., Колесник Е. С. Вестник техн. и экон. информ. научно-исслед. ин-та технико-экономич. исследований Госкомитета хим. и нефт. пром-сти при Госплане СССР, вып. 4, 42 (1963).
172. Дятлова Н. М., Колесник Е. С., Темкина В. Я. Труды ИРЕА, вып. 26, 255 (1964).
173. Еганян А. Г. «Химия и технология глинозема». Труды Всес. совещания. Ереван, 1964, стр. 373.
174. Егизбаева К. Е., Файн Е. Е. Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 23, 80 (1966).
175. Елинсон С. В, Петров К. И. Методы анализа циркония. М., Атомиздат, 1960.
176. Еремин Н. И. Автореферат диссертации. Л., ЛТИ, 1959.
177. Еремин Н. И. Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 2, 108 (1960).
178. Еремин Н. И. Галлий. М., «Металлургия», 1964.
179. Еремин Н. И., Гуськов В. М. Ж. прикл. химии, 33, 157 (1960).
180. Еремин Н. И., Сальдау Э. П. Труды ВАМИ (Всесоюзный н.-и. и проект. ин-т алюминиевой, магниевой и электронной промышленности), т. 48. М., Металлургиздат, 1962, стр. 43.
181. Ермакова М. И., Васильева Н. Л., Постовский И. Я. Ж. аналит. химии, 16, 8 (1961).
182. Ерохина К. И., Лемберг И. Х., Манашева И. Е., Маслов И. А., Обухов А. Н. Зав. лаб., 26, 821 (1960).
183. Жданов Г. С., Мирман Г. В. ЖЭТФ, 6, 1201 (1936).
184. Жданова М. А., Тришин Ф. И. Известия вузов, Пищевая технология, 5, 143 (1963).
185. Жен Луи-мао. Сб. «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов». М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 121.
186. Заболотский Т. В., Навротская В. А. Сб. «Химический анализ цветных и редких металлов». Новосибирск, СО АН СССР, 1964, стр. 38.
187. Зазубин А. И., Борщевская А. Н. Труды Ин-та металлургии и обогащения АН Каз. ССР, 9, 22, 103 (1964).
188. Зазубин А. И., Салтовская Л. А., Духанкина Л. С., Романов Г. А. Сб. «Электрохимические и ионообменные способы выделения редких металлов из растворов». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1966, стр. 58.
189. Зазубин А. И., Салтовская Л. А., Романов Г. А. См. [188], стр. 50.
190. Зайковский Ф. В. Бюллетень научно-технич. информации Мин-ва геол. и охраны недр СССР, № 7 (12), 64 (1957).
191. Зайцев В. Н. Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, № 11, 69 (1965).
192. Захария Н. Ф., Назарова Т. Ф., Щегольков С. В См. [31], стр. 28.
193. Захария Н. Ф., Фадеева Л. А., Измайлова Д. Н. Изв. АН СССР, серия физ., 26, 958 (1962).
194. Захаров М. С. Ж. аналит химии, 18, 450 (1963).
195. Захаров М. С., Комишева Л. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», № 5—6, 79, 84 (1963).
196. Захарова Э. А., Килина З. Г. См. [31], стр. 31.
197. Звягинцев О. Е., Шамаев В. И. Ж. аналит. химии, 14, 603 (1959).
198. Зелянская А. И., Баусова Н. В. Ж. физ. химии, 31, 440 (1957).

199. Зелянская А. И., Баусова Н. В. Изв. Восточного филиала АН СССР, № 7, 51 (1957).
200. Зелянская А. И., Баусова Н. В, Кукало Л. Я. Труды Ин-та металлургии, УФАН СССР, вып. 2, 263 (1958); Изв. СО АН СССР, № 3, 52 (1958).
201. Зелянская А. И., Быков И. Е., Горшкова Л. С., Петунина Н. И. Сб. «Методы полярографического анализа минерального сырья». М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 96.
202. Зелянская А. И., Кукало Л. Я. Ж. аналит. химии, **18**, 726 (1963); **21**, 1191 (1966).
203. Зелянская А. И., Кукало Л. Я. Рефераты докладов на VII конференции работников заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии. Алма-Ата, Казахск. ун-т, 1964, стр. 90.
204. Зильберштейн Х. И., Калитиевский Н. И., Разумовский А. Н., Федоров Ю. Ф. Тезисы докладов на XIV совещании по спектроскопии. М., 1961.
205. Зильберштейн Х. И., Калитиевский Н. И., Разумовский А. Н., Федоров Ю. Ф. Зав. лаб., **28**, 43 (1962).
206. Зильберштейн Х. И., Никитина О. Н. См. [68], стр. 78.
207. Зильберштейн Х. И., Пирютко М. М., Евтушенко Т. П., Сахарнова И. Л., Никитина О. Н. Зав. лаб., **25**, 1474 (1959)
208. Зильберштейн Х. И., Пирютко М. М., Никитина О Н., Семов М. П. Тезисы докладов на конференции по получению и анализу элементов и веществ особой чистоты, сентябрь 1961 г. Горький, изд Горьковского ун-та, 1961.
209. Зильберштейн Х. И., Семов М. П. Ж. прикл. спектроскопии АН БССР, 2 (1), 16 (1965).
210. Золотов Ю. А., Багреев В. В. Ж. аналит. химии, **21**, 649 (1966).
211. Иваикова А. И. Труды Казахск. научно-исслед. ин-та минерального сырья, вып. 5, 245 (1961).
212. Иванов В. И., Цинцевич Е. П., Горохова А. Н. Вестник МГУ, серия II, химия, **3**, 69 (1964).
213. Иванов Н. П., Недлер В. В, Андриканис Е. Н. Зав. лаб, **27**, 836 (1961).
214. Иванова Н. П. См. [31], стр. 35.
215. Иванов-Эмин Б. Н. Методы химического определения галлия и индия в минеральном сырье. М., Госгеолиздат, 1946.
216. Иванов-Эмин Б. Н., Нисельсон Л А., Ларионова Л Е. Ж. неорган. химии, **5**, 1993 (1960).
217. Иванов-Эмин Б. Н., Нисельсон Л А., Ларионова Л. Е Ж. неорган. химии, **7**, 522 (1962).
218. Иванов-Эмин Б. Н., Нисельсон Л. А., Рабовик Я. И., Ларионова Л. Е. Ж. неорган. химии, **6**, 1142 (1961).
219. Иванов-Эмин Б. Н., Остроумов Э. А. Зав. лаб., **12**, 674 (1946).
220. Иванов-Эмин Б. Н., Рабовик Я. И. Ж. общ. химии, **14**, 781 (1944).
221. Иванов-Эмин Б. Н., Рабовик Я. И. Ж. общ. химии, **17**, 1061 (1947).
222. Иванов-Эмин Б. Н., Рабовик Я. И. Ж. общ. химии, **17**, 1247 (1947).
223. Иванов-Эмин Б. Н., Рабовик Я. И. Ж. неорган. химии, **3**, 2429 (1958).
224. Иванов-Эмин Б. Н., Рабовик Я. И. Ж. неорган. химии, **4**, 2228 (1959).
225. Инасака. Японск. пат. 2261, 5.04.1955, РЖХим., 36807П (1958).
226. Йосинага О., Тоёаки К., Митио С. Нихон кагаку дзасси, секц чистой химии, **86**, 612 (1965); РЖХим., 7Г83 (1966).
227. Йосио И, Сёдзо С., Тэйити М Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, **10**, 809 (1961); РЖХим., 22Д49 (1962).
227а. Исаева Е. А., Макашева И. Е., Маслов И. А. См. [68], стр. 100.
228. Калинин А. И., Кузнецова Р. А См. [68], стр. 93.
229. Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В. Радиохимия, **4** (5), 575 (1962).
230. Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В В Сб «Радиохими-

ческие методы определения микроэлементов». М.— Л., «Наука», 1965, стр. 171.
231. Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В., Мурин А. Н. ДАН СССР, **141**, 98 (1961).
232. Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В., Цепурнек В. Э. См. [230], стр. 161.
233. Калитиевский Н. И., Линовский А. А., Разумовский А Н., Якимова П. П. Ж. аналит. химии, **13**, 372 (1958).
234. Кан Хо Ын. Чосон минчуччуи инмин конхвачук квахаквон тхонбо, № 1, 12 (1961); РЖХим., 23К63 (1961).
235. Каплан Б. Я., Ревякина Г Н., Резакова Х. С., Ширяева О. А. См. [31], стр. 35.
236. Каплан Б. Я., Сороковская И. А. Зав. лаб. **30**, 783 (1964).
237. Каплан Б. Я., Сороковская И. А., Ширяева О. А. Зав лаб. **30**, 659 (1964).
238. Каплан Б. Я., Сороковская И. А., Ширяева О. А. Ж. аналит. химии, **20**, 927 (1965).
239. Карабаш А. Г. Материалы X Всесоюзиого совещания по спектроскопии. Львов, 1958, стр. 556.
240. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И. Труды Всесоюзной технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. М., 1958, стр. 36.
241. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М., Ж. аналит. химии, **14**, 94 (1959).
242. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **12**, 331 (1960).
243. Каранович Г. Г., Ионова Л. А., Подольская Б. Л. Ж. аналит. химии, **13**, 439 (1958).
244. Карпель Н. Г., Копелиович Э. С. См. [68], стр. 161.
245. Карпель Н. Г., Федорчук О. К. Зав. лаб., **32**, 693 (1966).
246. Карпель Н. Г., Шапарова В. В., Штиф С. Л. См. [68], стр. **224**.
247. Катаев Г. А., Захарова Е. А., Олейник Л. И. Методы анализа химических реактивов и препаратов, № 5—6, 102 (1963).
248. Катаев Г. А., Захарова Е. А., Олейник Л. И. Труды Томского ун-та, **157**, 261 (1963).
249. Катаев Г. А., Отмахова З. И. Ж. аналит. химии, **18**, 339 (1963).
250. Катаев Г. А., Шпаер И. С. В кн. «Обзор научной деятельности Томского ун-та за 1961 г.» Томск, изд. Томского ун-та, 1962.
251. Катаев Г. А., Шпаер И. С. Труды Томского ун-та, **157**, 271 (1963).
252. Катаев Г. А., Шпаер И. С., Кифер Е. В. Труды Томского ун-та, **157**, 232 (1963).
253. Кац Ф. А. Бюллетень ЦНИИ цвет. металлов, **15**, 40 (1957).
254. Керимов О. К., Кадымова Ф. А. Уч. зап. Азербайдж. ун-та, серия физ.-мат. и хим., № 6, 33 (1960).
255. Кикнадзе Г. И., Десипри А. И., Захаров Д. М., Мельникова Л. В. Атомная энергия, **19**, 178 (1965).
256. Кирихидэ К. Кагаку, **14**, 996 (1959); РЖХим., 13Д12 (1961).
257. Кист А. А., Звягина Л. С., Лобанов Е. М., Николаев А. И., Звягин В. И. Труды I Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу. Ташкент, изд-во «Наука», 1964, стр. 148.
258. Киш П. П., Головей М. И. Ж. аналит. химии, **20**, 794 (1965).
259. Киш П. П., Онищенко Ю. К. Ж. Всес. химич. об-ва им. Д. И. Менделеева, **10**, 477 (1965); Ж. аналит. химии, **21**, 944 (1966).
260. Киш П. П., Пердук Э. Э. Тезисы докладов и сообщения к XVIII научной конференции, серия химич наук. Ужгород, Ужгородский ун-т, 1964, стр. 32.
261. Клейнер К. Е., Гридчина Г. И. Ж. общ. химии, **41**, 2495 (1959).
262. Клейнер К. Е., Гридчина Г. И. Ж. неорган. химии, **5**, 202 (1960).
263. Климов И. Т. Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». Ростов-на-Дону, изд. Ростовск. ун-та, 1964, стр. 283.

264. Книжек М., Печенкова В. Ж. аналит. химии, **21**, 260 (1966).
265. Книпович Ю. Н., Красикова В. М. Труды Всес. научно-исслед. геологич. ин-та, **117**, 105 (1964).
266. Кобаяси М. Кейкиндзоку, **14**, 59 (1964); РЖМет., 10К45 (1964); Кейкиндзоку, **14**, 208 (1964); РЖМет., 12К58 (1964).
267. Кобаяси М. Кейкиндзоку, **14**, 349 (1964); РЖМет., 3К70 (1965).
268. Коваленко П. Н. Ж. прикл. химии, **30**, 52 (1957).
269. Коваленко П. Н., Багдасаров К. Н. См. [263], стр. 154.
270. Коган Б. И. Химическая наука и промышленность, **1**, 564 (1956).
271. Коренман И. М., Ефимычев В. С. Труды по химии и химич. технологии, вып. 4, 323 (1961).
272. Коренман И. М., Ефимычев В. С. Труды по химии и химич. технологии, вып. 1, 104 (1962).
273 Коренман И. М., Назарова Г. В. Труды по химии и химич. технологии. вып. 2, 156 (1965).
274. Коренман И. М., Челышева С. Ф. Труды по химии и химич. технологии, вып. 1, 35 (1965).
275. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Ефимычев В. С., Бородина В. В. См. [263], стр. 168.
276. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Куншин С. Д. Ж. аналит. химии, **15**, 36 (1960).
277. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Щербакова З. Ф. Труды по химии и химич. технологии, вып. 2, 303 (1960).
278. Коровин С. С., Иванова Р. В., Саакова О. В., Большаков К. А. Ж. прикл. химии, **34**, 1007 (1961).
279 Кострикин В. М. Ж. прикл. химии, **12**, 1449 (1939).
280. Кострикин В. М., Иванов-Эмин Б. Н. Ж. прикл. химии, **13**, 1498 (1940).
281. Костромин А. И., Анисимова Л. А. Уч. зап. Казанск. ун-та, **124**, 179 (1965).
282. Кочеткова А. П., Тронев В. Г. Ж. неорган. химии, **2**, 2043 (1957).
282а. Кошелева М. М., Кротова И. Е., Янышева В. С. См. [68], стр. 247.
283 Кошелева М. М., Кузнецова Т. И. Зав. лаб., **25**, 964 (1959).
284. Краснобаева Н. М. Химия и индустрия, **30**, 17 (1958) (Болгария); РЖХим., 70530 (1958).
285. Краткая химическая энциклопедия, т. 1. М., «Советская энциклопедия», 1961, стр. 778.
286. Крутиков П. М., Зоткина Е. В. Сборник научных трудов Всес. научно-исслед. горно-металлург. ин-та цветных металлов, № 6, 132 (1960).
287. Крячкова Т. Н., Гордеева М. Н. Сб. «Вопросы аналитической химии минеральных веществ». Л., изд. ЛГУ, 1966, стр. 175, 181.
288. Кузнецов В. И. ДАН СССР, **33**, 44 (1941).
289. Кузнецов В. И. Ж. общ. химии, **17**, 175 (1947).
290. Кузнецов В. И. Ж. общ. химии, **20**, 807, 816 (1950).
291. Кузнецов В. И. Успехи химии, **23**, 6 (1954).
292. Кузнецов В. И., Каранович Г. Г., Драпкина Д. А. Зав. лаб., **16**, 787 (1950).
293. Кузнецова В. К. Ж. неорган. химии, **4**, 46 (1959).
294. Кузнецова В. К. Автореферат диссертации. Свердловск, 1963
295. Кузнецова В. К. Ж. аналит. химии, **18**, 1326 (1963).
296. Кузнецова В. К., Тананаев Н. А. Изв. вузов, Химия и химич. технология, **2**, 840 (1959).
297. Кузнецова В. К., Тананаев Н. А. Научные доклады Высшей школы, химия и химич. технология, **2**, 289 (1959).
298. Кузнецова В. К., Тананаев Н. А. Ж. аналит. химии, **15**, 240 (1960).
299. Кузнецова В. К., Тананаев Н. А. Труды Уральск. политехнич. ин-та, **94**, 145 (1960).

300. Кузнецова В. К., Тананаев Н. А. Ж. неорган. химии, **6**, 476 (1961).
301. Кузнецова В. К., Ткачев Ю. Д. Рефераты докладов на VII конференции работников заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии. Алма-Ата, Казахск. ун-т, 1964, стр. 112.
302. Кузнецова В. К., Юминов В. С. Сборник аннотаций научно-исследовательских работ Уральского политехнического ин-та им. С. М. Кирова. Свердловск, Металлургиздат, 1960, стр. 106.
303. Кузнецова В. К., Юминов В. С. Труды Уральск. политехнич. ин-та, **96**, 109 (1960).
304. Кузнецова Л. Н., Серебряный Б. Л. Изв. вузов, Цветная металлургия, № 3, 107 (1962).
305. Кульберг Л. М., Альтерзон Г. С., Вельтманн Я. П. Капельный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
306. Кульберг Л. М., Молот Л. А. Укр хим. ж., **21**, 256 (1955).
307. Кульберг Л. М., Ямпольский М. З. Уч. зап. Саратовск. ун-та, **13**, 119 (1956).
308. Кумок В. Н., Серебренников В. В. Ж. неорган. химии, **9**, 2148 (1964).
309. Куненкова Е. Н. Труды Ин-та металлургии АН СССР, вып. 3, 289 (1958).
310. Куненкова Е. Н, Постникова И. С. Сб. «Проблемы большой металлургии и физико-химии новых сплавов». М., «Наука», 1965, стр. 312.
311. Кутейников А. Ф. Зав. лаб., **24**, 1050 (1958).
312. Кучмистая Г. И. Зав. лаб., **27**, 377 (1961).
313. Лаврова Г. В., Шека И. А., Циммергакл В. А., Кондрук Е. И. См. [25], стр. 69.
314. Лазарев Б., Кан Л. ЖЭТФ, **14**, 439 (1944).
315. Лазарев Б., Кан Л. Физика. М., Физматгиз, 1944, стр. 193.
316. Ласкорин Б. Н., Ульянов В. С., Свиридова Р. А., Аржаткин А. М., Южин А. И. Атомная энергия, **7**, 110 (1959).
317. Ласкорин Б. Н., Южин А. И. Экстракция, вып. 1. М., Атомиздат, 1962.
318. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
319. Лебедев В. И., Вайнштейн Э. Е. Ж. аналит. химии, **16**, 124 (1961).
320. Лебедь Н. Б., Панталер Р. П. Ж. аналит. химии, **20**, 59 (1965).
321. Левин И. С., Азаренко Т. Г. Ж. аналит. химии, **18**, 1335 (1963).
322. Левин И. С., Заболоцкий Т. В. ДАН СССР, **139**, 158 (1961).
323. Лобанов Е. М., Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Худайберганов, Мухтаров Р. М. См. [31], стр. 48.
324. Лобанов Е. М., Звягин В. И., Кист А. А., Свиридова А. И., Евсеенко Ю., Московцева Г. А. Радиационные эффекты в конденсированных средах. Ташкент, изд-во «Наука» АН УзбССР, 1964, стр. 77.
325. Лукин А. М., Божевольнов Е. А. Ж. аналит. химии, **15**, 43 (1960).
326. Лукин А. М., Заварихина Г. Б. Ж. аналит. химии, **13**, 66 (1958).
327. Лукин А. М., Каранович Г. Г., Заварихина Г. Б., Ионова Л. А. Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по применению органических реактивов в аналитической химии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 64.
328. Лысенко В. И. Сборник научных трудов Всес. научно-исслед. горнометаллургич. ин-та цветных металлов, № 6, 435 (1960).
329. Лысенко В. И. Сборник научных трудов Всес. научно-исслед. горнометаллургич. ин-та цветных металлов, № 9, 105 (1965).
330. Лысенко В. И., Ким А. Т. Труды комиссии по аналит. химии АН СССР, **15**, 200 (1965).
331. Лысенко В. И., Лисицына Е. В. Зав. лаб., **26**, 145 (1960).
332. Лысенко В. И., Цыб П. П. Зав. лаб., **23**, 794 (1957).
333. Лысенко В. И., Цыб П. П. Ж. прикл. химии, **38**, 488 (1965).
334. Макашева И. Е., Кирин И. С., Макашев Ю. А. Зав. лаб., **31**, 1192 (1965).

335. Макашева И. Е., Масков И. А., Обухов А. П. Ж. аналит. химии, **15**, 329 (1960).
336. Малкова О. П., Жукова А. Н., Рудневский Н. К. Ж. аналит. химии, **19**, 312 (1964).
336а. Малкова О. П., Туманова А. Н., Рудневский Н. К. См. [68], стр. 122.
337. Манова Т. Г. Труды ИРЕА, вып. 27, 5 (1965).
338. Матвеец М. А., Щербов Д. П. Ж. прикладной спектроскопии, 2, 111 (1965).
339. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М., Металлургиздат, 1955.
340. Мервель Р. В. Ж. аналит. химии, 2, 103 (1947).
341. Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. Научно-технич. сборник, № 1(5), 125 (1960).
342. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 4. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 13.
343. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 13.
344. Милаев С. М. Сборник трудов Всес. научно-исслед. горно-металлургич. ин-та цветных металлов, № 5, 41 (1959).
345. Милаев С. М., Максай Л. И. Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. Научно-технич. сборник, № 2(6), 76 (1960).
346. Милаев С. М., Максай Л. И. Сборник научных трудов Всес. научно-исслед. горно-металлургич. ин-та цветных металлов, № 6, 459 (1960).
347. Миллер А. Д., Степанов П. А. Спектральное определение микроэлементов в водах и вытяжках на основе соосаждения с сульфидом кадмия. Всес. научно-исслед. ин-т методики и техники разведки, обмен опытом, вып. 17, 1959.
348. Минамикумо Масаси, Мурагоси Масахико. Японск. пат. 53, 16.01. 1962; РЖХим., 23К153 (1962).
349. Митюрева Т. Т., Нижник А. Т. Укр. хим. ж., **24**, 650 (1958).
350. Мицкевич Б. Ф., Назаревич Е. С. Гидрохимич. материалы, **30**, 177 (1960).
351. Моисеев В. В., Кузнецов Р. А., Калинин А. И. Труды I Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу. Ташкент, изд-во «Наука» УзбССР, 1964, стр. 50.
352. Молот Л. А., Кульберг Л. М. Ж. аналит. химии, **11**, 198 (1956).
353. Морачевский Ю. В., Зайцев В. Н. Уч. зап. ЛГУ, серия химич. наук, № 272, 129 (1959).
354. Морачевский Ю. В., Зайцев В. Н. Уч. зап. ЛГУ, серия химич. наук, № 297, 77 (1960).
355. Морачевский Ю. В., Зайцев В. Н. Уч. зап. ЛГУ, серия химич. наук, № 297, 90 (1960).
356. Морачевский Ю. В., Зайцев В. Н. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **15**, 260 (1965).
357. Морачевский Ю. В., Зайцев В. Н., Фокин В. В. Уч. зап. ЛГУ, серия химич. наук, № 297, 81 (1960).
358. Мотина А. Г. Научные труды Моск. горн. ин-та, сб. 27, 75 (1959).
359. Мясоедова Г. В. Автореферат диссертации. М., ИОНХ, 1961.
360. Надежина Л. С. Ж. аналит. химии, **17**, 383 (1962).
361. Назаренко В. А. См. [77], стр. 400.
362. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. См. [17], стр. 157.
363. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Бык Г. И., Винковецкая С. Я., Лебедева Н. В., Суричан Т. А., Шустова М. Б. Сборник научных трудов Гиредмета, т. II, М., Металлургиздат, 1959, стр. 77.
364. Назаренко В. А., Винковецкая С. Я. Ж. аналит. химии, **11**, 572 (1956).
365. Назаренко В. А., Винковецкая С. Я. Материалы I Совещания работников лабораторий МЦМ СССР, Информация № 194 ТУ МУМ, 1956, стр. 147.

366. Назаренко В. А., Винковецкая С. Я. Ж. аналит. химии, 13, 327 (1958).
367. Назаренко В. А., Винковецкая С. Я. См. [68], стр. 373.
368. Назаренко В. А., Винковецкая С. Я., Равицкая Р. В. Укр. хим. ж., 28, 726 (1962).
369. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. Зав. лаб., 24, 663 (1958).
370. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. Зав. лаб., 27, 1339 (1961).
371. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Лебедева Н. В. Зав. лаб., 23, 891 (1957).
372. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Шустова М. Б. См. [68], стр. 142.
373. Наймарк Л. Э., Акишева Р. З., Чалых П. Н. Изв. АН Каз.ССР, серия металлург., обогащ. и огнеупор., вып. 2, 97 (1961).
374. Наймарк Л. Э., Юделевич И. Г. Изв. АН Каз.ССР, серия металлург., обогащ. и огнеупор., вып. 1, 90 (1958).
375. Наймарк Л. Э., Юделевич И. Г. См. [129], стр. 289.
376. Недлер В. В., Бродская Б. Д., Ноткина М. А. См. [68], стр. 166.
377. Нестерова Ю. С. Труды Ин-та геологии рудных месторожд., петрограф., минерал. и геох. АН СССР, вып. 64, 5 (1961).
378. Нижник А. Т., Быкова М. И. Ж. прикл. химии, 34, 1554 (1961).
379. Нижник А. Т., Шехтер З. В. Ж. прикл. химии, 37, 742 (1964).
380. Новоселова А. В. Редкие металлы и их применение, серия 4, № 20. М., «Знание», 1957.
381. Ноткина М. А. См. [68], стр. 196.
382. Ноткина М. А., Солодовник С. М., Баранова Л. Л., Лушина В. К., Романцева Т. И. Зав. лаб., 28, 176 (1962).
383. Нуриев А. И., Эфендиев Г. Х. Азербайдж. хим. ж., № 2 (44), 112 (1966).
384. Оленович Н. Л., Рогачко М. М. Сб. «Ионообменная технология». М., «Наука», 1965, стр. 241.
385. Оленович Н. Л., Уфимцева С. Н., Рогачко М. М. Ж. аналит. химии, 20, 1368 (1965).
386. Орлов Д. С. Сб. «Роль микроэлементов в сельском хозяйстве». М., изд. МГУ, 1961, стр. 267.
387. Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. аналит. химии, 18, 52 (1963).
388. Остроумов Э. А., Волков И. И. Труды Ин-та океанологии АН СССР, 67, 141 (1964).
389. Ошман В. А., Тищенко Ю. Н. Труды Уральск. научно-исслед. и проектн. ин-та медн. промышл., вып. 7, 423 (1963).
390. Палкин А. П., Острикова Н. В. Ж. неорган. химии, 9, 2043 (1964).
391. Панталер Р. П., Тимофеева Н. Б. Сб. «Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов». Харьков, изд-во ВНИИ Монокристаллов, 1962, стр. 96.
392. Папп Э., Шоймар К. Изв. вузов, Цветная металлургия, № 5, 108 (1963).
392а. Парташникова М. З., Шафран И. Г. Труды ИРЕА, вып. 28, 83 (1966).
393. Патент Германии, 603546 (1934), цит. по [178].
394. Патент ФРГ, 956088, 10.01.57, цит. по [178].
395. Певцов Г. А., Красильщик В. З. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 8. М., изд. ИРЕА, 1964, стр. 32.
396. Певцов Г. А., Красильщик В. З., Скузоватова Т. П. См. [68], стр. 81.
397. Певцов Г. А., Манова Т. Г. См. [68], стр. 88.
398. Певцов Г. А., Манова Т. Г., Красильщик В. З. См. [68], стр. 515.
399. Пейзулаев Ш. И., Карабаш А. Г., Крауз Л. С., Костарева Ф. А., Смирнова-Аверина Н. И., Бабина Ф. Л., Кондратьева Л. И., Воронова Н. Ф., Мешкова В. М., Зав. лаб., 24, 723 (1958).

400. Пайзулаев Ш. И., Попова Л. К., Слюсарева Р. Л Зав. лаб, 26, 552 (1960).
401. Пермякова Т. В Автореферат диссертации. Л., ЛТИ, 1961.
402. Пермякова Т. В., Лилеев И. С. Ж. неорган. химии, 5, 91, 999 (1960).
403. Пешкова В. М., Савостина В. М., Кобякова С. О. См. [68], стр. 141.
404. Подгорнова В. С., Амирханова Т. Б. Научн. труды Ташкентск. ун-та, Новая серия, вып. 263, 77 (1964).
405. Подосиновский В. В. Сб. «Вопросы гигиены в связи с развитием большой химии». Материалы научной конференции, 1964. М., 1-й Моск. Мед. ин-т, 1964, стр. 85.
406. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Госхимиздат, 1959, стр. 186.
407. Полуэктов Н. С., Киселева Н. К. Ж. аналит. химии, 13, 555 (1958).
408. Полуэктов Н. С., Никонова М. П., Овчар Л. А., Виткун Р. А. См. [77], стр. 212, 217.
409. Поляков М. П., Русанов А. К., Блох И. М. Зав. лаб., 23, 1320 (1957).
410. Полякова В. В., Федорова В. В. См. [129], стр. 172.
411. Потапова Т. А. См. [68], стр. 307.
412. Потапова Т. А., Полещук Т. В. Труды I Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу. Ташкент, изд-во «Наука», УзбССР, 1964, стр. 40.
413. Пронин В. А., Гильберт Э. Н., Артюхин П. И. Изв. СО АН СССР, серия химич. наук, № 3, 88 (1966).
414. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
415. Пятницкий И. В. Зав. лаб., 26, 798 (1960).
416. Пятницкий И. В., Клибус А. Х. Укр. хим. ж., 29, 245 (1963).
417. Пятницкий И. В., Костышина А. П. Укр. хим. ж., 23, 599 (1957).
418. Пятницкий И. В., Костышина А. П. Ж. неорган. химии, 3, 292 (1958).
419. Раковский Э. Е, Смахтин Л. А., Яковлев Ю. В. Зав. лаб. 26, 1199 (1960).
420. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1950, стр. 141.
421. Резник П. А., Иванова Р. В. Сборник научных трудов Гиредмета, 1, 238, 258 (1959).
422. Резник П. А., Миронова З. М. Цветные металлы, 12, 60 (1940).
423. Реми Г. Курс неорганической химии, т. 1. М., ИЛ, 1963, стр. 406.
424. Ростоцкая Н. М. См. [68], стр. 124.
425. Руднев Н. А., Мазур А. А. Ж. аналит. химии, 12, 433 (1957).
426. Руднев Н. А., Павленко Л. И., Малофеева Г. И., Симонова Л. В. См. [68], стр. 159.
426а. Рудневский Н. К., Максимов Д. Е., Буракова Л. П. Ж. прикл. спектроскопии, 5, 384 (1966).
427. Рудневский Н. К., Соколова Л. Н., Цветков С. Г. Труды по химии и химич. технологии, № 2, 341 (1962).
428. Русанов А. К., Алексеева В. М. Зав. лаб., 9, 66 (1940).
429. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. М., Госгеолтехиздат, 1960.
430. Русанов А. К., Кунина С. И., Васильев К. Н. Зав. лаб., 6, 1420 (1937).
431. Рычков Р. С., Беркутова И. Д., Глухарева Н. А., Гофман А. К., Кузнецова Г. А., Смирнова Н. Б. Сб. «Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР», т. 1. М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 267.
432. Рычков Р. С., Глухарева Н. А. Зав. лаб., 27, 1246 (1961).

433. Савинова Е. Н. Сб. «Спектральное определение редких и рассеянных элементов». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 102.
434. Савицкий Е. М., Барон В. В., Тылкина М. А. Доклады на совещании по диаграммам состояния. М., Изд-во АН СССР, 1956.
435. Савостин А. П. Ж. неорган. химии, **10**, 2565 (1965).
436. Савостин А. П. Ж. неорган. химии, **11**, 2837 (1966).
437. Савченко Г. С. Химия редких элементов, вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 57.
438. Савченко Г. С., Гончаров Е. В. Ж. неорган. химии, **1**, 1804 (1956).
439. Савченко Г. С., Тананаев И. В., Володина А. Н. Ж. неорган. химии, **7**, 121 (1962).
440. Сагадиева К. Ж. Ж. аналит. химии, **19**, 677 (1964).
441. Сажин Н. П., Касаткина Н. А., Резник П. А., Дарвойд Т. И. Сборник научных трудов Гиредмета, **1**, 274 (1959).
442. Сажин Н. И., Меерсон Г. А. Химич. наука и пром-сть, **1**, 482 (1956).
443. Салихов В. Д., Ямпольский М. З. Ж. аналит. химии, **20**, 1299 (1965).
443а. Салихов В. Д., Ямпольский М. З. Уч. зап. Курск. пед. ин-та, **23**, 236 (1966).
444. Салтыкова В. С., Фабрикова Е. А. Ж. аналит. химии, **13**, 63 (1958).
445. Самсонов Г. В., Верейкина Л. А., Титков Ю. Б. Ж. неорган. химии, **6**, 749 (1961).
446. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964, стр. 428
447. Сергеев Е. А, Марголин Л. С., Степанов П. А., Белобрагина М. В., Жукова Н. А. Зав. лаб., **25**, 1455 (1959).
448. Серяков Г. В. Диссертация. М., ИТХТ, 1953.
449. Синякова С. И. См. [17], стр. 192.
450. Синякова С. И., Руднев Н. А., Юй-Чи, Джумаев Р Ж. аналит. химии, **16**, 32 (1961).
451. Склянская Э. В., Карапетьянц М. Х. Ж. неорган. химии, **9**, 2564 (1964).
452. Скребкова Л. М., Ж. аналит. химии, **16**, 422 (1961).
453. Сойферман И. А. Зав. лаб., **24**, 823 (1958).
454. Соколов И. Ф., Поляков В. А., Лушников В. В. Бюлл. научно-технич. информ. Мин-ва геолог. и охр. недр СССР, № 2, 73 (1960).
455. Соколов И. Ю., Поляков В. А., Лушников В. В. Труды Всес. научно-исслед. ин-та гидрогеол. и инженерн. геол., сб. 19, 183 (1961).
456. Соколова Л. Д., Материалы IV научной конференции аспирантов. Ростов-на-Дону, Ростовск. ун-т, 1962, стр. 130.
457. Соколова Л. Д. Диссертация. Ростов-на-Дону, Гос ун-т, 1965.
458. Соколова Л. Д., Багдасаров К. Н Труды Всесоюзной конференции работников металлургической и химической промышленности и сотрудников вузов, 19—23 ноября 1962 г. Ростов-на-Дону, Ростовск. ун-т, 1964.
459. Соколова Л. Д., Багдасаров К. Н. Сб. «Электрохимические и оптические методы анализа». Ростов-на-Дону, Ростовск. ун-т, 1963, стр. 204.
460. Солдатова Л. А., Килина З. Г., Катаев Г. А. См. [68], стр. 177.
461. Солдатова Л. А., Кристалева Л. Б. Труды Томск. гос. ун-та, серия химич., **157**, 279 (1963).
462. Солдатова Л. А., Кристалева Л Б. См. [68], стр. 219.
463. Соловьева Л. А., Столяров К. П., Григорьев Н. Н. Вестник ЛГУ, серия физ. и химич., вып. 3, 134 (1964).
464. Солодовник С. М., Бродская Б. Д., Лушина З. К. См. [68], стр. 157.
465. Солодовник С. М., Кондрашина А. И. Научные труды Гиредмета, **3**, 148 (1961).
466. Солодовник С. М., Кондрашина А. И., Баранова Л. Л. См. [68], стр. 241.

467. Солодовник С. М., Русанов А. К. Изв. АН СССР, серия физ., **9**, 635 (1945).
468. Сонгина О. А. Редкие металлы. М., «Металлургия», 1964.
469. Сотников В. С., Володина О. А., Кононова А. М., Морозова М. Н. Ж. аналит. химии, **20**, 512 (1965).
470. Сотников В. С., Королев Н. В., Шумова В. В., Морозова М. Н. Ж. аналит. химии, **21**, 754 (1966).
471. Степанова О. С., Захаров М. С., Трушина Л. Ф., Апарина В. И. Изв. вузов, Химия и химич. технология, **7**, 184 (1964).
472. Столяров К. П., Аманатова И. А. Вестн. ЛГУ, серия физ. и химич., № 4, 132 (1964).
473. Стромберг А. Г., Захаров М. С., Городовых В. Е., Заичко Л. Ф., Пичугина В. М. См. [68], стр. 360.
474. Стромберг А. Г., Захаров М. С., Каплин А. А., Смородинов В. С., Заичко А. Ф. Материалы II совещания по полярографии. Казань, изд. Казанск. ун-та, 1962.
475. Стромберг А. Г., Захаров М. С., Каплин А. А., Смородинов В. С., Заичко А. Ф., Лельчук Х. А. См. [474].
476. Суранова З. П., Морозов О. О., Грабчук О. Я. Сб. «XXI Наукова конференция мех.-мат., физ., та хим. факультетив». Тези доповидей Одеса, 1966, стр. 78.
477. Талипов Ш. Т., Абдуллаева Х. С., Романова Н. А. Узб. хим ж., **8**, 16 (1964).
478. Талипова Л. Л. Автореферат диссертации. Ташкент, 1963.
479. Тананаев И. В. Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 1421 (1957).
480. Тананаев И. В., Баусова Н. В. Сб. «Химия редких элементов», вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 12.
481. Тананаев И. В., Баусова Н. В. Сб. «Химия редких элементов», вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 41.
482. Тананаев И. В., Глушкова М. А., Сейфер Г. Б. Ж. неорган. химии, **1**, 66 (1956).
483. Тананаев И. В., Кувшинова Т Б. Ж. неорган. химии, **10**, 1507 (1965).
484. Тананаев И. В., Чудинова Н. Н. Ж. неорган. химии, **7**, 2285 (1962).
485. Тананаев И. В., Чудинова Н. Н. Ж. аналит. химии, **18**, 1274 (1963).
486. Тананаев И. В., Чудинова Н. Н. Ж. неорган. химии, **8**, 1076 (1963).
487. Тананаев И. В., Чудинова Н. Н. Ж. неорган. химии, **9**, 244 (1964).
488. Тананаев И. В., Чудинова Н. Н. Ж. неорган. химии, **10**, 780 (1965).
489. Тананаев Н. А., Кузнецова В. К. Сборник аннотаций научно-исследовательских работ Уральского политехнического ин-та им. С. М. Кирова. Свердловск, 1960, стр. 69.
490. Тананаев Н. А., Кузнецова В. К. См. [489], стр. 78.
491. Толстопятова А. А., Баландин А. А., Матюшенко Л. А. Изв. АН СССР, серия химич., № 2, 258 (1964).
492. Томпсон А. П. Справочник по редким металлам. М., «Мир», 1965, стр. 164.
493. Торопов Н. А., Линь Цзу-сян. Ж. неорган. химии, **5**, 2464, 2466 (1960).
494. Тредвелл Ф. П., Голл В. Т. Качественный анализ. М., Госхимиздат, 1946.
495. Туманов А. А., Сидоренко А. И., Тараденкова Ф. С. Зав. лаб., **30**, 652 (1964).
496. Угай Я. А., Гуков О. Я. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, **1**, 857 (1965).
497. Удодов П. А., Онуфриенок И. П. Сб. «Геохимические поиски рудных месторождений в СССР». М., Госгеолтехиздат, 1957, стр. 256.

498. Участнина З. В. Бум. промышл., № 7, 10 (1954).
499. Файгль Ф. Капельный анализ, 2-ое изд. М., ОНТИ, 1937, стр. 304.
500. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963, стр. 561.
501. Федоров П. И., Цимбалист В. В., Лю Го-юэнь. Ж. неорган. химии, 9, 1676 (1964).
502. Федяшина А. Ф., Юделевич И. Г., Строкина Т. Г. Изв. СО АН СССР, серия химич. наук, № 7, 71 (1965).
503. Фиалков Я. А., Давиденко Н. К. Ж. неорган. химии, 2, 307 (1957).
504. Фиалков Я. А., Фокина З. А. Ж. неорган. химии, 4, 2611 (1959).
505. Фраткин З. Г., Андреева И. Ю. Зав. лаб., 26, 1370 (1960).
506. Фраткин З. Г., Поливанова Н. Г. Зав. лаб., 26, 1372 (1960).
507. Фраткин З. Г., Поливанова Н. Г. См. [68], стр. 433.
508. Фраткин З. Г., Поливанова Н. Г. См. [68], стр. 462.
509. Хамид Шериф Абдель, Алимарин И. П., Пуздренкова И. В. Ж. аналит. химии, 20, 894 (1965).
510. Хан Вэй-бин. Хуансюэ Сюэбао, 30, 422 (1964); РЖХим., 1Г4 (1966).
511. Хасиева С. А., Зеликман А. Н., Иванова Р. В. Азербайдж. хим. ж., № 5, 109 (1964).
512. Химический и спектральный анализ в металлургии. М., «Наука», 1965.
513. Химия редких и рассеянных элементов, т. 1. М., «Высшая школа», 1965.
514. Хлебникова Л. Я., Дворжецкая Л. А., Шванева М. К. Сборник рефератов научно-исслед. работ по химии и технологии люминофоров за 1963 г. Л., 1964, стр. 22.
515. Хлебникова Л. Я., Шванева М. К. Сб. «Химия и технология люминоферов», вып. 53. М.— Л., «Химия», 1966, стр. 145.
515а. Хохлов Л. М., Ямпольский М. З. Уч. зап. Курск. пед. ин-та, 23, 221 (1966).
515б. Хохлов Л. М., Ямпольский М. З. Уч. зап. Курск. пед. ин-та, 23, 229 (1966).
516. Храпай В. П. Доклады межвузовской научной конференции по спектроскопии и спектральному анализу. Томск, изд. Томск. ун-та, 1960, стр. 70.
517. Ху Чжи-де. Лань чжоу дасюэ сюэбао, № 1, 59 (1965); РЖХим., 12Г60 (1966).
518. Хуа Цзюн-жу. Хуасюэ тунбао, № 3, 155, 183 (1963); РЖХим., 22Г103 (1964).
519. Хуан Бун-ли. Зав. лаб., 24, 348 (1958).
520. Церковницкая И. А., Калинин А. И., Морачевский Ю. В. Зав. лаб., 26, 797 (1960).
521. Циммергакл В. А., Вовненко А. М. Укр. хим. ж., 20, 564 (1954).
522. Цинцевич Е. П., Алимарин И. П., Марченкова Л. Ф. Вестн. МГУ, серия мат., мех., астр., физ. и химич., 13, 221 (1958).
523. Цинцевич Е. П., Горохова А. Н. Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 3, 245 (1960).
524. Цинцевич Е. П., Иванов В. М., Цабель В. А. Вестник МГУ, серия II, химия, № 5, 54 (1963).
525. Цинцевич Е. П., Назарова Г. Е. Зав. лаб., 23, 1068 (1957).
526. Цыб П. П. Цветные металлы, № 8, 41 (1958).
527. Цывина Б. С., Владимирова В. М. Зав. лаб., 24, 278 (1958).
528. Цывина Б. С., Давидович Н. К. Материалы I Совещания работников Министерства цветной металлургии СССР. Информация № 194, ТУ МЦМ, 1956, стр. 25.
529. Чаус И. С., Щека И. А. Ж. неорган. химии, 8, 1270 (1963).
530. Чаус И. С., Щека И. А. Изв. СО АН СССР, серия химич. наук, № 11, 99 (1965).
531. Чекалин В. В. Научн. труды Иркутск. научно-исслед. ин-та редких металлов, вып. 10, 93 (1961).
532. Черкашина Т. В. Зав. лаб., 22, 276 (1956).

533. Черкашина Т. В. Информация Гиредмета, Методы анализа, **10**, 12 (1959).
534. Черкашина Т. В. Сборник научн. трудов Гиредмета, 2, 189 (1959).
535. Черкашина Т. В. Сборник научн. трудов Гиредмета, 2, 202 (1959).
536. Черкашина Т. В. Материалы совещания по вопросам производства и применения индия, галлия и таллия. Информация 2(13), ч. 1. М., изд. Гиредмета, 1960.
537. Черкашина Т. В. Сб. «Физико-химические методы анализа сплавов и металлов», т. 1. М., 1962, стр. 105.
538. Черкашина Т. В., Горянская Г. П. Научн. труды Гос. научно-исслед. и проектн. ин-та редкометаллич. промышл., **13**, 322 (1964).
539. Черкашина Т. В., Цывина Б. С., Давидович Н. К. Сборник научн. трудов Гиредмета (1937—1956), 2, 209 (1959).
540. Чернихов Ю. А., Черкашина Т. В. Зав. лаб., **24**, 1057 (1958).
541. Чернихов Ю. А., Черкашина Т. В. Зав. лаб., **25**, 26 (1959).
542. Чернихов Ю. А., Черкашина Т. В., Ноткина М. А., Петрова Е. И., Меньшова Н. П., Луговская В. И., Горянская Г. П. Ж. аналит. химии, **21**, 714 (1966).
543. Чжан Юнь-кунь, У Чэн-мэй, Чжуан Сю-ся, Хуан Цзинь-юй. Сямэнь дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ), № 1, 64 (1959); РЖХим., № 14, 42383 (1960).
544. Чжоу Мин-чжен. Тужан тунбао, **4**, 38 (1958); РЖХим., № 17, 60596 (1959).
545. Чудинова Н. Н., Тананаев И. В. Неорганические материалы, 2, 1235 (1966).
546. Чупахин М. С., Главин Г. Г. См. [68], стр. 104.
547. Шалавина Е. Л., Гусарова Т. Д. Труды Института металлургии и обогащения АН Каз.ССР, **9**, 121 (1964).
548. Шалавина Е. Л., Гусарова Т. Д. Труды Института металлургии и обогащения АН Каз. ССР, **12**, 52 (1965).
549. Шалавина Е. Л., Гусарова Т. Д., Пономарев В. Д. Труды Института металлургии и обогащения АН Каз. ССР, **17**, 3 (1966).
549а. Шамаев В. И. См. [68], стр. 436.
549б. Шамаев В. И. См. [68], стр. 464.
550. Шахтахтинский Г. Б., Асланов Г. А., Шакаров Г. А. Азербайдж. хим. ж., № 1, 105 (1962).
551. Шахтахтинский Г. Б., Асланов Г. А., Шакаров Г. А. ДАН Азерб. ССР, **19**, 27 (1963).
552. Шахтахтинский Г. Б., Гусейн-заде С. М., Шакаров Г. А. Азербадж. хим. ж., № 4, 75 (1962).
553. Шахтахтинский Г. Б., Шакаров Г. А., Асланов Г. А. Азербайдж. хим. ж., № 3, 93 (1962).
554. Шварц Д. М., Капорский Л. Н. Зав. лаб., **23**, 11 (1957).
555. Шварц Д. М., Капорский Л. Н. См. [68], стр. 377.
556. Шварц Д. М., Капорский Л. Н., Нилова И. С. См. [129], стр. 107.
557. Шварц Д. М., Портнова В. В. Зав. лаб., **24**, 731 (1958).
558. Шварц Д. М., Портнова В. В. Физический сборник. Львовск. ун-т, вып. 4, 493 (1958).
559. Шварц Д. М., Портнова В. В. См. [129], стр. 125.
560. Шварц Д. М., Портнова В. В. См. [68], стр. 367.
561. Шевчук И. А., Дегтяренко Л. И. Укр. хим. ж., **18**, 1112, (1962).
562. Шека И. А., Чаус И. С. Ж. неорган. химии, 8, 490 (1963).
563. Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т. Галлий. Киев, Гостехиздат УССР, 1963.
564. Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р. Анализ минералов и руд редких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1962.
565. Шеянова Ф. Р., Маленская В. П. Труды по химии и химич. технологии, вып. 3, 560 (1959).
566. Шиндаулетова А. Т., Пономарев В. Д. Бюлл. изобр., № 24, 74 (1965).

567. Шкробот Э. П. Металлургическая и химическая промышленность Казахстана, Научно-технический сборник, № 6(10), 97 (1960).
568. Шкробот Э. П. Ж. аналит. химии, **17**, 186 (1962).
569. Шкробот Э. П. Ж. аналит. химии, **17**, 311 (1962).
570. Шкробот Э. П. Сборник научных трудов Гинцветмета, № 19, 676 (1962).
571. Шкробот Э. П. Автореферат кандидатской диссертации. М., Гиредмет, 1963.
572. Шкробот Э. П., Тараян М. Г., Бляхман А. А. Зав. лаб., **32**, 18 (1966).
573. Щербов Д. П. Зав. лаб., **20**, 537 (1954).
574. Щербов Д. П. Зав. лаб., **21**, 119 (1955).
575. Щербов Д. П. Изв. АН Каз. ССР, серия химич., вып. 8, 94 (1955).
576. Щербов Д. П. Зав. лаб., **28**, 1159 (1962).
577. Щербов Д. П., Иванкова А. П. Зав. лаб., **24**, 667 (1958).
578. Щербов Д. П., Иванкова А. И., Соловьян И. Т., Кагарлицкая Н. В. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 4. М., изд. ИРЕА, 1962, стр. 75.
579. Щербов Д. П., Кагарлицкая Н. В. Труды Казахск. научно-исслед. ин-та минерального сырья, вып. 5, 255 (1961).
580. Щербов Д. П., Кагарлицкая Н. В. Зав. лаб., **28**, 30 (1962).
581. Щербов Д. П., Коржева Р. Н. Материалы VIII совещания по люминесценции. Минск, изд-во АН БССР, 1960, стр. 43.
582. Щербов Д. П., Соловьян И. Т. Труды Казахск. научно-исслед. ин-та минерального сырья, вып. 1, 196 (1959).
583. Щербов Д. П., Соловьян И. Т., Иванкова А. И., Дробаченко А. В. Труды Казахск. научно-исслед. ин-та минерального сырья, вып. 1, 188 (1959).
584. Эфендиев Г. Х., Алекперов Р. А. Азербайдж. хим. ж., № 3(21), 117 (1962).
585. Юделевич И. Г., Артюхин П. И., Чучалина Л. С., Протопопова Н. П., Скребкова Л. М., Гильберт Э. Н., Пронин В. А. См. [31], стр. 79.
586. Юделевич И. Г., Шелпакова И. Р., Авсейко Е. М., Минская Л. Н., Ларина Л. К., Чалкова Н. Я., Сосновская Т. И., Закс И. В., Хамидулина Ф. К. Материалы IV Уральского совещания по спектроскопии. М., «Металлургия», 1965, стр. 111.
587. Юнг-Мао Ен. Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов. Министерство геол. и охраны недр СССР, 1961, стр. 121.
588. Яковлев Ю. В., Догадкин Н. Н. См. [68], стр. 162.
589. Ямпольский М. З. Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по применению органических реагентов в аналитической химии 27—30 ноября 1956 г. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 17.
590. Ямпольский М. З. Уч. зап. Саратовск. ун-та, вып. 34, 72 (1956).
591. Ямпольский М. З. Уч. зап. Курск. пед. ин-та, **1957**, 128.
592. Ямпольский М. З. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 8 (11), 141 (1958).
593. Ямпольский М. З. Уч. зап. Курск. пед. ин-та, **1958**, 67.
594. Ямпольский М. З. Уч. зап. Курск. пед. ин-та, **1958**, 73.
595. Ямпольский М. З. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **11**, 5 (1960).
596. Ямпольский М. З. Труды Всесоюзной конференции работников металлургической и химической промышленности и сотрудников ВУЗов. Ростов-на-Дону, изд. Ростовск. ун-та, 1964, стр. 178.
597. Яценко С. П. Труды Ин-та химии, Уральский филиал АН СССР, **7**, 151 (1963).
598. Яценко С. П., Деменев Н. В. Ж. неорган. химии, **4**, 869 (1959).
599. Abe M., Yazawa A. Bull. Res. Inst. Mineral Dressing and Metallurgy, **20**, 59 (1964).
600. Ahrens L. H. Am. mineral., **30**, 616 (1945).
601. Ahrens L. H. S. Afric. J. Sci., **41**, 152 (1945).

602. Ahrens L. H. Pr. Geol. Soc. S. Africa, **48**, 207 (1946).
603. Ahrens L. H. Am. mineral., **32**, 44 (1947).
604. Ahrens L. H., Edge R. A., Brooks R. R. S. Afric. Industr., Chemist, **15**, 102 (1961).
605. Ahrens L. H., Liebenberg W. R. Am. mineral., **35**, 7 (1950).
606. Albert P. Ann. chimie, **1**, 827 (1956).
607. Albert P. Chim. ind., **75**, 275 (1956).
608. Albert P., Caron M., Chaudron G. Compt. rend. Acad. Sci., **236**, 1030 (1953).
609. Albert P., Montariol F., Caron M. Congr. internat. aluminium, **1**, 187 (1954); РЖХим., 19591 (1956).
610. Ali S. M., Brewer F. M., Chadwick J., Garton G. J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 124 (1959).
611. Allan J. E. Spectrochim. acta, **18**, 259 (1962).
612. Amano H. J. Japan Inst. Metals, **23**, 621 (1959); РЖХим., N 21, 84516 (1960).
613. Amano H. Sci. Repts. Research Inst. Ser. A, **12**, 16 (1960).
614. American Soc. for Testing Materials. Methods for Emission Spectrochemical Analysis, ASTM. Philadelphia, 1957, p. 224.
615. Aoyagi I. Nagoya Kogyo Gijudsu Shikensho Hokoku, **5**, 28 (1956); C. A., **54**, 12891 (1960).
616. Aoyagi I. Nagoya Kogyo Gijudsu Shikensho Hokoku, **10**, 113, 187 (1961); РЖХим., 3К43 (1962).
617. Aoyagi I. Nagoya Kogyo Gijudsu Shikensho Hokoku, **10**, 255, 382 (1961); РЖХим., 10К51 (1962).
618. Arden T. W., Burstall F. H., Davies G. R., Lewis J. A., Linstead P. G. Nature, **162**, 691 (1948).
619. Argauer R. J., White C. E. Anal. chim. acta, **32**, 596 (1965).
620. Armeanu V., Costinescu P. An. Stiind Univ. Jasi, Sect. I, **6**, 943 (1960); C. A., **59**, 5759g (1963).
621. Armeanu V., Costinescu P. Bul. Inst. politehn. Jasi, **8**, 123 (1962); РЖХим., 4Г149 (1964).
622. Armeanu V., Costinescu P. Studii Cercetari Chim., **14**, 1223 (1965); C. A., **64**, 18394e (1966).
623. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **10**, 1 (1929).
624. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **12**, 225 (1930); Chem. Zbl., **1930**, I, 3467
625. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **14**, 36 (1930).
626. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **15**, 289 (1931); Chem. Zbl., **1931**, II, 1033.
627. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **24**, 162 (1934).
628. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **24**, 270 (1934).
629. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **24**, 277 (1934).
630. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **29**, 71 (1936).
631. Ato S. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **40**, 228 (1943).
632. Aubouin G. Radiochim. acta, **1**, 117 (1963).
633. Aubouin G., Dugain F., Laverlochere J. Bull. Soc. Chim. France, DR/SAR. CEN. Grenoble, **1965**, 547; Z. analyt. Chem., **220**, 397 (1966).
634. Aubouin G., Laverlochere J. Comm. Energie At. (France), Rappt. **2359**, 12 (1963); C. A., **60**, 13856h (1964).
635. Bagliano G., Grassini G., Lederer M., Ossicini L. J. Chromatog., **14**, 238 (1964).
636. Bagliano G., Ossicini L., Lederer M. J. Chromatogr., **21**, 471 (1966).
637. Bailey R. A., Yaffe L. Canad. J. Chem., **38**, 1871 (1960).
638. Balkanski M. Ultrapurif. Semicond. Mater, Proc. Conf., Boston, Mass., 1962, p. 382; C. A., **57**, 6595d (1962).
639. Basset L. G., Tomkins F. S. Anal. Chem. Manhattan Project, **1950**, 382; C. A., **45**, 1903f (1951).
640. Beck G. Mikrochemie, **20**, 194 (1936).
641. Beck G. Mikrochim. acta, **2**, 287 (1937).

642. Beck G. Mikrochim. acta, 27, 47 (1939)
643. Beck N., Tubb D. J. Analyst, **89**, 205 (1964).
644. Beckmann M. J., Lederer M. Rass. Intern. Elettron. Nucl., 7th Congr. Nucl., 5th, Rome, 2, 279 (1960); C.A., **58**, 1896c (1963).
645. Beja M. Chim. Ind., **67**, 45 (1952).
646. Belcher R., Nutten A. J., Stephen W. I. J. Chem. Soc., **1952**, 2438.
647. Benedetti-Pichler A. A., Spikes W. F. Mikrochemie, **21**, 268 (1937).
648. Benko I. Acta geol. et geogr. Univ. Comenianal. Geol., N 6, 316 (1961); РЖХим., 10Г121 (1964).
649. Benko I., Szadeczky-Kardoss G. Magyar Kem. Folyoirat., **63**, 78 (1957); C. A., **52**, 12366a (1958).
650. Berg E. W., Alam A. Anal. chim. acta, **27**, 454 (1962).
651. Bergkampf S. Z. Elektrochem., **38**, 847 (1932).
652. Bertin E. P. Anal. Chem., **36**, 826 (1964).
653. Bertrand D. Compt. rend., **237**, 578 (1953).
654. Beske H. E. Z. angew. Phys., **14**, 30 (1962).
655. Beyer J., Rienaecker D. Reinststoffe Wiss. Tech. Intern. Sym pos., 1, Dresden, 1961, p. 409 (publ. 1963); C. A., **60**, 15124g (1964).
656. Bielfeldt K., Haspeyres M. Z. Erzbergbau und Metallhuttenw., **12**, 173 (1959).
657. Birks F. T., Weldrick G. J., Thomas A. M. Analyst, **89**, 36 (1964).
658. Bishop E. Anal. chim. acta, **4**, 6, (1950).
659. Blaedel W. J., Olsen E. D., Buchanan R. F. Anal. Chem., **32**, 1866 (1960).
660. Blanco R. E., Perkinson J. D. J. Am. Chem. Soc., **73**, 2696 (1951).
661. Blasius E., Negwer M. Z. analyt. Chem., **143**, 257 (1954).
662. Bock R. Z. analyt. Chem., **133**, 110 (1951).
663. Bock R., Kusche H., Bock E. Z. analyt. Chem., **138**, 168 (1953).
664. Bode H., Fabian H. Z. analyt. Chem., **170**, 387 (1959).
665. Bonebrake H. P. Metal. Progr., **70**, 105 (1956).
666. Boswell C. R., Brooks R. R. Anal. chim. acta, **33**, 117 (1965).
667. Boswell C. R., Brooks R. R. Mikrochim. acta, N 5—6, 814 (1965).
668. Boulanger C., Bardet J. Compt. rend., **157**, 718 (1913); Chem. News, **108**, 305 (1913).
669. Bowen H. J. M. Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, **5**, 227 (1959).
670. Bowen H. J. M., Cause P. A. Rept. Atomic Energy Research Establ., **R2925**, 36 (1959); C. A., **53**, 16802a (1959).
671. Bozhevolnov E. A., Serebryakova G. V., Yanishevckaya V. M., Kreingold S. U. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **32**, 199 (1962).
672. Bradacs L. K., Feigl F., Hecht F. Mikrochim. acta, N 2, 269 (1954).
673. Branderberger H., Bader H. Helv. chim. acta, **47**, 353 (1964); Z. analyt. Chem., **216**, 370 (1966).
674. Breckpot R. Natuurwetensch. Tijdschr., **16**, 139 (1934).
675. Breteque P. M. Compt. rend., **243**, 958 (1956); Metals, 8, 1528 (1956).
676. Breteque P. Bull. Soc. chim. France, N 12, 2364 (1961).
677. Brew R. D. U. S. Pat. 2671746, 9.03.54; C. A., **48**, 6620f (1954).
678. Brewer F. M., Chadwick J. R., Garton G. J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 322 (1963).
678a. Brewer F. M., Goggin P. L., Reddy G. S. J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 361 (1966).
679. Brintzinger H., Wallach J. Angew. Chem., **47**, 61 (1934).
680. Brody J. K., Faris J. P., Buchanan R. F. Anal. Chem., **30**, 1909 (1958)
681. Brooks R. R. Talanta, **12**, 505 (1965).
682. Brooks R. R., Lloyd P. J. Nature, **189**, 375, (1961).
683. Brooksbank W. A., Leddicotte G. W., Mahlman H. A. J., Phys. Chem., **57**, 815 (1953).
684 Brophy V. A., Strock L. W., Peters T. Spectrochim. acta, **6**, 246 (1954).
685. Brown H., Goldberg E. Science, **109**, 347 (1949).

686. Brown R., Wolstenholme W. A. Publ. groupem. avancem. methodes spectrogr., **1964**, 231; РЖХим., 11Г47 (1966).
687. Browning P. E., Porter L. E., Am. J. Sci., **44**, 221 (1917).
688. Browning P. E., Uhler H. S. Am. J. Sci., **41**, 352 (1916).
689. Bruch J., Wutschel A. Arch. Eisenhüttenw., **34**, 583 (1963); РЖМет., 3К9 (1964).
690. Brukl A. Monatsh. Chemie, **52**, 253 (1929).
691. Brukl A. Z. analyt. Chem., **86**, 92 (1931).
692. Bryson J. S. Compound Semiconduct., vol. 1. New York, Reinhold Publ. Corp., 1962, p. 101; РЖХим., 13Г134 (1964).
693. Budesinsky B. Z. analyt. Chem., **207**, 247 (1965).
694. Budevsky O., Russeva E., Mesrob B. Talanta, **13**, 277 (1966).
695. Bur U. S. Min., Miner. Yearbook, **1949**, 1310; Цит. по [178], стр. 157.
696. Burriel M. F., Alvarez H. C. Inform. quim. analit., **15**, 151 (1961); C. A., **57**, 5724c (1962).
697. Burriel M. F., Alvarez H. C. Inform. quim. analit., **16**, 68 (1962); C. A., **60**, 13856f (1964).
698 Bush E. L., Cornish E. H. Ultrapurif. Semicond. Mater., Proc. Conf., Boston, Mass., **1961**, 454 (publ. 1962); C. A., **57**, 6608a (1962).
699. Cali J. P., Weiner J. R., O'Connor J. I. Nature, **199**, 1081 (1963).
700. Canneri G., Cozzi D. Chimica e industria, **36**, 354 (1954).
701. Carlsson C. G., Larsson A. Jernkontor. Ann., **138**, 737 (1954); РЖХим., N 13, 26497 (1955).
702. Carrara G. Alluminio, **23**, 255 (1954).
703. Carvalho R. G., Lederer M. Anal. chim. acta, **13**, 437 (1955).
704. Cerrai E., Ghersini G. J. Chromatogr., **16**, 258 (1964).
705. Cerrai E., Ghersini G. J. Chromatogr., **18**, 124 (1965).
706 Cerrai E., Ghersini G. J. Chromatogr., **22**, 425 (1966).
707. Cerrai E., Testa C. J. Chromatogr., 7, 112 (1962).
708. Chamot E. M., Mason C. W. Handbook of Chemical Microscopy, vol. 2. New York, Wiley, 1940, p. 175.
709. Charles R. G. Anal. chim. acta, **31**, 405 (1964).
710. Charles R. G., Langer A. J. Phys. Chem., **63**, 603 (1959).
711. Charles R. G., Powlikowski M. A. J. Phys. Chem., **62**, 440 (1958).
712. Charlot G. Anal. chim. acta, **1**, 218 (1947).
713. Charlot G., Cauguin R. Dosages Colorimetriques. Paris, 1952, p. 164.
714. Chem. Age, **72**, 225 (1955).
715. Cheng K. L., Goydish B. L. Anal. chim. acta, **34**, 154 (166).
716. Cheng K. L., Goydish B. L. Talanta, **13**, 1161 (1966).
717. Chinaglia B., Malvano R. Automaz. e. strum., **9**, 92 (1961); РЖХим., 18D119 (1961).
718. Chinaglia B., Malvano R. Energia nucl., **8**, 571 (1961); РЖХим., 12D136 (1962).
719. Chretien A., Lavent P. Compt. rend., **252**, 134 (1961).
720. Claassen A., Bastings L., Visser J. Anal. chim. acta, **10**, 373 (1954).
721. Cobb J. C., Moran G. J. Geophys. Res., **70**, 5309 (1965).
722. Cocozza E. P. Chemist-Analyst, **49**, 46 (1960).
723. Collat J. W., Rogers L. B. Anal. Chem., 27, 961 (1955).
724. Color-Index. Ed. R. M. Rowe, Bradford, 1924.
725. Conway B. E. Electrochemical Data. Elsevier Amsterdam, 1952.
726. Cood M. L., Srivastava S. C. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2429 (1965).
727. Cooney B. A., Saylor J. H. Anal. chim. acta, **21**, 276 (1959).
728. Corbett J. D. U. S. At. Energy Comm. **IS-481**, 1962, p. 12; C. A., **60**, 15419g (1964).
729. Corey R. B., Rogers H. W. J. Am. Chem. Soc., **49**, 216 (1927).
730. Cotterill J. C. At. Energy Res. Estab. (Gr. Brit.), Anal. Method **AERE-AM-94**, 1963, p. 22; C. A., **60**, 4796g (1964).
731. Coulomb R. Compt. rend., **254**, 4328 (1962).
732. Crawley R. H. A. Anal. chim. acta, **19**, 540 (1958).
733. Crookes W. Selected Methods in Chemical Analysis. Longmans, Green a. Co., London — New York, 1894.

734. Culkin F., Riley J. P. Analyst, 83, 208 (1958).
735. Culkin F., Riley J. P. Anal. chim. acta, **24**, 413 (1961).
736. Cuypers M. Ann. Chim., Ser. 13, **9**, 509 (1964); Z. analyt Chem, 220, 391 (1966).
737. Czakow J., Minczewski J. Acta Chim. Acad. Scient. Hung., **30**, 395 (1962).
738. Dag B. Nukleonik, 3, 318 (1961).
739. Dagnall R. M., Smith R., West T. S. Chem. Ind., **34**, 1499 (1965).
740. Dalton I. M., Pringle W. I. S. Fuel, **41**, 41 (1962).
741. Das H. R., Shome S. C. Anal. chim. acta, 27, 545 (1962).
742. Das R. C. Indian J. Chem., 3, 179 (1965).
743. Das R. C., Nanda R. K., Aditya S. J. Indian Chem. Soc., **40**, 739 (1963).
744. Das S. B., Ray K. R., Sievers R. E., Bailar J. C. J. Am. Chem. Soc., **86**, 14 (1964).
745. Daudel P. Anal. chim. acta, **5**, 426 (1951).
746. Dean J. A. Analyst, **85**, 621 (1960).
747. De Bloglie M. Comp. rend., **158**, 1785 (1914); **159**, 304 (1914).
748. De Galan L., de Boumans P. W. J. M. Z. analyt. Chem., **214**, 161 (1965).
749. De Gramont A. Compt. rend., **159**, 5 (1914); **171**, 1106 (1920).
750. De Gramont A. Compt. rend., **176**, 1104 (1923)
751. Deml F. Coll. Czech. Chem. Comm., **31**, 1229 (1966).
752. Dennis L. M., Bridgman J. A. J. Am. Chem. Soc., **40**, 1531 (1918).
753. Deschamps N., Loeillot A., Albert P. Compt. rend., **254**, 682 (1962).
754. Detwiller D., Fox W. J. Metals, 7, 205 (1955).
755. Devaux, Henoc, Publ. Group Avan. Methodes Spectrog., **1963**, 15; C. A., **60**, 1113d (1964).
756. De Vries G., Schütz G. P., Van Dalen E. J. Chromatogr., **13**, 119 (1964).
757. Djordjevic C. Creat. chem. acta, **35**, 129 (1963).
758. Dobes I., Salamon M. Chem. listy, **60**, 68 (1966).
759. Doicheva R., Popova S., Mitropolitska E. Talanta, **13**, 1345 (1966).
760. Dolezal J. Chem. listy, **49**, 1237 (1955).
761. Dolezal J., Patrovsky V., Sulsek Z., Svasta I. Chem. listy, **49**, 1517 (1955).
762. Dragulescu C. Studii si cercetari chim., **14**, 67 (1965); РЖХим., 3Г107 (1966).
763. Dragulescu C., Costinescu P. Rev. roumiane chim., **10**, 67 (1965); C. A., **63**, 14031f (1965).
764. Dragulescu C., Costinescu P. Studii cercetary chim., **14**, 1217 (1965); C. A., **64**, 16613g (1966).
764a. Dragulescu C., Policec S., Simonescu T. Talanta, **13**, 1451 (1966).
765. Dragulescu C., Simonescu T., Policec S. Rev. roumaine chim., **10**, 827 (1965); РЖХим., 16В78 (1966).
766. Dudfey H. Naval Med. Res. Inst., Rept. N. M., 011—013, 6 (1949); цит. по [178], стр. 160.
767. Dupuis T., Duval C. Anal. Chim. Acta, 3, 324 (1949).
768. Dwivedi C. D., Munshi K. N., Dey A. K. Microchem. J., **9**, 218 (1965).
769. Dwivedi C. D., Munshi K. N., Dey A. K. Chemist-Analyst, **55**, 13 (1966).
770. Dwivedi C. D., Munshi K. N., Dey A. K. J. Indian Chem. Soc., **43**, 111 (1966).
771. Dwivedi C. D., Munshi K. N., Dey A. K. J. Indian Chem. Soc., **43**, 301 (1966).
772. Dwivedi C. D., Munshi K. N., Dey A. K. J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 245 (1966).
773. Dyck R. Analyt. Chem., 37, 1046 (1965).

774. Dydley H. C. J. Pharmacol. Exptl. Therap., **95**, 482 (1949); Z. analyt. Chem., **132**, 236 (1954).
775. Dyrssen D. Acta Chem. Scand., **15**, 1614 (1961).
776. Eichhoff H. J., Bech K. Publ. Group. Avan. Methodes Spectrogr., **1962** (10), 339.
777. Eileen M., Guppy, Sabine P. A. Mem. Geol. Survey Gt. Brit., 1956, p. 1; C. A., **50**, 15360f (1956).
778. Einecke E. Z. analyt. Chem., **93**, 109 (1933).
779. Einecke E. Das Gallium. Voss, Leipzig, 1937, S. 125.
780. Einecke E. Die Chemie, **55**, 40 (1942).
781. Einecke E., Harms J. Z. analyt. Chem., **98**, 432 (1934).
782. Eisenhut O., Kaupp E. Z. Physik, **54**, 427 (1929).
783. Elliott D. E., Banks C. V. Anal. chim. acta, **33**, 237 (1965).
784. Exner F., Haschek E. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien (11a), **108**, 1073 (1899); Цит. по [799].
785. Farhan F. Mikrochim. acta, **35**, 565 (1950).
786. Faris J. P. U. S. At. Energy Comm., **TID-7655**, 193 (1962) (Publ. 1963); C. A., **60**, 3472f (1964).
787. Farquhar M. C., Hill J. A., English M. M. Anal. Chem., **38**, 208 (1966).
788. Fay R. C., Piper T. S. Inorg. Chem., **3**, 348 (1964).
789. Feigl F. Spot Tests in Inorganic Analysis, 5th ed. Elsevier, Amsterdam, 1958, Chap. 3—20.
790. Feit W. Angew. Chem., **46**, 216 (1933).
791. Feito J. S. Notas Comum. Inst. Geol. Minero Espana, **76**, 95 (1964); C. A., **63**, 1206h (1965).
792. Fetter N. R., Swinehart D. F. Anal. Chem., **28**, 122 (1956).
793. Fisel S., Gabe I., Poni M. Acad. Rep. Populare Romine, Filiala Iasi, Studii Cercetari Stünt., Chim., **13**, 33 (1962); C. A., **59**, 10656 (1963).
794. Fisel S., Gabe I., Poni M. Acad. Rep. Populare Romine, Filiala Iasi. Studii Cercetari Stüdnt. Chim., **13**, 151 (1962); C. A., **59**, 10752e (1963).
795. Fitzner E. Aluminium, **40**, 741 (1964).
796. Fitzner E. Chem, Rundschau, **18**, 389 (1965).
797. Flaschka H., Abdine H. Mikrochim. acta, **1954**, 657.
798. Flaschka H., Abdine H. Chemist-Analyst, **45**, 58 (1956).
799. Flaschka H., Abdine H. Mikrochim. acta, **1956**, 770.
800. Flaschka H., Abdine H. Z. analyt. Chem., **152**, 77 (1956).
801. Flaschka H., Garrett J. Z. analyt. Chem., **218**, 338 (1966).
802. Flaschka H., Sadek F. Z. analyt. Chem., **149**, 345 (1956).
803. Flemming W. Chim. ind., **81**, 878 (1959).
804. Foster L. M. Encycloped. Chem., Technolog., 7, 56 (1951).
805. Foster L. S. J. Am. Chem. Soc., **61**, 3122 (1939).
806. Foster L. S. Inorg. Syntheses, II. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1946, S. 26.
807. Fournet L. Ann. Chim., 7, 763 (1962).
808. Fournet L., Albert P. Compt. rend., **254**, 1076 (1962).
809. Frank A. V. Anal. Chem., **25**, 1580 (1953).
810. Frary F. C. Oesterreich Pat. 175706, 10.08.53; Chem. Zbl., **125**, 27, 6098 (1954); РЖХим., N 16, 35029П (1955).
811. Fresenius R., Jander G. Handbuch der Analytischen Chemie, III, Quantitative Analyse, Bd. III, Elemente der dritten Gruppe. Berlin. Springer-Verlag, 1942, S. 531.
812. Presenius R., Jander G. Handbuch der analytischen Chemie, II, Qualitative Nachweisverfahren, Bd. III, Elemente der dritten Gruppe. Berlin, Springer-Verlag, 1944, S. 45.
813. Fricke R. Z. anorg. Chem., **144**, 267 (1925).
814. Fricke R., Blencke W. Z. anorg. allg. Chem., **143**, 183 (1925).
815. Fricke R., Meyring K. Z. anorg. allg. Chem., **176**, 325 (1928).
816. Fritz J. S., Abbink J. E. Anal. Chem., **37**, 1274 (1965).
817. Fritz J. S., Abbink J. E., Payne M. A. Anal. Chem., **33**, 1381 (1961).
818. Fritz J. S., Garralda B. B. Anal. Chem., **34**, 102 (1962).

819. Fritz J. S., Carralda B. B. Anal. Chem., 38, 737 (1964).
820. Fritz J. S., Garralda B. B., Karraker S. K. Anal. Chem., 33, 882 (1961).
821. Fritz J. S., Rettig T. A. Anal. Chem., **34**, 1562 (1962).
822. Fuller C. S. U. S., Pat. 2794846, 4.06.57; C. A., **51**, 17536a (1957).
823. Gabis V. Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr., **84**, 273 (1961), РЖХим., 15D98 (1962).
824. Galik A., Knizek M. Talanta, **13**, 589 (1966).
825. Gallium Metal Ind., Handbook, 18 (1961) цит. по. [178], стр. 159.
826. Gannesan A. S. Current Sci. (India), **17**, 87 (1948).
827. Ganneri G., Cozzi D. Chimica e industria, **36**, 354 (1954); РЖХим., N 17, 37571 (1955).
828. Gardels M. C., Cornwell J. C. Anal. Chem., 38, 774 (1966).
829. Gardner R. D., Apel C. T., Ashley W. H. U. S. At. Energy Comm., **LA-3248**, 16 (1965); C. A., **63**, 14031h (1965).
830. Garmon R. G., Reilley C. N. Anal. Chem., **34**, 600 (1962).
831. Gastinger E. Z. analyt. Chem., **126**, 373 (1943).
832. Gastinger E. Z. analyt. Chem., **139**, 1 (1953).
833. Gastinger E. Z. analyt. Chem., **140**, 244 (1953).
834. Gastinger E. Z. analyt. Chem., **140**, 252 (1953).
835. Gastinger E. Naturf., **10**, 115 (1955).
836. Geilmann W. Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Leipzig, 1934, S. 18.
837. Geilmann W., Bode H., Kunkel E. Z. analyt. Chem., **148**, 161 (1955).
838. Geilmann W., Wrigge F. W. Z. anorg. allg. Chem., 209, **129** (1932).
839. Geilmann W., Wrigge F. W. Z. anorg. allg. Chem., **212**, 32 (1933).
840. Gerlach W., Riedl E. Sitz. Ber. der bayer. Acad. der Wiss., **1933**, 227; Chem. Zbl., **1**, 2793 (1934).
841. Gerlach W., Riedl E. Die chemische Emissions-Spektralanalyse, L. Voss, III Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse. Leipzig, 1936.
842. Ginsberg H. Leichtmetallanalyse. Berlin, 1955, S. 201.
843. Gleu K., Schwab R. Angew. Chem., **62A**, 320 (1950).
844. Glück V., Ioan S. Rev. chim. (RPR), **13**, 551 (1962); РЖХим., 1Г104 (1964).
845. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Beryllium, **5**, 26 (1930).
846. Goldberg E., Uchiyama A., Brown H. Geochim. et cosmochim. acta, **2**, 1 (1951).
847. Goldschmidt V. M., Barth T., Lunde G. Skr. Acad., Oslo, N 7, 26 (1925).
848. Goldschmidt V. M., Peters C. Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, **1931**, 165, 168; Цит. по [811].
849. Goldstein G. Anal. Chem., **36**, 243 (1964).
850. Goleb J. A., Faris J. P., Meng B. H. Appl. Spectr., **16**, 9 (1962).
851. Good M. L., Holland F. F. J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 321 (1964).
852. Good M. L., Srivastava S. C. J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 2429 (1965).
853. Gordon L., Salutsky M. L., Willard H. H. Precipitation from Homogeneous Solution. Wiley, New York, 1959, p. 23.
854. Goto H., Sudo E. Japan Analyst, **10**, 456 (1961); Z. analyt. Chem., **189**, 287 (1962).
855. Govindaraju K. Colloq. Spectros. Intern., 9th, Lyons, **2**, 509 (1961) (Publ. 1962); C. A., **59**, 2147b (1963).
856. Grahame D. C., Seaborg G. T. J. Am. Chem. Soc., **60**, 2524 (1938).
857. Green D. E., Heslop J. A. B., Whitley J. E. Analyst, **88**, 522 (1963).
858. Greenwood N. N., Perking P. G. J. Chem. Soc., **1960**, 356.
859. Greenwood N. N., Srivastava T. S. J. Chem. Soc., **1966A**, 270.
860. Greenwood N. N., Wade K. J. Chem. Soc., **1958**, 1663.
861. Gregory G. R. E. C., Jeffery P. G. Talanta, **9**, 800 (1962).
862. Guedes de Carvalho R. J. Chromatogr., **4**, 353 (1960).
863. Guerrin G., Sheldon M. V., Reilly C. N. Chemist-Analyst, **49**, 36 (1960).
864. Guilbault G. G., McCurdy W. H. Anal. Chem., **33**, 580 (1961).

865. Hagiwara K., Nakane M., Osumi Y., Ishii E., Miyake Y. Japan Analyst, **10**, 1374 (1961); РЖХим., 18D68 (1962).
866. Hagiwara K., Nakane M., Osumi Y., Ishii E., Miyake Y. Japan Analyst, **10**, 1379 (1961).
867. Hagiwara K., Nakane M., Osumi Y., Ishii E., Miyake Y. Bull. Govt. Industr. Res. Inst., Osaka, **13**, 294 (1962); РЖХим., 24Г86 (1963).
868. Hagiwara K., Nakane M., Osumi Y., Ishii E., Miyake Y. Bull. Govt. Industr. Res. Inst., Osaka, **14**, 135 (1963); РЖХим., 5Г102 (1964).
869. Hahn H., Frank G. Z. anorg. allg. Chem., 278, 333 (1955).
870. Hahn H., Jusa R. Z. anorg. allg. Chem., **244**, 111 (1940).
871. Hahn-Weinheimer P. Colloq. Spectros. Intern., 9-th, Lyons, 2, 594 (1961) (Publ. 1962); C. A., **59**, 1087h (1963).
872. Hamaguchi Hiroshi, Kurida R., Negishi R. Talanta, **3**, 207 (1959).
873. Hamaguchi Hiroshi, Kuroda R., Negishi R. Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 901 (1960).
874. Hamaguchi Hiroshi, Tomura K. Japan Analyst, **7**, 105 (1958); РЖХим., N 1, 928 (1959).
875. Hammerschmid H., Linström C. F., Scheibe G. Wiss. Veröffentl. Gutehoffnungshütte Konz., **3**, 223 (1935).
876. Handley T. H. Talanta, **12**, 893 (1965).
877. Hannebohn O., Klemm W. Z. anorg. allg. Chem., **229**, 337 (1936).
878. Harteck P. Z. phys. Chem., **134**, 9 (1928).
879. Hartkamp H., Specker H. Angew. Chem., **68**, 678 (1956); Talanta, **2**, 67 (1959).
880. Hartley W. N., Moss H. W. Proc. Roy. Soc., London, Ser, A, **87**, 39 (1917); Цит. по [812].
881. Hartley W. N., Ramage H. Proc. Roy. Soc., London, Ser, A, **60**, 36 (1896/97); Цит. по [812].
882. Hartley W. N., Ramage H. Astrophys. J., **9**, 214 (1899); Proc. Roy. Soc., Dublin, 8, 703 (1899); Цит. по [779].
883. Harvey C. O., Murray K. L. H. Analyst, **83**, 136 (1958).
884. Headle A. Mining Eng., **5**, 1011 (1953).
885. Hegemann F., Kostyra H. Metall, 8, 768 (1954).
886. Hegemann F., Kostyra H. Metall, **9**, 849 (1955).
887. Herrmann R. Flammenphotometrie. Springer-Verlag, Berlin, 1956, S. 192.
888. Herzfeld E. Z. analyt. Chem., **115**, 127 (1938).
889. Hester R. E., Plane R. A. Inorg. Chem., 3, 513 (1964).
890 Hevesy G., Alexander E. Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. Leipzig, 1933, S. 70.
891. Heyne G. Angew. Chem., **43**, 711 (1930).
892. Heyrovsky J. Polarographie in W. Böttger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Bd. 2. Leipzig, 1936, S. 260.
893. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Bright H. A., Hoffman J. I. Applied Inorganic Analysis, 2nd ed. Wiley, New York, 1953, Chap. 30. Gallium.
894. Hnilickova M., Sommer L. Z. analyt. Chem., **193**, 171 (1963).
895. Hoffman J. I., Schribner B. T. J. Res. Nat. Bur. Stand., **15**, 205 (1935).
896. Hoffman J. I., Schribner B. T. Metal. Ind., **47**, 537 (1935).
897. Hollingshead R. G. W. Chem. and Industry, **41**, 1260 (1954).
898. Hollingshead R. G. W. Anal. chim. acta, **12**, 201 (1955).
899. Holzbecher Z. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 27, 413 (1961).
900. Holzbecher Z. Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 1204 (1961).
901. Holzbecher Z. Microchem. J., **9**, 288 (1965).
902. Hoppe R. Ref. Chem. Ges. DDR, Mitteilugsbl., **12**, 15 (1965).
903. Horvath A., Heredy L., Takacs P. Hungarisch. Pat. 144072, I.08.58; РЖХим., N 8, 32268П (1960).
904. Hoste J., Berghe H. van den. Mikrochim. Acta, N 4—6, 797 (1956).
905. Huff E. A. Anal. Chem., **37**, 533 (1965).
906. Huff E. A., Kulpa S. J. Anal. Chem., 38, 939 (1966).

907. Hutter J. C. 17-e Congr. GAMS (Paris., 1954, 141; РЖХим., N 21, 69184 (1957).
908. Hyman H. M. Appl. Spectroscopy, **12**, 95 (1958).
909. Hyman H. M. Appl. Spectroscopy, **14**, 125 (1960).
910. Hyman H. M. Appl. Spectroscopy, **16**, 129 (1962).
911. Hyman H. M., Weisberger S. Appl. Spectroscopy, **9**, 100 (1955).
912. Iida C. Bunko Kenkyu, **9**, 141 (1961); C. A., **57**, 15786b (1962).
913. Imai H. Nippon Kagaku Zasshi, **87**, 123 (1966); C. A., **64**, 16613f (1966).
914. Iredale P. Atomic Energy Res. Estab. **EL/M96**, 13 (1956); C. A., **51**, 16136f (1957).
915. Iredale P. Atomic Energy Res. Estab. **EL/M96**, 8 (1957); Anal. Abstr., 3597 (1957).
916. Irving H., Butler E. J., Ring M. F. J. Chem. Soc., **1949**, 1489.
917. Irving H., Hollingshead R. G. W., Harris G. Analyst, **80**, 260 (1955).
918. Irving H. M., Rossotti F. J. C. Analyst, **77**, 801 (1952).
919. Irving H., Williams R. J. P. Analyst, **77**, 813 (1952).
920. Ishibashi M., Sigematsu T., Nishikawa Y. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **77**, 1474 (1956); C. A., **52**, 2655 (1958).
921. Ishibashi M., Sigematsu T., Nishikawa Y. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **78**, 1139 (1957); C. A., **52**, 11656 (1958).
922. Ishibashi M., Sigematsu T., Nishikawa Y. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **78**, 1143 (1957).
923. Ishibashi M., Sigematsu T., Nishikawa Y. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **37**, 191 (1959); Anal. Abstr., **7**, 1305 (1960).
924. Ishihara Y., Koga M., Komuro H. Japan Analyst, **15**, 372 (1966).
925. Ishimory T., Watamobe R., Nakamure R. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 636 (1960).
926. Izatt R. M., Fernelius W. C., Haas C. G., Block B. P. J. Phys. Chem., **59**, 170 (1955).
927. Jackwerth E., Kloppenburg H. G. Z. analyt. Chem., **179**, 186 (1961).
928. Janda I., Schausberger I., Schroll E. Mikrochim. Ichoanal. acta, **1963**, 122
929. Janda I., Schroll E. Mikrochim. acta, **1959**, 389.
930. Jander G., Pluskal H. Z. anorg. allg. Chem., **291**, 67 (1957).
931. Jankovsky J. Talanta, **2**, 29 (1959).
932. Jaskolska H., Minczewski J. Inst. badań jadrów. PAN, N 205/VIII (1960); Chem. analyt., **6**, 149 (1961); Z. analyt. Chem., **187**, 318 (1962).
933. Jaskolska H., Minczewski J. Acta chim. Acad. scient. Hung., **32**, 9 (1962).
934. Jaskolska H., Wodkiewicz L., Minczewski J. Chem. Anal., **9**, 453 (1964).
935. Jaskolska H., Wodkiewicz L., Minczewski J. Chem. Anal., **9**, 459 (1964); Z. analyt. Chem., **216**, 348 (1966).
936. Jenickova A., Suk V., Malat M. Chem. listy, **50**, 760 (1956).
937. Jenickova A., Suk V., Malat M. Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 1257 (1956).
938. Jennings V. J. Analytst, **87**, 548 (1962).
939. Jentzsch D. Z. analyt. Chem., **150**, 241 (1956).
940. Jerabek V. Disertacni prace. Karlova universita, Praha, **1950**.
941. Jewell E. Astrophys. J., **9**, 229 (1899); Цит. по [779].
942. Johannes E., Miller A. Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Fuusik.-Mat. ja Tehnika-readuste Seer., **14**, 297 (1965); C. A., **64**, 2724d (1966).
943. Johnson W. C., Parsons J. B. J. Phys. Chem., 34, 1214 (1930).
944. Jolibois P., Bousset R. Compt. rend., **204**, 1189 (1937).
945. Jones J. P., Hileman O. E., Townshend A., Gordon L. Talanta, **11**, 855 (1964).
946. Juza R., Rabenau A. Z. anorg. allg. Chem., **285**, 212 (1956).
947. Kammori O., Kawase H., Inamoto I. Japan Analyst, **14**, 1030 (1965); C. A., **64**, 10390c (1966).

948. Kammori O., Kawase H., Hiyama Y. Japan Analyst, **15**, 370 (1966).
949. Kant A., Cali J. P., Thompson H. D. Anal. Chem., **28**, 1867 (1956).
950. Kaukewitsch M. von, Sturm F. von. Advances in Polarography. Proc. 2-nd internat. congr., Cambridge, 1959, vol. 2, Ed. Longmuir Jan S. Oxford — London — New York — Paris, Pergamon Press, 1960, p. I—X, 408; РЖХим., 6Б524 (1962).
951. Kawabuchi K., Hamaguchi H., Kuroda R. J. Chromatogr., **17**, 567 (1965).
952. Kazuo S., Terrey H. J. Chem. Soc., **1956**, 4701.
953. Kekelidze M. P. Chem. Effects Nucl. Transform., Proc. Symp., Prague, **1960**, 557 (Publ. 1961); C. A., **57**, 363d (1962).
954. Kelly R. S., Eldridge A., Lanning E. W., Bastian R. Rep. Aviation. Corp., Farmingdale, N. Y. **AD612284**. Avail. CFSTI, 1965, p. 85; C. A., **63**, 10641f (1965).
955. Kendall L. E. U. S. At. Energy Comm. HW-25206, NSA-6125, 1956, p. 38.
956. Kertes S., Lederer M. Anal. chim. acta, **15**, 543 (1956).
957. Khalifa H., Khater M. M. Z. analyt Chem., **184**, 92(1961).
958. Kiesl W., Bildstein H., Sorantin H. Mikrochim. ichnoanal. acta, **1963**, 151.
959. Kiesl E., Sorantin H., Bildstein H. AEC Accession N 28224, Rept. **NS9AE-CH-13/1964**. Avail. ABC, 1964, p. 16; C. A., **64**, 14943a (1966).
959a. Kiesl W., Sorantin H., Bildstein H. Atompraxis, **12**, 130, 135 (1966).
960. Kimura K. Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1038 (1960).
961. Kinnunen J., Wennerstrand B. Chemist-Analyst, **46**, 92 (1957).
962. Kirschman H. D., Ramsey J. B. J. Am. Chem. Soc., **50**, 1632 (1928).
963. Kiss A. Magyar kem. folyoirat, **70**, 197 (1964); РЖХим., 1Г64 (1965).
964. Klein P., Skrivanek V. Chem. Prumysl., **13**, 250 (1963); C. A., **59**, 9315e (1963).
965. Klement R., Sandman H. Z. analyt. Chem., **145**, 325 (1955).
966. Klinken B., Lederer M. J. Chromatogr., **6**, 524 (1961).
967. Klug O., Kohasz. Lapok, 8, 429 (1965); C. A., **64**, 18393e (1966).
968. Knizek M., Galik A. Z. analyt. Chem., **213**, 254 (1965).
969. Kobayashi M., Nagatsuka S., Sawai T. Radioisotopes, **13**, 26 (1964).
970. Koch O. G. Mikrochim. acta, **1958**, 92.
971. Koch O. G. Mikrochim. acta, **1958**, 347, 402.
972. Koch O. G., Dedic G. A. Chemist-Analyst, **46**, 88, 90 (1957).
973. Koichi M. Japan Analyst, **9**, 631 (1960).
974. Kolbe P. Geochim. cosmochim. acta, **29**, 153 (1965).
975. Kolthoff I. M., Elving P. J., Sandell E. B. Treatise on Analytical Chemistry, Part II. Analytical Chemistry of the elements, vol. 2, Ga—In—Tl. New York — London, 1962.
976. Konstantinescu D. G., Oteleanu R., Baiulescu G. Studii si cercetari stuntifice, **1**, 89 (1957).
977. Kooke J. M., Fisher A. M. Geochim. cosmochim. acta, **26**, 335 (1962).
978. Kopanica M. Chem. listy, **58**, 163 (1964).
979. Kopanica M., Pribil R. Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 17 (1962).
980. Körbl J., Pribil R. Chemist-Analyst., **45**, 162 (1956).
981. Korkisch J., Ahluwalia S. S. Talanta, **11**, 1623 (1964).
982. Korkisch J., Feik F. Anal. Chem., **36**, 1793 (1964).
983. Korkisch J., Feik F. Anal. Chem., **37**, 757 (1965).
984. Korkisch J., Hazan J. Anal. Chem., **36**, 2308 (1964).
985. Korkisch J., Hazan J. Talanta, **11**, 1157 (1964).
986. Korkisch J., Hazan J. Z. analyt. Chem., **215**, 111 (1966).
987. Korkisch J., Hazan J., Arrhenius G. Talanta, **10**, 865 (1963).
988. Korkisch J., Hecht F. Mikrochim. acta, **1956**, 1230.
989. Kotsis T., Huber A. Kohasz. Lapok, **10**, 184 (1955); C. A., 8833i (1958).
990. Kraus K. A., Nelson F. Structure Electrolyt. Solutions. New York—London, 1959, p. 340.
991. Kraus K. A., Nelson F., Smith G. W. J. Phys. Chem., **58**, 11 (1954).

992. Kriesel F. W. Metall und Erz., **20**, 257 (1923).
993. Kriesel F. W. Chem. Ztg., **48**, 962 (1924).
994. Krivanek M., Kukula F., Slunecko J. Talanta, **12**, 721 (1965).
995. Kröger F. A., Hoogenstraaten W. Pat. U. S. 2714581, 2.08.55; C. A., **50**, 684c (1956).
996. Kulcsar G. J. Kulscar-Novakova M. Studii si cercetari chim. Acad RPR, Fil. Cluj., **12**, 255 (1961); C. A., **58**, 7343d (1963).
997. Kuroda R. Bunko Kenkyu, N 6, 24 (1953); C. A., **51**, 13640b (1957).
998. Kuroda R., Nakagomi Y., Ishida K. J. Chromatogr., **22**, 143 (1966).
999. Kuropoulus S. Z. anorg. allg. Chem., **154**, 308 (1926).
1000. Kusaka Y., Truju H., Fujii I., Muto H., Miyoshi K. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 616 (1965).
1001. Kuzma Z. Chem. Anal., **7**, 227 (1962); Przeglad Elektron., **5**, 9 (1964).
1002. Lacroix S. Anal. chim. acta, **1**, 260 (1947).
1003. Lacroix S. Anal. chim. acta, **2**, 167 (1948).
1004. Lacroix S. Ann. Chim., **4**, 25 (1949).
1005. Ladenbauer I. M., Korkisch J., Hecht F. Mikrochim. acta, **1955**, 1076.
1006. Ladenbauer I. M., Slama O. Mikrochim. acta, **1956**, 1219.
1007. Ladenbauer I. M., Slama O. Mikrochim. acta, **1956**, 1238.
1008. Lamb J. F., Prussin S. G., Harris J. A., Hollander J. M. Anal. Chem., **38**, 813 (1966).
1009. Landi M. F. Alluminio, **28**, 219 (1959).
1010. Landi M. F. Metallurgia ital., **52**, 366 (1960).
1011. Landi M. F. Metallurgia ital., **53**, 247 (1961).
1012. Landi M. F. Alluminio, **31**, 577 (1962).
1013. Lappi L., Mökitie O. Acta agric. Scand., **5**, 69 (1954—1955).
1014. Larach S. U. S. Pat. 2727866. 20.12.55; C. A., **50**, 5414g (1956).
1015. Laszkiewicz E. Przegl. elektron., **6**, 328 (1965); РЖХим., 10Г174 (1966).
1016. Latimer G. W. Anal. chim. acta, **29**, 480 (1963).
1017. Laverlochere J. Chim. Anal. (Paris), **44**, 388 (1962)
1018. Lecoq de Boisbaudran. Ann. Chim. Phys., (5) **10**, 100 (1877).
1019. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **35**, 148 (1877).
1020. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **35**, 157 (1877).
1021. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **93**, 815 (1881).
1022. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **45**, 228 (1882).
1023. Lecoq de Boisbaudran. Chem., N., **46**, 3 (1882).
1024. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **46**, 152 (1882).
1025. Lecoq de Boisbaudran. Chem., N., **46**, 165 (1882).
1026. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **46**, 211 (1882).
1027. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **94**, 1227 (1882).
1028. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **94**, 1439 (1882).
1029. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **94**, 1625 (1882).
1030. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **95**, 157 (1882).
1031. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **95**, 410 (1882).
1032. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **95**, 503 (1882).
1033. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **95**, 703 (1882)
1034. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **95**, 1192 (1882).
1035. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **95**, 1332 (1882).
1036. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **47**, 16 (1883).
1037. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **47**, 100 (1883).
1038. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., 47, 299 (1883).
1039. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **48**, 15 (1883).
1040. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **48**, 148 (1883).
1041. Lecoq de Boisbaudran. Chem. N., **48**, 197 (1883).
1042. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **96**, 152 (1883).
1043. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **96**, 1696 (1883).
1044. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **96**, 1838 (1883).
1045. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **97**, 66 (1883).
1046. Lecoq de Boisbaudran. Compt rend., **97**, 142 (1883).

1047. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **97**, 521 (1883).
1048. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **97**, 623 (1883).
1049. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **97**, 730 (1883).
1050. Lecoq de Boisbaudran. Ann. chim. Phys., (6), **2**, 176 (1884).
1051. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., **99**, 526 (1884).
1052. Lederer M., Ossicini L. J. Chromatogr., **13**, 188 (1964).
1053. Lemke W. Z. angew Geol., **11**, 552 (1965).
1054. Leonhardt W. G. Anal. Chem., **36**, 1879 (1964).
1055. Lerch P., Kreienbühl L. Chimia, **15**, 519 (1961).
1056. Lerch P., Vuilleumier C. Chimia, **16**, 414 (1962).
1057. Levaditi C., Bardet J, Tchakirian A., Vaisman A. Compt. rend., **193**, 117 (1931).
1058. Lewis J. E. The Radiochemistry of Aluminium and Gallium. U. S. At. Energy Comm. Rept. NaS-NS-3032 (1961).
1059. Litomsky J. Chem. Anal. (Warsaw), **7**, 409 (1962).
1060. Liu Min-Chin. Acta Phys. Sinica, **15**, 389 (1959).
1061. Llord y. Gamboa R. Anales de la sociedad espanola de fisica y quimica (An. Espan.), **21**, 28[1] (1923).
1062. Lloyd D. J., Pugh W. J. Chem. Soc., **1943**, 74.
1063. Lloyd D. J., Pugh W. J. Chem. Soc., **1943**, 76.
1064. Lock L. C., Martin E. C. J. Chromatogr., **7**, 120 (1962).
1065. Lomas J. Gallium, Mach. Lloyd. Overseas Ed., **29**, 75, 77 (1957).
1066. Lorant M. Chem. Rundschau, **14**, 469 (1961).
1067. Lovasi J. Kohasz. Lapok, **98**, 510 (1965).
1068. Lukaszewski K., Refern S., Salmon O., Lab. Practice, **6**, 389 (1957).
1069. Luke C. L. Anal. Chem., **36**, 318 (1964).
1070. Luke C. L. Anal. Chem., **36**, 2036 (1964).
1071. Luke C. L. Anal. chim. acta, **36**, 122 (1966).
1072. Luke C. L., Campbell M. E. Anal. Chem., **28**, 1340 (1956).
1073. Lund M. A., Smith D. L. G. At. En. Res. Establ., NAM73, 1961; РЖХим., 7D136 (1962).
1074. Lundegardh H. Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Bd. II. Jena, 1934, S. 41f.
1075. Lundell G. E. F., Hoffman J. I. J. Res. Nat. Bureau of Standards, **15**, 415 (1935).
1076. Lundell G. E. F., Nai Kim Bee. Trans. Am. Inst. Metals., **8**, **146** (1914).
1077. Lyle S. J., Shendrikar A. D. Anal. chim. acta, **32**, 575 (1965).
1078. Machintosh W. D Anal. Chem., 32, 1272 (1960).
1079. McKenzie R. M., Oertel A. C., Tiller K. G. Geochim. Cosmochim. acta, **14**, 68 (1958).
1080. Major G., Ormos G. Kohasz. Lapok, **98**, 196 (1965).
1081. Majumdar A., Sarkar P. B. Science and Culture, **13**, 75 (1947).
1082. Malat M., Suk V., Tenorova M. Chem. listy, **52**, 2405 (1958).
1083. Malat M., Suk V., Tenorova M. Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 2815 (1959).
1084. Malek Z., Mrnka M. Chem. prumysl., **14**, 456 (**1964**).
1085. Malinowski J., Dancewicz D., Szymczak S. Chem. anal. (Polska), **6**, 183 (1961).
1086. Mannkopff R., Peters C. Z. Physik, **70**, 444 (1931).
1087. Mansfield J. M., Winefordner J. D., Veillon C. Anal. Chem., **37**, 1049 (1965).
1088. Marschal G. J. Chim. Phys., **22**, 559 (1925).
1089. Masanori N., Yasuaki O., Eiichi I., Kazuyoshi H., Yoshizo M Bull. Goyt. Industr. Res. Inst., Osaka, **12**, 299 (1961); РЖХим, 2Г58 (1963).
1090. Masatoshi F., Toshitake I. Mikrochim. ichnoanal. acta, **1963**, 655.
1091. Mater. and Methods, **43**, 1, 8 (1958).
1092. Matsui H., Aoyagi I. Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, **13**, 350 (1964); C. A., **62**, 8e (1965).

1093. Matsuo T., Funada S., Suzuki M. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 326 (1965).
1094. Mee J. E., Corbett J. D. Chemist-Analyst, **50**, 74 (1961).
1095. Meites L. Handbook of Analytical Chemistry, first edition. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, Toronto, London, 1963.
1096. Mellichamp J. W. Appl. Spectroscopy, **8**, 114 (1954).
1097. Meloche V. W., Beck B. L. Anal. Chem., **28**, 1890 (1956).
1098. Merkel H. J. Less-Common Metals, **1**, 390 (1959).
1099. Michal J. Chem. listy, **50**, 77 (1956); Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 576 (1956).
1100. Micka K. Chem. listy, **50**, 43 (1956).
1101. Mignonsin E. P., Albert P. Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 553.
1102. Mihalka I. Rev. Chim., **12**, 720 (1961).
1103. Mihalka I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **30**, 359 (1962).
1104. Miklos I. Mag. Kem. Foly., **69**, 66 (1963); C. A., **59**, 12175h (1963).
1105. Milner G. W. C. Analyst, **80**, 77 (1955).
1106. Milner G. W. C. Analyst, **81**, 367 (1956).
1107. Milner G. W. C. Analyst, **81**, 619 (1956).
1108. Milner G. W. C., Wood A. J. At. Ener. Res. Est. Repts, N **1041**, 13 (1953); C. A., **49**, 5208d (1955).
1109. Milner G. W. C., Wood A. J., Woodhead J. L. Analyst, **79**, 272 (1954).
1110. Minczewski J. Cjim. Anal., **47**, 401 (1965).
1111. Minczewski J., Jaskolska H. Mag. kem. foly., **67**, 463 (1961); РЖХим., 15D1 (1962).
1112. Minczewski J., Kasiura K. Chem. anal., **10**, 21 (1965).
1113. Minczewski J., Maleszewska H., Steciak T. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 28, 91 (1961).
1114. Minczewski J., Maleszewska H., Steciok T. Chem. anal., **7**, 791 (1962).
1115. Miner F. J., De Grazio R. P. Anal. Chem., **37**, 1071 (1965).
1116. Mining J., **254**, 133 (1960).
1117. Mining J., **257**, 73 (1961).
1118. Mitchell R. L. Analyst, **71**, 361 (1946).
1119. Mizuno K. Bunseki Kagaku, **14**, 410 (1965); C. A., **63**, 10669b (1965).
1120. Moeller T., Cohen A. J. Anal. chim acta, **4**, 316 (1950).
1121. Moeller T., Cohen A. J. Anal. Chem., **22**, 686 (1950).
1122. Moeller T., Cohen A. J. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3546 (1950).
1123. Moeller T., King G. L. J. Phys. Colloid. Chem., **54**, 999 (1950).
1124. Moghissi A. Anal. chim. acta, **30**, 91 (1964).
1125. Moghissi A. J. Chromatogr., **13**, 542 (1964).
1126. Monnier D., Prod'-hom G. Anal. chim. acta, **31**, 101 (1964).
1127. Morie G. P., Sweet T. R. Anal. Chem., **37**, 1552 (1965).
1128. Morris D. F. C., Brewer F. M. Geochim. cosmochim. acta, **5**, 134 (1954).
1129. Morris D. F. C., Brewer F. M. Spectrochim. acta, **7**, 88 (1955).
1130. Morris D. F. C., Chambers M. E. Talanta, **5**, 147 (1960).
1131. Morris J., Mitchell C. J. Proc. Am. Soc. Test. Mater., **62**, 541 (1962—1963); РЖМет., 1К88 (1964).
1132. Morrison G. H., Cosgrove J. F. Anal. Chem., **28**, 320 (1956).
1133. Morrison G. H., Rupp R. L. U. S. Dept. Com., Office Tech Serv., PB Rept. **153**, **682**, 27 (1960); C. A., **58**, 10711f (1963).
1134. Morrison G. H., Rupp R. L., Klecak G. L. Anal. Chem., **32**, 933 (1960).
1135. Moser L., Brukl A. Monatsh., **50**, 181 (1928).
1136. Moser L., Brukl A. Monatsh., **50**, 331 (1928).
1137. Moser L., Brukl A. Monatsh., **51**, 75 (1929).
1138. Moser L., Brukl A. Monatsh., **51**, 325, 328 (1929).
1139. Moss A. A., Hey M. H., Bothwell D. I. Mineral. Mag., **32**, 802 (1961).
1140. Muetterties E. L., Wright C. M. J. Am. Chem. Soc., **86**, 5132 (1964).
1141. Muetterties E. L., Wright C. M. J. Am. Chem. Soc., **87**, 21 (1965).

1142. Mukai K. Japan Analyst, **9**, 631 (1960).
1143. Mukherjea B. Proc. Natl. Inst. Sci., India, **14**, 169 (1948); C. A., **43**, 3743h (1949).
1144. Mukherjea B., Sarkar P. B. Sci. and Culture, **12**, 598 (1947).
1145. Murakoshi M., Nagumo T. Asahi Chem. Ind. Co., Ltd. Japan 5652 ('63), May 11, Appl. Oct. 14, 1960, 2pp; C. A., **60**, 2335a (1964).
1146. Murata A., Ito T., Fujiyasu K., Suzuki T. Bunseki Kagaku, **15**, 143 (1966); C. A., **65**, 6275h (1966).
1147. Murt E. M. Appl. Spectroscopy, **10**, 210 (1956).
1148. Murt E. M., Bready J. C. Appl. Spectroscopy, **15**, 1 (1961).
1149. Murt E. M., Corson J. Proc. Am. Soc. Test. Mater., **61**, 620 [1961 (1962)]; РЖХим., 8Г148 (1963).
1150. Musil A., Irgolic K. Z. analyt. Chem., **208**, 352 (1965).
1151. Myers A. T., Havens R. G., Dunton P. J. Geol. Surv. Bull., N 1084-1, 1961, p. i-iv 207; РЖХим., 5D129 (1962).
1152. Myers W. C., Henry W. M. Ultrapurif. Semicond. Mater. Proc. Conf, Boston, Mass., **1961**, 349 (Publ. 1962); C. A., **57**, 6578h (1962).
1153. Nachtrieb N. H., Fryxell R. E. J. Am. Chem. Soc., **71**, 4035 (1949).
1154. Nagumo T., Murakoshi M., Sano M. Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 323 (1962); C. A., **57**, 10522a (1962).
1155. Nagy L. G., Bodnar J., Demjen Z., Sandor J., Szekrenyesy T. Period. polytech. Chem. Engng., **7**, 147 (1963); C. A., **60**, 7458e (1964).
1156. Nakagawa G. Nippon kagaku Zasshi. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **81**, 1533, A-103 (1960); РЖХим., 9D44 (1961).
1157. Nakagawa G., Wada H. Nippon Kagaku Zasshi, **83**, 1185 (1962); C. A., **59**, 9289d (1963).
1158. Nakai T., Yajima S., Fujii I., Okada M. Bunseki Kagaku, 8, 367 (1959); РЖХим., N 9, 34553 (1960).
1159. Nakazima T., Fukushima H. Bunseki Kagaku, **9**, 830 (1960); Z. analyt. Chem., **186**, 450 (1962).
1160. Nanda R. K., Aditya S. J. Indian Chem. Soc., **40**, 755 (1963).
1161. Nascutiu T. Studii Cercetari Chem., **9**, 719 (1961).
1162. Neeb K. H. Z. analyt. Chem., **184**, 414 (1961).
1163. Neeb K. H. Z. analyt. Chem., **194**, 255 (1963).
1164. Neeb K. H., Stöckert H., Gebauhr W. Z. analyt. Chem., **219**, 69 (1966).
1165. Nichol I., Henderson-Hamilton J. C. Bull. Inst. Mining Met., **74**, 955 (1965); C. A., **64**, 11843b (1966).
1166. Nichols E. L., Howes H. L., Wilber D. T. J. Optical Soc. Am., **14**, 206, 209, 215 (1927).
1167. Nicolaus N. Metallurgia, N 13-14, 374 (1952).
1168. Niese S. Kernenergie, **7**, 263 (1964).
1169. Niklas J., Wyrwa-Szota H. Rudy Metale Niezelazne, **10**, 147 (1965); C. A., **64**, 1339g (1966).
1170. Ning-Sheung Wu., Ching-Feng Han. Acta chim. Sinica, **26**, 114 (1960); C. A., **59**, 12163a (1963).
1171. Nishikawa Y. Bunseku Kagaku, **7**, 549 (1958); цит. по [975].
1172. Nishikawa Y. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **79**, 236 (1958); C A., **52**, 13531 (1958).
1173. Nishikawa Y. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **79**, 631 (1958); Anal. Abstr., **53**, 6896 (1959).
1174. Nishimura K., Imai T. Bunseki Kagaku, **13**, 518 (1964); Z. analyt. Chem., **216**, 452 (1966).
1175. Nishimura K., Imai T., Okumura K. Bunseki Kagaku, **13**, 560 (1964); C. A., **61**, 10029d (1964).
1176. Noyes A. A., Bray A. A. System of Qualitative Analysis for the Rare Elements. New York, The Macmillan Company, 1927, p. 151.
1177. Oberhauser F., Ripolt P. Univ. Chile An. Facultad Fil. Educacion Secc. Quim., **1**, **75**, 76 (1934); Цит. по [812]
1178. Okada H., Kaneko K. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **68**, 2355 (**1965**); C. A., **65**, 4651a (1966).

1179. Oldfield J. H., Bridfe E. P. Analyst, **86**, 267 (1961).
1180. Oldfield J. H., Mack D. L. Analyst, **87**, 778 (1962).
1181. O'Neals M., Wier T. Ann. Chem., **23**, 830 (1951).
1182. O'Neil R. L., Mattarella S. P. Ceram. Age, **79**, 33, 35 (1963).
1183. O'Neil R. L., Mattarella S. P. Minerals Process., **4**, 18 (1963).
1184. O'Neil R. L., Suhr N. H. Appl. Spectroscopy, **14**, 45 (1960).
1185. Onishi H. Anal. Chem., **27**, 832 (1955).
1186. Onishi H., Sandell E. B. Anal. chim. acta, **13**, 159 (1955).
1187. Orlandini K. A., Wahlgren M. A., Barclay J. Anal. Chem., **37**, 1148 (1965).
1188. Ossicini L. J. Chromatogr., **17**, 625 (1965).
1189. Otomo M. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 624 (1965).
1190. Owens E. B. Appl. Spectroscopy, **13**, 105 (1959).
1191. Papish J., Hoag L. E. J. Am. Chem. Soc., **50**, 2118 (1928).
1192. Papish J., Holt D. A. J. Phys. Chem., **32**, 142 (1928).
1193. Papp E. Aluminium, **5**, 45 (1953); РЖХим., N 11, 29541 (1954).
1194. Papp E., Hejja A., Oveges J. Acta techn. Acad. Sci. Hung., **14**, 55 (1956).
1195. Papp E., Kotsis T. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **28**, 29 (1961); Z. analyt. Chem., **188**, 142 (1962).
1196. Papp E., Solymar K. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **24**, 451 (1960).
1197. Papp E., Üveges J. Pat. Hung., 145919, 31.12.59; РЖХим., 10К219 (1961).
1198. Papp E., Üveges J. Pat. Hung., 146992, 31.05.60; РЖХим., 17К166 (1961).
1199. Papp E., Üveges J., Hejja A. Konasz. lapok, **10**, 314 (1955).
1200. Parissakis G., Issopoulos P. B. Mikrochim. acta, **1965**, 28.
1201. Patrovsky V. Chem. listy, **47**, 676 (1953).
1202. Patrovsky V. Chem. listy, **47**, 1338 (1953).
1203. Patrovsky V. Chem. listy, **48**, 537 (1954).
1204. Patrovsky V. Chem. listy, **48**, 1047 (1954).
1205. Patterson C. S., Tyree S. Y., Knox K. J. Am. Chem. Soc., **77**, 2195 (1955).
1206. Peirson D. H. Atomics, **7**, 316 (1956).
1207. Pelikan J. Sb. praci Ustavu pro vyzkum rud, **3**, 172 [1958-1959 (1960)]; РЖХим., 23D32 (1961).
1208. Pelikan J., Mazacek J, Vetejska K. Чехосл. пат. 97 806, 15.12.60; РЖХим., 18D155 (1962).
1209. Perrier H., Giesbrech E., Camargo W. G. R., Vicentini G. Chem. Ber., **95**, 257 (1962).
1210. Petro V. P., Shore S. G. J. Chem. Soc., **1964**, 336.
1211. Pfann W. Metallurg. Rev., **5**, 64 (1957).
1212. Pierce T. B., Peck P. F. Anal. chim. acta, **27**, 392 (1962).
1213. Pietri C. E., Wenzel A. W. U. S. At. Energy Comm. **NBL-228**, 77 (1965); C. A., **64**, 5739f (1966).
1214. Pietrzyk D. J., Kiser D. L. Anal. Chem., **37**, 233 (1965).
1215. Pietsch E., Roman W. Z. anorg. allg. Chem., **220**, 219 (1934).
1216. Pietsch E., Seuferling F., Roman W., Lehl H. Z. Elektrochem., **39**, 583 (1933).
1217. Pietsch R., Ludwig P. Mikrochim. acta, **1964**, 1115.
1218. Poddar S. N., Sengupta N. R., Adhya J. N. Sci. and Culture, **29**, 258 (1963).
1219. Pohl F. A. Spectrochim. acta, **6**, 19 (1953).
1220. Pohl F. A. Z. analyt. Chem., **139**, 241 (1953).
1221. Pohl F. A. Z. analyt. Chem., **139**, 423 (1953).
1222. Pohl F. A. Angew. Chem., **66**, 603 (1954).
1223. Pohl F. A. Mikrochim. acta, **1954**, 258.
1224. Pohl F. A. Z. analyt. Chem., **141**, 81 (1954).
1225. Pohl F. A. Z. analyt. Chem., **142**, 19 (1954).
1226. Pohl F. A. J. Polarog. Soc., **1958**, 8.
1227. Poluektov N. S. Mikrochemie, **19**, 248 (1935/36).

1228. Popa G., Luca C., Iosif E. Am. Univ. Bucuresti. Ser. stiint. natur, **11**, 35, 45 (1962); РЖХим., 20B35 (1965).
1229. Popa G., Negoiu D., Luca C., Baiulescu G. Rev. chim. Acad. RPR, **6**, 87 (1961); РЖХим., 13D72 (1962).
1230. Porter L. E., Browning P. E. J. Am. Chem. Soc., **41**, 1491 (1919).
1231. Powell A. R. Nature, **1949**, 153.
1232. Powell A. R., Lever F. M., Walpole R. E. J. Appl. Chem, **1**, 545 (1951).
1233. Preis H., Esenwein A. Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Techn., **32**, 79 (1966); C. A., **65**, 4642d (1966).
1234. Pribil R. Talanta, **12**, 925 (1965).
1235. Pribil R., Kopanica M. Mikrochim. acta, **1962**, 29.
1236. Pribil R., Vesely V. Talanta, **11**, 1319 (1964).
1237. Proske O., Blumenthal H. Analyse der Metalle. 1949, S. 66.
1238. Provaznik J., Mojzis J. Chem. listy, **55**, 1299 (1961).
1239. Prussin S. G., Harris J. A., Hollander J. M. Anal. Chem., **37**, 1127 (1965).
1240. Publicover W. W. Anal. Chem., **37**, 1680 (1965).
1241. Pugh W. J. Chem. Soc., **1937**, 1046, 1959.
1242. Pukas T. Chem. anal. (Polska), **5**, 513 (1960).
1243. Pukas T. Zeszyty Nauk. Politech. Slask., Chem., N 5, 57 (1961); C. A., **62**, 4607f (1965).
1244. Pukas R. Roczn. chem., **37**, 687 (1963). РЖХим., 14B1115 (1964).
1245. Pure and Appl Chem., 8, 36 (1964).
1246. Putnam P. C., Roberts E. M., Selchow D. H. Am. J. Sci., (5), **15**, 425 (1928).
1247. Radley J. A. Analyst, **68**, 369 (1943).
1248. Radmacher W., Hessling H. Z. analyt. Chem., **167**, 172 (1959).
1249. Rao A. P., Sastri M. N. Z. analyt. Chem., **207**, 409 (1965).
1250. Rauscher H. E. Anal. Chem., **38**, 519 (1966).
1251. Reichel E. Z. analyt. Chem., **87**, 321 (1932).
1252. Reichel E. Z. analyt. Chem., **89**, 420 (1932).
1253. Reilley C. N., Schmid R. W., Lamson D. W. Anal. Chem., **30**, 953 (1958).
1254. Reinmann R., Tanner A. Z. Naturforsch., **20b**, 71 (1965).
1255. Reynolds F. Chem. Prod. a. Chem. News, **13**, 152 (1950).
1256. Riccoboni L., Foffani A., Perlotto T. Gazz. chim. Ital., **79**, 344 (1949); C. A, **43**, 8953d (1949).
1257. Rice A. C., Fogg H. C., James C. J. Am. Chem. Soc., **48**, 895 (1926).
1258. Richards J. L. Nature, **177**, 182 (1956).
1259. Richards T. W., Boyer S. J. Am. Chem. Soc., **41**, 133 (1919).
1260. Richards T. W., Boyer S. J. Am. Chem. Soc., **43**, 281 (1921).
1261. Riganet G. Periodico mineral (Rome), **25**, 43 (1956).
1262. Rigault G. Metallurgia ital., **50**, 301 (1958).
1263. Rinck E., Feschotte P. Bull. Soc. Chim. France, **2**, 230 (1957).
1264. Rohner F. Colloq. Spectros. Intern., 8th, Lucerne, Smitz, **1959**, 249 (Pub. 1960); C. A., **60**, 4768h (1964).
1265. Röhnsch W. Kehrenergie, **7**, 543 (1964).
1266. Röhnsch W. Z. analyt. Chem., **211**, 233 (1965).
1267. Rollins O. W., Deischer C. K. Anal Chem., **26**, 769 (1954).
1268. Rooke J. M., Fischer A. M. Geochim. cosmochim. acta, **26**, 335 (1962).
1269. Rose H., Böse R. Naturw., **23**, 354 (1935).
1270. Rose H., Flanagan F. J. Geol. Surv. Profess. Paper, N 450-B, 32 (1962).
1271. Roy R., Hill V. G., Osborn E. F. J. Am. Chem. Soc, **74**, 719 (1952).
1272. Rubeska I., Spackova A. Bergakademie, **10**, 350 (1958).
1273. Ruff J. K., Tyree S. Y. J. Am. Chem. Soc., **80**, 5654 (1958).
1274. Rupp R. L., Morrison G. H. U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., P. B., Rept., **152**, **434**, 39 (1962); C. A., **57**, 4010c (1962).
1275. Saito K. Bull. Chem. Soc. Japan, **21**, 40 (1948).
1276. Sajo I. Komplexometria, Müszaki Könyvkiado. Budapest, 1959, p. 135.

1277. Sakellaridis P. Compt. rend., **255**, 940 (1962).
1278. Sakellaridis P. Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 292.
1279. Sakellaridis P. U., Roufogalis B. S. Chim. Chromika, **29**, 113 (1964); C. A., **61**, 6382b (1964).
1280. Saltman W. M., Nachtrieb N. H. Anal. Chem.. **23**, 1503 (1951).
1281. Saltman W., Nachtrieb N. Trans. Electroch. Soc., **100**, 126 (1953).
1282. Samsahl K. Aktiebolaget Atomenergi, Stockholm **AE-82**, 14 (1962); C. A., **60**, 846e (1964).
1283. Sandell E. B. Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, **13**, 844 (1941).
1284. Sandell E. B. Anal. chem., **19**, 63 (1947).
1285. Sandell E. B. Anal. chim. acta, **3**, 89 (1949).
1286. Sang-Wong Ou. Chosum Kwahakwon Tongbo, N 3, 17 (1962); C. A., **58**, 6180b (1963).
1287. Saracino F. J. Chromatogr , **17**, 425 (1965).
1288. Sastri M. N., Rao A. P. Z. analyt. Chem., **196**, **166 (1963).**
1289. Sastri M. N., Rao A. P., Sarma A. R. K. J. Chromatogr., **19**, 630 (1965).
1290. Saylor J. H., Ledbetter J. W. Anal. chim. acta, **30**, 427 (1964).
1291. Saylor J. H., Ledbetter J. W. Anal. chim. acta, **32**, 398 (1965).
1292. Scacciati G., D'Este A. Metallurgia Ital., **47**, 259 (1955).
1293. Scepanovic V. C, Glasnik Hem. Drustva, Beograd **25-26**, N 5, 6, 7, 323 (1960—61); C. A., **58**, 13110c (1963).
1294. Scherrer J. A. J. Franklin Inst., **220**, 791 (1935); Chem. Zbl., 1, 2398 (1936).
1295. Scherrer J A. J. Res. Nat. Bur. Stand., **15**, 585 (1935); C. A , **30**, 1688[7] (1936).
1296. Schleicher A. Z. analyt. Chem , **101**, 244 (1935).
1297. Schmidbaur H. Chem. Ber., **97**, 842 (1964).
1298. Schneer-Erdey A. Talanta, **10**, 591 (1963).
1299. Schreiber E. Z. analyt. Chem., **210**, 93 (1965).
1300. Schreiter B. Neue Hütte, **9**, 559 (1957).
1301. Schreiter W Chem. Techn., **3**, 141 (1954).
1302 Schreiter W Seltene Metalle, I, 1960; II, 1961. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig
1303. Schroen W. Silikattechnik, **15**, 281 (1964).
1304. Schroll E, Brandenstein M, Janda I., Rockenbauer W Colloq; Spectros. Intern., 8th, Luzerne, Switz., **1959**, 145 (Publ. 1960), C. A., **60**, 4768g (1964).
1305. Schroll E., Janda I. Anz. Österr. Acad. Wiss. Math-naturwiss., Kl, **95**, 19 (1958); РЖХим., N 23, 81991 (1959).
1306. Schug K., Sadowski A. J. Am. Chem. Soc., **83**, 3538 (1961).
1307. Schwarberg J. E., Moshier R. W., Walsh J. H. Talanta, **11**, 1213 (1964).
1308. Schwarz von Bergkampf E. Z. analyt. Chem., **90**, 333 (1932).
1309. Schwarz H. Z. analyt. Chem., **220**, 294 (1966).
1310. Schwarzenbach G. Die komplexometrische Titration, 2nd ed. F. Enke, Stuttgart, 1956.
1311. Schwarzenbach G., Biederman W. Helv. chim. acta, **31**, 678 (1948).
1312. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G. Helv. chim. acta, **37**, 937 (1954).
1313. Schwedow W. P., Klug O. N. Chem. Anal., **11**, 237 (1966).
1314. Sebba F., Pugh W. J. Chem. Soc., **1937**, 1371.
1315. Sebba F., Pugh W. J. Chem. Soc., **1937**, 1373.
1316. Seeley F. G., Crouse D. J. J. Chem. Eng, Data, **11**, 424 (1966).
1317. Seiler H., Seiler M. Helv. chim. acta, **44**, 939 (1961).
1318. Shaw D. M. Physics and Chemistry of the Earth. Pergamon Press, London, vol. II, 1957, p. 164.
1319. Shaw D. M. Canad. Mineral, **6**, 467 (1960).
1320. Shibata S. Anal. chim. acta, **23**, 367 (1960).

1321. Shigematsu T. Japan Analytst, **7**, 787 (1958); Anal. Abstr., **7**, 53 (1960).
1322. Shigematsu T., Tabushi M. Bull. Inst. Chem., Res. Kyoto Univ., **39**, 35 (1961); РЖХим., 7В92 (1962).
1323. Shimp N. F., Connor J., Prince A. L., Bear F. E. Soil Sci., **83**, 51 (1957).
1324. Sidgwick N. V. The Chemical Elements and their Compounds. Oxford, Clarendon Press, 1951, p. 195.
1325. Silvey W. D., Brennan R. Anal. Chem., **34**, 784 (1962).
1326. Skorko-Trybula Z., Minczewski J. Chem. Anal., **9**, 397 (1964).
1327. Slama O., Ladenbauer I. M. Mikrochim. acta, **1956**, 1238.
1328. Smith A. L., Fassel W. A. Anal. Chem., **21**, 1095 (1949).
1329. Smith D. L., Caul H. J. U.S. Pat. 2864695, 16.12.58; C. A., **59**, 5103a (1959).
1330. Smith D. M. J. Inst. Metals, London, **56**, 257 (1935).
1331. Solimar K., Somosi I. Femip. Kut. Int. Kozlemen, **6**, 371 (1962); C. A., **60**, 4779f (1964).
1332. Solimar K., Somosi I. Freiberger Forschungsh., **103B**, 183 (1965).
1333. Spackova A. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **30**, 341 (1962).
1334. Spackova A., Rubeska I. Vest Ustred. ustavu geol., **32**, 210 (1957); РЖХим., 7651 (1958).
1335. Specker H., Bankmann E. Z. analyt. Chem., **149**, 97 (1956).
1336. Srivastava S. C., Mukherji A. K. Anal. chim. acta, **30**, 495 (1964).
1337. Srivastava T. N., Rupainwar D. C. Indian J. Appl. Chem., **26**, 100 (1963).
1338. Srivastava T. N., Rupainwar D. C. Indian J. Appl. Chem., **26**, 105 (1963).
1339. Srivastava T. N., Rupainwar D. C. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1285 (1965).
1340. Srivastava T. N., Rupainwar D. C. Z. analyt. Chem., **210**, 71 (1965).
1341. Srivastava T. N., Singh N. Indian J. Appl. Chem., **27**, 150 (1964).
1342. Srivastava T. N., Singh N. Indian J. Chem., **2**, 208 (1964); Z. analyt. Chem., **217**, 297 (1966).
1343. Srivastava T. N., Singh N. Z. analyt. Chem., **215**, 116 (1966).
1344. Srivastava T. N., Singh N. Z. analyt. Chem., **218**, 261 (1966).
1345. Srivastava T. N., Singh N., Rupainwar D. C. Indian J. Chem., **2**, 501 (1964).
1346. Stantscheff P. Z. analyt. Chem., **207**, 321 (1965).
1347. Stary J. Anal. chim. acta, **28**, 132 (1963).
1348. Stary J. The Solvent Extraction of Metal Chelates. Pergamon, Oxford, 1964.
1349. Stary J., Hladky E. Anal. chim. acta, **28**, 227 (1963).
1350. Stary J., Ruzicka J. Talanta, **11**, 697 (1964).
1351. Stearns R. I. Nature, **203**, 749 (1964).
1352. Steffek M. Chem. listy, **58**, 957 (1964).
1353. Steinbach J. F. Acetilacetone as an Analytical Extraction Agent. University of Pittsburg, Pittsburg, Penn., 1953.
1354. Steinbach J. F., Freiser H. Anal. Chem., **26**, 375 (1954)
1355. Steinnes E. Kjeller Rept. **KR-92**, 3 (1965); C. A., **63**, 7638e (1965).
1356. Stephen W. I., Townshend A. Anal. chim. acta, **33**, 257 (1965).
1357. Stetter A., Exler H. Naturw., **42**, 45 (1955).
1358. Straumanis M. E., Poush K. A. J. Electrochem. Soc., **111**, 795 (1964).
1359. Strelow F. W. E. Anal. Chem., **35**, 1279 (1963).
1360. Strelow F. W. E. Anal. chim. acta, **34**, 387 (1966).
1361. Strelow F. W. E., Toerien F. S. Anal. Chem., **38**, 545 (1966).
1362. Studencki J. Rudy Metale Niezelazne, **9**, 130 (1964).
1363. Sudo E., Goto H. Rept. Nat. Res. Inst. Metals, **45**, 191 (1962); РЖХим., 3Г71 (1964).
1364. Sudo E., Goto H. Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser., **A14**, 220 (1962); C. A., **58**, 5030d (1963).

1365. Sudo E., Goto. H. Trans. Natl. Res. Inst. Metals (Tokyo), **5**, 158 (1963); C. A., **60**, 3481d (1964).
1366. Suk V., Malat M. Chemist-Analyst., **45**, 30 (1956).
1367. Suk V., Malat M. Chemie Prague, **9**, 195 (1957).
1368. Suk V., Malat M., Jenickova A. Chem. listy, **49**, 1798 (1955).
1369. Suk V., Malat M., Jenickova A. Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 418 (1956).
1370. Sulcek Z., Svasta J., Patrovsky V., Dolezal J., Vanecek M. Vest. Ustred. ustavu geol., **30**, 219 (1955); РЖХим., N 9, 25983 (1956).
1371. Sundkvist G. Acta chem. Scand., **15**, 1485 (1961).
1372. Suzuki T. Japan Analyst, **12**, 655 (1963); C. A., **59**, 9308g (1963).
1373. Suzuki T. Japan Analyst, **15**, 662 (1966).
1374. Suzuki T., Sotobayashi T. Japan Analyst, **14**, 420 (1965); Z. analyt. Chem., **220**, 363 (1966).
1375. Swift E. H. J. Am. Chem. Soc., **46**, 2375 (1924).
1376. Swift E. H. J. Am. Chem. Soc., **46**, 2377 (1924).
1377. Szonntagh J. Magyar kem. folyoirat, **61**, 257 (1955); РЖХим., N 8, 22703 (1956).
1378. Szonntagh J., Rozmanith J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **9**, 99 (1956).
1379 Szücs A., Klug O. N. Chem. Anal., **11**, 665 (1966).
1380. Takacs P., Horvath A. Neherbegyipari kutato int. közl., **1**, 291 (1959); РЖХим., N 15, 62837 (1960).
1381. Takacs P., Horvath A., Nadasy M. Kohasz lapok, **14**, 327 (1959); РЖХим., N 11, 43324 (1960).
1382. Takagi S. J. Chem. Soc., **1928**, 301.
1383. Takamoto S. Japan Analyst, **3**, B22 (1954); **4**, 178 (1955).
1384. Takamoto S. Nippon Kagaku Zasshi, **76**, 1344 (1955).
1385. Takashima Y. Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 622 (1959).
1386. Takashima Y. Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 624 (1959).
1387. Takashima Y. Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 626 (1959).
1388. Takeuchi T., Ishii D. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **67**, 1835, A-105 (1964); C. A., **62**, 9761e (1965).
1389. Tananaev I. Proceedings of the 8th International conference on coordination chemistry, Vienna, 7-11 September, 1964. Wien — New York, Springer-Verlag, 1964, p. 426.
1390. Taylor C. N. Part II, Thesis, Oxford University, 1948.
1391. Teh-Liang C., Yoe J. H. Anal. chim. acta, **29**, 344 (1963).
1392. Teodorescu G., Niculescu I., Popescu F., Iancu A. M. Bul. Inst. Politeh. Bucuresti, **26**, 67 (1964); C. A., **63**, 14032e (1965).
1393. Terrey H., Thabit J. J. Chem. Soc., **1957**, 3064.
1394. Terry R., Phillips J. P. Anal. chim. acta, **34**, 235 (1966).
1395. Thompson B. A., Strause B. M., Leboeuf M. B. Anal. Chem, **30**, 1023 (1958).
1396. Tomitaro I., Kenju W. Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1443 (1960).
1397. Tomitaro I., Kenju W., Eiko N. Bull. Chem., Soc. Japan, **33**, 636 (1960).
1398. Tonosaki K., Sakai K. Japan Analyst, **14**, 495 (1965); C. A., **63**, 7641g (1965).
1399. Töpelmann H. Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Herausgeg. von W. Böttger, 3 Teil. Leipzig, 1939, S. 75f.
1400. Tutundzic P. S., Scepanovic V. C. Гласник Хем. друштва Београд, **29**, 95 (1964); РЖХим., 17Г128 (1966)
1401. Uhler H. S., Browning P. E. Am. J. Sci., [4], **42**, 389 (1916).
1402. Ullmans Encykl. Techn. Chem., **3**, 754 (1956).
1403. Upor E. Pecsi müsz, szemle, **6**, 2 (1961); РЖХим, 23D10 (1961).
1404. Upor-Juvancz V., Ordogh M. Kozlemeny, **12**, 365 (1964); C. A., **62**, 11146h (1965).
1405. Urbain G Compt. rend., **149**, 602 (1909).
1406. Urbanek E. Paliva, **41**, 88 (1961); РЖХим., 20М74 (1961).

1407. Urech P. Mitt Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., **49,** 442 (1958); РЖХим., N 14, 49154 (1959).
1408. Urech P. Compound semiconduct., vol. I. New York, Chapman and Hall Ltd., 1962, p. 130; РЖМет., 6К63 (1964).
1409. Vagner G. H., Gitzen V. H. J. Chem. Educ., **29,** 162 (1952).
1410. Veillon C., Mansfield J. M., Parsons M. L., Winefordner J. P. Anal. Chem., 38, 204 (1966).
1411. Wada I., Ishii R. Sci. Pap Inst. Tokyo, **34,** 787 (1937/38).
1412. Waibel F. Wiss., Veröffentl. Siemens-Konzern, **14,** 32 (1935).
1413. Weiner E. J. Am. Chem. Soc., **56,** 348 (1934).
1414. Waksmundzki A., Przeszlakowski S. Chem. Anal., **11,** 159 (1966).
1415. Welenczak Z., Pendias H. Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. chim., geol. et geogr., **6,** 75 (1958); РЖХим., N 6, 18867 (1959).
1416. Wang Shu, Chang Shu-Yuin, Chu Giou, Cheng Pu. Acta Chimica Sinica, **31,** 526 (1965); C. A., **64,** 13373c (1966).
1417. Waring C. L. Am. Mineralogist, **47,** 741 (1962); C. A.. **57,** 7883b (1962).
1418. Waring C. L., Annell C. S. Anal. Chem., **25,** 1174 (1953).
1419. Wartenberg H., Reusch H. J. Z. anorg. allg. Chem., **207,** 9 (1932).
1420. Wasowicz S., Rutkowski W. Chem. Anal., **11,** 603 (1966).
1421. Wasson J. T., Kimberlin J. Radiochim. acta, **5,** 170 (1966).
1422. Weber J. N. Spectrochim. acta, **16,** 989 (1960).
1423. Weber J. N. Spectrochim. acta, **17,** 669 (1961).
1424. Wedepohl K. H. Philips Serv. Ser. and Ind., 8, 34, 46, 47 (1961). РЖХим., 2D125 (1962).
1425. Weisberg L. R., Roslang F. D., Herkart P. Properties Elemental a Compound Semicounduct. New York, 1960.
1426. Weisler A., White C. E. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed, **18,** 530 (1946).
1427. Wenger P., Duckert R. Helv. chim. acta, **25,** 699 (1942).
1428. Wernick J. H., Dorsi D., Byrnes J. J. J. Electrochem. Soc., **106.** 245 (1959).
1429. West T. S. Metallurgia, **53,** N 316. 91, 95; N 317, 132; N 318, 185; N 234, 240, 319; N 320, 292; **54,** N 321, 47; N 322, 103 (1956); РЖХим., N 7, 23356 (1957).
1430. White C. E., Lowe C. S. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9,** 430 (1937).
1431. Wiebush J. R. Dissert. Abstr., **16,** 20 (1956); цит. по [975].
1432. Willard H. H., Fogg H. C. J. Am. Chem. Soc., **59,** 40 (1937).
1433. Willard H. H., Fogg H. C. J. Am. Chem. Soc., **59,** 1197, 2422 (1937).
1434. Willardson R. K., Goering H. L., Middleton A. E U. S. Pat. 2710253, 7.06.55; C. A., **49,** 15717g (1955).
1435. Wolna J. Techn. poszuk., **4,** 51 (1965).
1436. Wolstenholme W. A. Appl. Spectroscopy, **17,** 51 (1963).
1437. Woodward L. A., Taylor M. J. J. Inorg. Nucl. Chem., **27,** 737 (1965).
1438. Yagoda H. Chemist-Analyst. **23,** N 1, 4 (1934).
1439. Yakovlev I. V., Sterlinskii S. Nukleonika, **7,** 141 (1962).
1440. Yoshitaka M., Ynichiro K. Nippon Kagaku Zasshi, **83,** 1029 (1962); C. A., **58,** 9614c (1963).
1440a. Zacha K., Winefordner J. D. Anal. Chem., 38, 1537 (1966).
1441. Zangen M., Hecht E., Kertes A. S. Israel J. Chem., **3,** 5p (1966).
1442. Zeltzer S. Coll. Czech. Chem. Comm., **4,** 319, 322 (1932).
1443. Zeman A., Ruzicka J., Kuvik V. Talanta, **13,** 271 (1966).
1444. Zimmermann W. Science, **119,** 411 (1954).
1445. Zmijewska W., Kozminska D. Chem. Anal., **9,** 469 (1964).
1446. Zygmunt K. Chem. Anal., **7,** 227 (1962).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азид натрия 75, 105
Азоксины 102
Азосоединения
внутрикомплексные соединения Ga 59
индикаторы 99—104
реагенты на галлий 34—41, 136—149
Акридин красный 42, 155
Ализарин 30
Ализарин S 94, 108, 194
Алюминон 32, 118
Алюмокрезон 119
Амперометрическое определение Ga 105—107, 194
Анализ
глин, почв, вод 190
глицериновых гальванических ванн 192
концентратов, углей, зол и продуктов цветной металлургии 184—190
металлов, солей 29
органических и биологических материалов 191, 192
руд, минералов, горных пород 29, 177—184
сплавов 107, 192—199, 207
чистых и особочистых веществ 199—207
Антимонид галлия 23
Антипириновые красители 130, 182
Антрахиноны 30, 107
Арсеназо 148
Арсенат галлия 22
Арсенатно - иодометрическое определение Ga 106
Арсенид галлия 23
Астразон синий В 154
Атомный радиус галлия 11
Ауринкарбоновые кислоты 42
Ацетат галлия 24

Бензогидрооксамат калия 105, 198
N - Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) 25, 27, 58, 85, 107
Бензойная кислота 80
Бихинолил 32
Борид галлия 23
Бриллиантовый зеленый 33, 119, 187
Броматометрическое определение Ga 91
Бромиды галлия 19, 56
Бромпирогаллоловый красный 97
Бутилродамин В 135, 182, 186

Валентности галлия 12
Ванадатометрическое определение Ga 91, 92, 185
Весовое определение галлия 72—88, 184, 193, 197, 198, 206
Виктория голубая В 130

Галлаты 16, 17
Галлион 36, 136, 182, 192
Галлоцианин 95, 198
Галогениды галлия 19
Гематоксилин 42, 154
Гетерополисоединения Ga 23
Гидрид галлия 23
Гидролиз солей галлия 18
Гидролитическое осаждение Ga 72—83, 86
Гидроокись Ga 13—17
Гистазарин 42
Глицинкрезоловый красный 125, 182
Глицинтимоловый синий 154

Датисцетин 117
Дибромоксихинолин 111
Диодоксихинолин 111
β-Дикетонаты галлия 58
Дитизон 59, 104, 163
Дифенилкарбазон 104, 149, 196
Дихлороксихинолин 111
Диэтилдитиокарбаминат галлия 58, 163

Изотопы галлия 11, 12
Индикаторы титриметрического определения Ga 89—107
Иодиды галлия 19, 56
Ионы галлия в растворах 16

Камфарная кислота 42, 78, 198, 206
Капри синий 152
Качественное определение Ga 28—44
Квасцы галлия 44
Кверцетин 32, 116, 187
Кислотный хром чисто-голубой В 126
Количественное определение галлия 72 сл.
Комплексные соединения галлия 13—27
Комплексонометрическое определение Ga 92—106, 178, 184, 192, 195—198
Комплексы тройные 21
Коричная кислота 79
Кристаллическая решетка Ga 11
Кристаллический фиолетовый 121, 182
Ксантоновые красители 131
Ксиленоловый оранжевый 33, 96, 128, 178, 182, 185, 187, 198
Купферон 8, 41, 58, 106, 184, 197

Лактат галлия 24
Люмогаллион ИРЕА 141, 191

Магнезон 154
Малахитовый зеленый 120, 182, 187
Металлический галлий 11, 12
Металлохромные индикаторы 92—105
Метиленовый синий 34, 135, 182

Метиловый фиолетовый 33, 121
Метилтимоловый синий 129
Минералы 5
Морин 31, 93, 115, 178, 182, 185
Мурексид 105

Нафтеновые кислоты 59
Нафтидин 105
Нахождение в природе 5, 6
Нитраты галлия 19
Нитрид галлия 23

Обнаружение галлия
азосоединениями 34—41
антрахинонами и хинонами 30, 31
микрокристаллоскопическими реакциями 44
оксихинолином и бихинолилом 32
основными красителями 32—34
полярографическое 44
продуктами конденсации 41
реакциями осаждения 41—44
рентгеноспектральное 29
спектральное 28, 29
сухим путем 28—30
флавонами 31, 32
Объемное определение Ga 89—107, 184, 185, 192, 195—198
Окислы галлия 13, 72
Оксалаты галлия 24, 25
Оксигалогениды галлия 20
8-Оксихинолин 7, 25, 27, 32, 57, 81, 98, 108, 163, 179, 185, 191, 192, 198
Органические кислоты 24
Осаждение галлия
аммиаком 46, 73, 193
N-бензоилфенилгидроксиламином (БФГА) 85
бензойной кислотой 80
в виде квасцов 44
гексаминокобальтихлоридом 88
гидролитическое 46, 75, 86
диантипирилметаном 47, 85
дикарбоновыми кислотами 86
камфарной кислотой 42, 47, 78, 198, 206
коричной кислотой 47, 79
купфероном 8, 41, 47, 77, 184, 197
оксихинолином 46, 81, 161, 192
пирролидиндитиокарбаминатом 84, 161, 184
салицилгидроксамовой кислотой 85
слабыми основаниями 46, 76, 193
таннином 41, 47, 77, 161
ферроцианидом 24, 43, 46, 87
фосфатом 22, 46, 86
фталевой кислотой 81
фторидом 46
электролитическое 88
Основные красители 32, 118
Отделение галлия методами
дистилляции 71
осаждения 45—52, 161
хроматографии 60—68, 164
экстракции 52—60, 162—164
электрохимическими 68—71

Перхлорат галлия 19
Пиридилазонафтол (ПАН) 35, 100, 143, 182, 192, 197
Пиридилазорезорцин (ПАР) 35, 100, 143
Пирогаллоловый красный 97
Пирокатехиновый фиолетовый 95, 127, 185
Пирролидиндитиокарбаминат 153, 161, 184
Получение галлия 6—9
Полярографическое определение Ga 44, 169, 176, 178, 179, 189, 192, 193, 206
Потенциометрическое определение галлия 89, 105, 107, 194
Применение галлия 9—11
Примеси в галлии и его соединениях 208—215
Продукты конденсации альдегидов с аминами 41, 150
Пурпурин 42, 155

Разложение минералов 177, 178
Радиоактивные изотопы галлия 12
Радиохимическое определение галлия 166—169
Растворение галлия в кислотах и щелочах 17
Резорцин 42
Рентгеноспектральное определение Ga 29, 166
Родамин В 33, 131, 181, 186, 191, 195, 198
Родамин 3В 155
Родамин 6Ж 135
Роданиды галлия 24, 56
Рутин 118

Салицилальсемикарбазид 41, 150
Салицилиден *о*-аминофенол 41, 150
Содержание в земной коре 5
Соли галлия 17—27
Солохромовые красители 35, 139, 182
Соосаждение галлия 45
Спектральное определение Ga 28, 29, 156—165, 179, 182, 187, 190, 191, 192—207
Спектры галлия
дуговые 157
искровые 159
пламени 160
Сплавы галлия 10
Стильбазо 147, 182, 187
Сульфаты галлия 18
Сульфиды галлия 22, 43
Сульфоназо и его производные 137, 187
Сульфонафтолазорезорцин 140, 182, 187

Таннин 41, 77
Тартраты галлия 24, 25

Тетраоксихинон 31
Тиазиновые красители 135
Тионалид 161
Тиопиромин 42, 155
Титановый желтый 155
Токсичность галлия 11
Триоксифлавоны 152
Трифенилметановые красители 32, 118
2, 3, 5-Трифенилтетразол 153

Ферроцианиды галлия 24, 43, 87, 89, 198
Физические характеристики (константы) галлия 11
Флавеозин 42, 155
Флавоны 31, 114
Флуорон, производные 42
Формазаны 42, 145
Фосфаты галлия 22, 86
Фосфид галлия 23
Фотометрическое и флуориметрическое определение Ga
азосоединениями 136—149, 182, 187, 191, 192, 194, 197
ализарином S 108
антипириновыми красителями 130, 182
антрахинонами 107, 182
дифенилкарбазоном 149, 196
ксантоновыми красителями (родаминами 131, 181, 186, 191, 195, 198
8-оксихинолином и его производными 108—114, 179, 185, 191
салицилалсемикарбазидом 150
солохромовыми красителями 139, 182, 187
тиазиновыми красителями 135, 182
триоксифлюоронами 152
трифенилметановыми красителями 118, 182, 187
флавонами 114, 182, 187, 191
формазанами 145
Фталевая кислота 81
Фталеиновые индикаторы 95—98
Фториды галлия 19, 44, 56, 88

Химико-спектральное определение Ga 161—165
Химические свойства 12, 13
Хинализари 30, 107, 182
Хиноны 31
Хлориды галлия 19, 52
Хроматографические методы
адсорбционная хроматография 60
газо-жидкостная хроматография 65
ионный обмен 60—64, 164
распределительная хроматография 60, 64, 65
распределительная хроматография на бумаге 65—69
Хром синий 42, 155

Цериметрическое определение Ga 91
Цитраты галлия 24, 25

Экстракция галлия в виде
внутрикомплексных соединений 7, 57
галогенидных и роданидных комплексов 52
прочих соединений 59
солей органических оснований галогенидгаллатов 57
Электролитическое определение галлия 88, 89
Электрохимическое отделение галлия 69, 70
Эриохромазурол 42
Эриохромкрасный B 155
Эриохромсинечерный R 149
Эриохромцианин R 42, 127
Эриохромчерный T 99, 154, 185, 194, 197

Аналитическая химия галлия. (Серия «Аналитическая химия элементов»)
Дымов А М, Савостин А П Изд во «Наука», 1968 г, стр 256

В монографии рассматриваются основные химические свойства галлия, методы идентификации, отделения и определения (химические, физические и физико химические). Специальный раздел посвящен определению элементов примесей в чистом материале

Монография включает полную библиографию литературы

Книга представляет большой интерес для химиков аналитиков, физиков, инженеров цветной металлургии, а также в связи с использованием галлия в полупроводниковой технике, для специалистов в области новой техники Она будет полезна преподавателям и студентам вузов

Таблиц 29 Иллюстраций 53 Библ 1446 назв

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии 3

Глава I. **Физико-химическая и химико-аналитическая характеристика галлия и его соединений** 5

Нахождение в природе. Руды, способы их переработки. Получение металлического галлия (5). Применение галлия (9). Физические и химические свойства галлия (11). Простые и комплексные соединения галлия (13).

Глава II. **Методы открытия** галлия 28

Спектральные методы (28). Рентгеноспектральные методы (29). Химические методы (30). Полярографические методы (44).

Глава III. **Методы отделения и концентрирования** галлия . . . 45

Методы отделения галлия, основанные на реакциях осаждения (45). Экстракционные методы (52). Хроматографические методы (60). Электрохимические методы (69). Другие методы отделения (71).

Глава IV. **Методы определения** галлия 72

Весовые методы (72). Титриметрические методы (89). Фотометрические и флуориметрические методы (107). Спектральные методы (156). Химико-спектральные методы (161). Рентгеноспектральные методы (166). Радиоактивационные методы (166). Полярографические методы (169).

Глава V. **Определение галлия в природных и промышленных объектах** 177

Определение галлия в минералах и рудах (177). Определение галлия в концентратах, углях, золах, а также в пылях и других отходах цветной металлургии (184). Определение галлия в глинах и почвах (190). Определение галлия в водах (190). Определение галлия в органических и биологических материалах (191). Определение галлия в глицериновых гальванических ваннах (192). Определение галлия в сплавах (192). Определение галлия в чистых и особочистых веществах (199).

Глава VI. **Определение примесей в галлии и его соединениях** . . 208

Литература 216

Предметный указатель 253

Александр Максимович Дымов, Анатолий Павлович Савостин

Аналитическая химия галлия

(Серия: «Аналитическая химия элементов»)

Утверждено к печати
Ордена Ленина Институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Академии наук СССР

Редактор *Е. К. Корчемная*
Технические редакторы *В. В. Тарасова, Р. М Денисова*

Сдано в набор 25/VI 1968 г. Подп. к печ. 29/X 1968 г. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага № 1. Усл. печ. л. 16. Уч.-изд. л. 18,8. Тираж 2600 экз. Т-16607. Тип. зак. 5207. *Цена 1 р. 39 к.*

Издательство «Наука». Москва К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». Москва Г-99. Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
16	6 сн.	GaO_2^{3-}	GaO_2^-
23	11 сн.	дигаллон	дигаллан
37	1 гр. справа, № 6	$(1 \cdot 10^6)$	$1 : (1 \cdot 10^6)$
43	3 сн.	Rb	Rh
52	8 сн.	Ti (III)	Tl (III)
100	3 св.	$\lg K_{Ga}$	$\lg K_{GaY}$
152	Табл. 22, графа 1	Комплекс с реагентом... Реагент I в 20%-ном этаноле	Комплекс с реагентом I в 20%-ном этаноле
152	То же	Комплекс с реагентом II... Реагент II в 0,4%-ном этаноле	Комплекс с реагентом II в 0,4%-ном этаноле
162	14 св.	[292]	[1292]
168	Табл. 24, графа 1	, сульфидные руды	— сульфидные руды
176	1 сн.	206	199
181	11 сн.	галлия	таллия
183	1 сн.	lg =	lg
199	14 св.	58	38