

Для обеспечения адгезии пленок, кроме селенида серебра, к поверхности ситалловых и стеклянных подложек применена активация поверхности растворами хлористого олова и тиомочевины. Полученные пленки селенидов металлов зеркальны, равномерны по толщине, не превышающей 3000 Å.

При получении методом химического осаждения селенидов металлов в некоторых условиях образуются примесные фазы гидроксидов, цианамидов и цианидов металлов [4]. Однако в полученных осадках селенидов кадмия, серебра и ртути наличие примесных фаз методом ИК-спектроскопии не обнаружено. Образование пленок и осадков селенидов металлов свидетельствует о том, что в водных растворах происходит гидролитическое разложение селеносемикарбазида, одним из продуктов которого является селеноводород.

Таким образом, впервые показана возможность получения пленок и осадков селенидов металлов с использованием в качестве Se-агента селеносемикарбазида.

1. *Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевой из водных растворов* / Г. А. Китаев, Т. П. Большикова, Г. М. Фофанов и др. — Сб. трудов УПИ. Свердловск, 1968, № 170, с. 113—126.
2. Zingaro R. A., Skolvin D. O. Chemical deposition of thin films of lead selenide. — J. Electrochem. Soc., 1964, 3, N 1, p. 42—47.
3. Китаев Г. А., Соколова Т. П. Химическое осаждение тонких пленок селенида цинка. — Журн. неорган. химии, 1970, 15, № 2, с. 319—323.
4. Китаев Г. А. Исследование процессов получения пленок халькогенидов металлов в водных растворах, содержащих тио-, селеномочевину и селеносульфат натрия: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — Свердловск, 1971. — 47 с.
5. *Исследование поведения селеномочевины, сульфита и селеносульфата натрия в растворах, применяемых для осаждения пленок селенида кадмия* / И. К. Островская, Л. Е. Ятлова, Г. А. Китаев, А. А. Великанов. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, 10, № 3, с. 319—322.
6. А. с. 420620 (СССР). Способ получения селеносемикарбазида / А. А. Цуркан, В. В. Грошев. — Оpubл. в Б. И., 1974, № 11.
7. Яницкий М. В., Зелионкайте В. И., Пацаускас Э. И. Анализ некоторых кислородсодержащих соединений селена и серы. — Журн. неорган. химии, 1957, 2, № 6, с. 1341—1357.

Киевский
автомобильно-дорожный институт

Поступила
2.08.82

УДК 543.43+546.27.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В МЕДНЫХ СПЛАВАХ

Т. Я. Врублевская, Г. С. Мальцева, О. В. Мазурак

Известно много методов определения микроколичеств бора в сплавах цветных металлов, которые отличаются как спецификой исполнения, так и чувствительностью определения [1]. Однако методик определения микроколичеств бора в медных сплавах в литературе нет [1—4].

Цель настоящего исследования — выбрать и разработать методику определения примесей бора в сплавах на основе меди. После проведения сравнительной характеристики нескольких методов определения бора (куркуминового, хинализаринового, карминового, резорцинового) мы остановились на фотометрическом — карминовом методе [5—6], так как куркумин не обладает избирательностью и не дает воспроизводимых результатов при определении бора в водных растворах, хинализарин хотя и избирателен, но уступает куркумину и кармину по чувствительности, контрастности окраски комплекса и реагента. Определяли бор в среде 98 %-ной серной кислоты.

В анализируемом нами сплаве присутствовали такие элементы, %: Cu ~ 65—70; Pb ~ 3,5—4; Sn ~ 0,1; Ni ~ 0,1; Fe ~ 0,1; Bi ~ 2—3; Zn ~ 1; Mn ~ 0,5. Их влияние на определение бора данным методом в литера-

туре не описано. Поэтому предварительно исследовано влияние этих элементов на ход градуировочного графика бора. Влияние примесей, кратных их содержанию в сплаве, на определение бора показано в табл. 1. Ионы меди и свинца в данном количестве влияют на определение бора, остальные примеси такого влияния не оказывают. Нами также изучено влияние нитрат- и хлорид-ионов, то есть ионов кислот растворителей, на точность определения бора. Было установлено, что присутствие NO_3^- -ионов приводит к обесцвечиванию раствора, что связано с разрушением комплекса нитрат-ионами как окислителями [4]. Поэтому при определении бора карминовым методом даже незначительное количество ионов NO_3^- недопустимо. Поскольку незначительное количество хлорид-ионов не влияет на комплексобразование бора с кармином в сернокислой среде, при растворении сплава использовали только серную и соляную кислоты.

Таблица 1
Влияние примесей на определение бора карминовым методом

| В, мкг | | Относительная ошибка определения, % | Введено примесей (В:Ме) | В, мкг | | Относительная ошибка определения, % | Введено примесей (В:Ме) |
|--------|---------|-------------------------------------|-------------------------|--------|---------|-------------------------------------|-------------------------|
| Взято | Найдено | | | Взято | Найдено | | |
| 1,2 | 1,21 | + 0,80 | — | 0,8 | 0,77 | -2,75 | |
| 0,8 | 0,50 | -37,50 | Cu (1:2000) | 1,2 | 1,17 | -2,50 | Bi (1:4) |
| 1,2 | 0,80 | -33,34 | | 0,8 | 0,76 | -5,00 | Sn (1:4) |
| 0,8 | 0,66 | -17,50 | Pb (1:150) | 1,2 | 1,24 | +3,30 | |
| 1,2 | 1,02 | -15,00 | | 0,8 | 0,82 | +2,50 | Zn (1:4) |
| 0,8 | 0,78 | - 2,50 | Ni (1:4) | 1,2 | 1,20 | 0,00 | |
| 1,2 | 1,23 | + 2,50 | | 0,8 | 0,78 | -2,50 | Mn (1:2) |
| 0,8 | 0,79 | - 1,26 | Fe (1:4) | 1,2 | 1,18 | -1,67 | |
| 1,2 | 1,12 | - 1,70 | | | | | |

Предлагаемый метод определения малого количества бора проверен на синтетических смесях, содержащих сопутствующие компоненты, а также на стандартных образцах с содержанием бора в пределах 0,2—0,02 %.

Навеску сплава 0,1—0,25 г (в зависимости от содержания бора) растворяли на водяной бане в конических колбах емкостью 200—300 мл. Для предупреждения потери бора использовали обратный холодильник [1]. Через холодильник доливали 10 мл HCl (1:1) и каплями H_2O_2 (30 %) до полного растворения сплава. Полученный раствор кипятили на протяжении нескольких минут для разрушения избытка перекиси водорода. Из раствора необходимо было выделить медь и свинец, поскольку они содержатся в сплаве в большом количестве и мешают определению бора (табл. 1). Для этого применяли два электролитических метода: электролиз на платиновом электроде и на ртутном катоде [7].

После растворения раствор переносили в стаканчик и электролизовали в обоих случаях 1 ч при напряжении 2 В и силе тока 0,5 А.

В первом случае на платиновом катоде выделялась медь, а на аноде — PbO_2 . Остальные компоненты оставались в растворе. Затем раствор переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, откуда брали аликвотную его часть для фотометрирования. Однако отделение бора с применением ртутного катода дало лучшие результаты, так как после электролиза в растворе практически оставался только бор. Другие компоненты сплава (медь, свинец, железо, цинк, висмут и др.), образующие со ртутью амальгаму, осаждались на ртутном катоде. После электролиза раствор переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, откуда брали аликвотную его часть (2—4 мл) в колбочку на 25 мл для дальнейшего определения бора. При охлаждении добавляли 10 мл

концентрированной H_2SO_4 и 2 мл раствора кармина (0,025 %-ный раствор в концентрированной H_2SO_4) и доводили до метки тем же раствором кислоты. Оптическую плотность раствора измеряли через 3 ч, поскольку максимальная окраска комплекса развивается через 3 ч относительно раствора холостого опыта при длине волны 585 нм (желтый светофильтр) в кювете с $l=20$ мм на фотоколориметре ФЭК-56М.

Интенсивность окраски комплекса и скорость реакции зависят от концентрации H_2SO_4 . Уравнение прямой графика для 98 %-ной H_2SO_4 имеет вид $A = -0,017 + 0,462c$ (а), для 90 %-ной H_2SO_4 — $A = 0,068 + 0,031c$ (б). Небольшое количество воды ускоряет реакцию, однако чувствительность определения при этом значительно падает. Окраска стойкая на протяжении суток. Параллельно вели холостой опыт. Чувствительность метода $\sim 0,08$ мкг/мл бора. Содержание бора рассчитывали по градуировочному графику (а).

Процентное содержание бора в сплаве определяли по формуле $B = \frac{c \cdot k \cdot 10^{-4}}{g}$, где c — содержание бора, рассчитанное по графику, мкг; k — кратность аликвоты; g — навеска, г. Результаты определения бора в медном сплаве приведены в табл. 2.

Таким образом, данная методика удовлетворяет требованиям, которые ставятся при аттестации стандартных образцов, и может быть рекомендована для определения содержания бора в медных сплавах в лабораторных условиях.

1. Немодрук А. А., Маноле Б. А. Аналитическая химия бора и его соединений.— В кн.: Аналитическая химия: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 1, с. 21—45.
2. Голубцова Р. В. Определение гаммовых количеств бора в сложнотелурованных сплавах.— Журн. аналит. химии, 1960, 15, № 4, с. 481—485.
3. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Чекирда Т. Н. Исследование условий фотометрического определения бора с Н-резорцином и тионинном.— Завод. лаб., 1981, № 1, с. 19—21.
4. Фуртова Е. В., Каплина В. Н., Степанова Н. А. Методы определения неметаллических примесей в промышленных материалах.— М.: Наука, 1977.— 125 с.
5. Назарчук Т. Н. О соединениях борной кислоты с оксиантрахинонами.— Укр. хим. журн., 1962, 28, № 2, с. 233—237.
6. Мартыненко И. У., Бондаренко А. М. Фотометрическое определение бора в стали.— Журн. аналит. химии, 1957, 12, № 4, с. 495—498.
7. Мухина З. С., Никитина Е. И. Методы анализа металлов и сплавов.— М.: Оборониздат, 1959.— 217 с.

Львовский
государственный университет

Поступила
2 ноября 1982 г.

УДК 541.127:547.65

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАФТАЛИНА В КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМОМ ИЗОПРОПИЛИРОВАНИИ

О. И. Качурин, Н. А. Дереза

Алкилирование ароматических субстратов изопропиловым эфиром метансульфокислоты (изопропилмезилатом) в системе нитробензол — метансульфокислота является удобным методом изучения влияния структурных факторов на позиционную реакционную способность [1, 2]. В настоящей работе исследован полициклический субстрат — нафталин. При 25° в гомогенных условиях изучены начальная ориентация и от-

Таблица 2
Результаты определения бора в медном сплаве «Мевибор» ($n=5$, $t_{\alpha}=2,8$)

| Сплав | B, \bar{x} % | $\frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$ |
|-------|----------------|---------------------------------------|
| 821 | 0,214 | 0,022 |
| 822 | 0,160 | 0,151 |
| 823 | 0,103 | 0,074 |
| СО* | 0,015 | 0,316 |

* Содержание бора по паспорту составляет $1,49 \cdot 10^{-2}$ %.