

SU7711672

SU7711346 - 12000

INIS-mf--4039

# ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧАСТЬ 1

АКАДЕМИЯ НАУК СССР 0317600

Научный совет по проблеме "Аналитическая химия"  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского 0358000

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР 0391700

Научный совет по проблеме "Аналитическая химия"  
Институт коллоидной химии и химии воды 0404500

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР 4205500

Киевский государственный университет им. Т.Г.Шевченко 0616000  
Киевское областное отделение ВХО им. Д.И.Менделеева

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ  
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов IУ Всесоюзной конференции  
(Киев, 21-24 апреля 1976 г.)

Часть I

Издательство "Наукова думка"  
Киев - 1976

В сборнике, состоящем из двух частей, помещены тезисы докладов IV Всесоюзной конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (Киев, 21-24 апреля 1976 г.).

Рассмотрены актуальные проблемы в области изучения химических реакций неорганических соединений с органическими реагентами различных классов и использования их в аналитической химии.

Тезисы докладов публикуются в том виде, как они представлены в оргкомитет конференции.

**Редакционная коллегия:**

чл.-кор. АН УССР А.Т.Пилипенко (отв.ред.), доктора хим.наук И.В.Пятницкий, М.М.Тананайко, кандидаты хим.наук А.И.Волкова, В.В.Лукачина, инж. Н.Ф.Зорич (отв.секр.)

**Редакция заказных изданий**

0 20506 - 567  
И221(04)-76

© Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, 1976

**П.А.Золотов**

## **ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В ЭКСТРАКЦИИ**

За последние годы предложено и изучено много новых экстракционных реагентов, в частности для избирательного извлечения элементов. Кроме традиционных областей применения экстракции неорганических соединений — аналитической химии и ядерной технологии, все большее значение приобретает использование этого метода в цветной металлургии, для которой требование избирательности экстрагентов особенно существенно.

В докладе дается обзор исследований по созданию и применению новых экстракционных реагентов, выполненных главным образом в ГЕОХИ АН СССР. Среди этих реагентов серуоодержащие, оловоорганические и некоторые другие. Предложены реагенты для избирательного экстракционного извлечения серебра, ртути, таллия, меди, селена, платиновых металлов, фосфора, мышьяка. Разработанные способы извлечения элементов использованы для создания гибридных методов анализа, основанных на сочетании экстракционного отделения с последующим определением элементов атомно-абсорбционными и другими методами.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
АН СССР, Москва

**А.Т.Пилипенко, Л.И.Савранский**

## **СОСТОЯНИЕ И ПУТИ РАЗВИТИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

В связи с развитием физических методов анализа удельный вес работ, посвященных применению в анализе органических реактивов постепенно снижается. Однако еще в 1975 г. удельный вес этих работ составлял 22%. Это является подтверждением того, что органические реактивы еще долгое время найдут применение в анализе.

Основной задачей при исследовании применения органических реактивов в анализе является предвидение реактивов с заданными свойствами, что может синтезировать более контрастные и более специфические реактивы.

К настоящему времени накоплено много качественных и количественных закономерностей, устанавливающих зависимость химико-аналитических свойств комплексов от строения или каких либо свойств органических реагентов для одного или ограниченной группы металлов, а также от свойств различных металлов для одного или группы аналогичных реактивов. Все имеющиеся эмпирические закономерности имеют довольно ограниченное применение и, что самое главное, не имеют достаточного теоретического обоснования.

В настоящем сообщении обсуждаются химико-аналитические свойства реагентов с точки зрения их электронного строения и электронного строения комплекса в целом. Такой подход дает возможность наряду с установлением новых закономерностей, глубже понять область применимости уже найденных эмпирических правил и зависимостей.

Важнейшей проблемой, обсуждаемой также в сообщении, является взаимное влияние лигандов в разнолигандных и однороднолигандных комплексах металлов. Трудность охвата проблемы в целом здесь заключается в том, что для каждого металла и даже для каждой его степени окисления имеется свое специфическое взаимное влияние лигандов. В сообщении обсуждаются результаты по экспериментальному и теоретическому исследованию взаимного влияния лигандов для комплексов металлов первого переходного ряда  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II,III)}$  и  $\text{Ni(II)}$ .

С точки зрения рассмотренных проблем обсуждаются пути конструирования новых органических реактивов. Особое внимание обращено на

контрастность органических реактивов, используемых в фотометрическом анализе.

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев ;  
Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

И.В.Пятницкий

### КОМПЛЕКСЫ ТИПА МЕТАЛЛ-АМИН-МОНОКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Группа экстрагирующихся соединений металл-амин-монокарбоновая кислота представляет значительный интерес для аналитической химии. Монокарбоновые кислоты отличаются большой экстракционной емкостью и пригодны для отделения больших количеств элементов от микрокомпонентов, оставшихся в водном растворе. Введение аминов, образующих с катионами металлов комплексы и интеснирующие из внутренней координационной сферы воду, как правило, улучшают экстракцию, но иногда оказывают также маскирующее действие.

Влияние аминов различной химической природы определяется их дентатностью, способностью к протонизации, а также к образованию комплексов с катионами металлов, величинами констант распределения и степенью взаимодействия с монокарбоновыми кислотами, находящимися в органической фазе. Действие названных факторов показано на примере экстракции меди, кобальта, никеля, железа и ряда других металлов капроновой и некоторыми другими кислотами при введении 2,2-дипиридила, 1,10-фенантролина, пиридина, 2-аминопиридина, *n*-Бутиламина, *n*-пропиламина, этилендиамина.

Состав экстрагирующихся соединений соответствует общей формуле  $MeAm_pA_n$ , где  $n$  - зарядность катиона металла, а  $p$  зависит от свойств амина.

Экстракция монокарбоновыми кислотами и аминами является эффективным способом разделения металлов и их последующего экстракционно-фотометрического определения и может быть использована для определения железа, меди, никеля, кобальта и других элементов в сталях, ферросплавах, шлаках, латунях, бронзах, а также для экстракционного концентрирования. При разделениях монокарбоновыми кислотами возможна соэкстракция, значительно осложняющая проведение анализа.

Киевский госуниверситет им.Т.Г.Шевченко

И.М.Ормент

#### НАУКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКИМ РЕАГЕНТАМ

В рамках информационной модели рассматривается развитие работ по органическим реагентам.

1. Место работ по органическим реагентам в общей проблеме "Аналитическая химия".
2. Темп роста направления ( по публикациям в мире ).
3. Аналитические графы авторских коллективов, работающих в области создания и использования новых реагентов.
4. Динамика цитирования работ ведущих лабораторий.
5. Выявление наиболее высоко цитируемых работ, отражающих преимущественные направления развития проблемы.
6. Книжки по органическим реагентам; цитирование их в Союзе и за рубежом.

Редакция журнала "Заводская лаборатория", Москва

М.В.Ямпольский, А.П.Момсёжко, Л.И.Генз

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ РЯДА НОВЫХ  
6-ЗАМЕЩЕННЫХ-N-2-БЕНЗТИАЗОЛИД МАЛЕННАМИНОВЫХ  
КИСЛОТ**

Изучены реакции 6-замещенных-2-аминобензотиазолов с малеиновой ангидридом. С помощью квантово-механических расчетов определена реакционная способность исходных веществ и установлено направление реакции. Основным продуктом реакции является не описанное в литературе 6-замещенные - N - 2 - бензотиазолиды малеинаминовые кислоты.

Квантово-механическими расчетами найдены электронные и энергетические характеристики полученных соединений. Предложены наиболее вероятные структуры. Предполагаемое строение 6-замещенных-N-2-бензотиазолиды малеинаминовых кислот подтверждено ИК- и УФ-спектрами. Выяснение электронного строения позволило определить наиболее реакционноспособные центры в молекуле, а также способность к комплексообразованию, что подтверждается рядом химических превращений.

Исследована практическая ценность полученных соединений. Введение 6-замещенных - N - 2 - бензотиазолиды малеинаминовых кислот в структуру волокнистого полимера позволяет получить продукт, обладающий способностью к ионному обмену и комплексообразованию особенно с ионами серебра и ртути, что делает ценными эти соединения для аналитической практики.

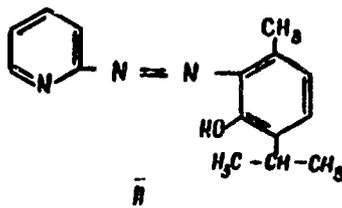
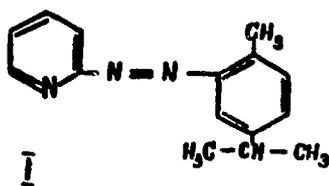
Курский пединститут

С.М.Гусев, М.В.Квакина, И.А.Коженикова

ПИРИДАЗОТИМОЛЫ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Нами получены и разделены изомеры пиридазотимолы:

ПАТИМ-I и ПАТИМ-II:



Спектрофотометрическим методом изучены кислотно-основные свойства реагентов. Введение в гетероцикл в положение "5" атома хлора усиливает кислотный характер соединения. Некоторые свойства полученных соединений представлены в таблице.

Реагент	$\lambda_{\text{пл}}, \text{O}^{\circ}$	Форма реагента	Мак, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	pK
ПАТИМ - I 4-(2-пиридазо)-тимол	176	HR	380	2,04	
		$R^{-}$	470	2,80	8,05
		$H_2R^{+}$	420	2,86	2,80
		$H_3R^{2+}$	470	8,60	-8,18
ПАТИМ - II 6-(2-пиридазо)-тимол	70	HR	360	1,80	
		$R^{-}$	470	1,42	8,8
		$H_2R^{+}$	400	2,28	2,0
		$H_3R^{2+}$	470	2,44	-4,2
5-Cl-ПАТИМ 4-(5-хлор-2-пиридазо)-тимол	110	HR	360	2,21	
		$R^{-}$	480	1,44	7,8
		$H_2R^{+}$	400	2,58	-0,8
		$H_3R^{2+}$	470	2,82	-4,5

Синтезированные реагенты могут быть использованы при фотометрическом и экстракционно-фотометрическом определении ряда элементов:

никеля, кобальта, палладия, цинка, ртути, меди. При этом один из изомеров ПАТИМ-II оказался намного чувствительнее его аналога ПАТИМ-I.

Все изученные соединения ведут себя как тридентатные лиганды, взаимодействуя через ортооксигруппу, азот азогруппы, ближайший к тимольному кольцу, и гетероциклический атом азота, образуя два устойчивых 5-членных цикла.

Реакция характеризуется высокой контрастностью ( $\Delta\lambda \sim 100 - 230$  нм) и чувствительностью, о чем свидетельствует большая величина молярных коэффициентов поглощения комплексов ( $\epsilon$  в пределах  $10^3 - 10^4$ ).

Пермский медицинский институт

С.И.Гусев, Г.А.Куреп, И.М.Левалдина

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХИНОЛИД- И ТИАЗОЛИД-АЗОМИНОНАФТАЛИНОВ

Целью настоящей работы является синтез, исследование строения и свойств некоторых азосоединений, имеющих в качестве азосоставляющей  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминонафталин. Исходным веществом для синтеза диазосоставляющей явился 8-аминохинолин и 2-аминотиазол, диазотирование которого проводилось в среде 4 и HCl нитритом натрия.

Нами синтезированы 2-(8-хинолилазо)-1-аминонафталин (8-ХААН-1) (I), 2-(8-хинолилазо)-2-аминонафталин (8-ХААН-2) (II) и 2-(2-тиазолилазо)-2-аминонафталин (ТААН-1) (III). Проведен элементный анализ соединений, определены температуры плавления. Полученные соединения хорошо растворяются в этаноле, хлороформе, диоксане, диметилформамиде и не растворяются в воде, бензоле, четыреххлористом углероде.

Изучено состояние синтезированных азосоединений в широком интервале кислотности ( от 28 н  $H_2SO_4$  до I н  $NaOH$  ). Графическим методом найдены константы протонизации ( I -  $pK_1 = 4,5$ ,  $pK_2 = -0,55$ , II -  $pK_1 = 8,8$ ,  $pK_2 = -0,5$ ; III -  $pK = 2,5$  ).

Отсутствие агрегации молекул и ионов реагентов в растворах доказано при изучении поведения азосоединений в широком интервале значений ионной силы при различной концентрации органических растворителей ( этанол, ацетон, диметилформамид ).

Строение азосоединений подтверждено методом инфракрасной спектроскопии. В спектре присутствуют характеристические полосы, соответствующие колебаниям  $-NH_2$ -группы (  $3400 - 3200\text{ см}^{-1}$  ).

Синтезированные реагенты могут быть предложены для экстракционно-фотометрического определения таллия (III). Наибольшей чувствительностью обладает 8-ХААН-I, экстракция которого с бромоталлат-ионом изучена подробно.

Бромоталлат-ион с 8-ХААН-I образует окрашенный в фиолетовый цвет комплекс (  $\lambda_{\text{макс}} = 560\text{ нм}$ ,  $\varepsilon = 25 \cdot 10^3$  ) в интервале кислотности  $0,05 - 0,2\text{ г } H_2SO_4$ . Изучено влияние природы кислоты, экстрагента, концентрации бромид-иона и соотношение фаз на экстракцию равнолигандного комплекса. В качестве растворителей использовали бензол и смеси бензола с полярными растворителями ( анилин, ацетофенон, трибутилфосфат ). Для работы использовали смесь бензола с ТБФ в соотношении 9:1. Кислотность в водной фазе создавали введением  $H_2SO_4$ .

Найдены основные физико-химические характеристики окрашенного комплекса, подчинение закону Бера и влияние посторонних ионов при определении таллия (III).

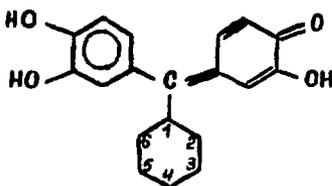
Пермский медицинский институт

В.В.Белоусов, Г.С.Петрова, Л.Н.Харламова

СИНТЕЗ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ  
ТРИАРИЛМЕТАНОВОГО РЯДА

Оксипроизводные триарилметанового ряда изучены недостаточно, что объясняется значительными трудностями их синтеза и идентификации.

В настоящей работе рассматриваются вопросы синтеза, способов, очистки и методов идентификации оксипроизводных общей формулы:



I - 3,4-OH, II - 2-COOH, III - 2- SO<sub>3</sub>H, IV - 2-6 - кезде H.

Найдено, что соединения этого ряда обнаруживают однотипное поведение в интервале pH 1-14, сильно-кислых и щелочных средах, которое проявляется в закономерном bathochромном смещении длинноволновых полос поглощения при увеличении щелочности среды вследствие диссоциации гидроксильных групп.

Проведен квантово-химический расчет электронной структуры молекулярной и ионизированных форм соединений. Установлено, что гипсохромный сдвиг длинноволновых полос наблюдается в интервале pH 11-13. Изучена кинетика этого процесса. Рассчитаны константы гидролиза соединений. Установлено влияние заместителей на величину констант и скорость гидролиза.

Спектрофотометрически изучено взаимодействие новых реагентов с 32 элементами периодической системы и дана оценка их возможному аналитическому применению.

Саратовский госуниверситет им Н.Г.Чернышевского

**М.Д.Дуупов, М.А.Исраилов, Д.Н.Пачаджанов**

**АЗОПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛА-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ  
РЕАГЕНТЫ**

Приводится краткий обзор азосоединений 1,2,4-триазола. Описано около 20 азосоединений 1,2,4-триазола полученных на основе 8-амино-1,2,4-триазол-5-карбоновой кислоты и различных азосоставляющих ( хромотроповая кислота, аз-кислота, м-аминофенол, м-диэтиламинофенол, резорцин, оксихинолин, различные марки азотолов и др. ). Изучены реакции большинства из полученных азосоединений с ионами металлов ( кобальт, медь, никель, серебро, ванадий и др. ).

Приведены условия образования и основные спектрофотометрические характеристики комплексов азосоединений и дана сравнительная характеристика их в качестве фотометрических реагентов. На основе наиболее чувствительного и избирательно действующего азосоединения КТАДАФ разработаны конкретные методики определения кобальта в пирите, глинистых породах и в почвах.

Институт химии АН ТаджССР, Душанбе

**М.Д.Дуупов, А.Х.Алиходжаев, Д.Н.Пачаджанов**

**ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ АМИНОНИТРОТРИАЗОЛА**

Сочетанием диазотированного 2-амино-5-нитротриазола с некоторыми азосоставляющими ( резорцин, резорциловая кислота, Р-соль, 2-нафтол, диэтиламинофенол, хромотроповая кислота и др. ) получено 10 новых азосоединений.

Изучены реакции полученных азосоединений с ионами ряда металлов ( медь, никель, палладий, ванадий и др. ).

Определены условия образования, молярные отношения компонен-

тов, молярные коэффициенты поглощения комплексов, избирательность реакции и т.д.

Показано преимущество нитротиазолитовых азосоединений по сравнению с тиазолитовыми по чувствительности и избирательности реакции.

Институт химии АН ТаджССР, Душанбе

А.Г.Гусейнов, Д.Г.Гамбаров

### СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОАЗСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПИРОГАЛЛОЛА И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Синтезированы моноазосоединения на основе различных ароматических аминов и пирогаллола. Синтез реагентов осуществлялся по известным реакциям азосочетания. Продукты реакции являются кристаллическими веществами темно-коричневого цвета. Строение реагентов было доказано элементарным анализом и ИК-спектроскопией. Изучены также другие свойства реагентов ( $t_{пл}$ , растворимость и т.п.).

Спектрофотометрическим методом изучены реакции комплексообразования с молибденом, вольфрамом, оловом, алюминием, индием, галлием, титаном. Были изучены следующие характеристики комплексов и реагентов: состояние реагентов в зависимости от pH среды; влияние pH растворов на выход комплексов. По спектрам поглощения найдены оптимальные условия ( $pH_{опт}$  и  $\lambda_{опт}$ ) комплексообразования. Вычислены основные спектрофотометрические характеристики ( $pH_{опт}$ ,  $\lambda_{макс}$ ,  $\Delta\lambda$ ,  $\epsilon_{MeR}$ ,  $\epsilon_{HR}$ ,  $\epsilon_{MeR} - \epsilon_{HR}$ ,  $\epsilon_{MeR}/\epsilon_{HR}$ ) комплексов.

Методами изомолярных серий, молярных отношений, Асмуса и Барбанеля определен состав комплексов.

Разработаны фотометрические методы определения указанных элементов в растворах их солей и в различных объектах.

Азербайджанский госуниверситет им.С.М.Кирова, Баку

В.Н.Подчайнова, И.И.Мелегина

### ФОРМАЗАНЫ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА МЕДЬ И СЕРЕБРО

Нами исследована группа асимметричных формазанов ряда бензимидазола, синтезированных на кафедре органической химии Уральского политехнического института. Указанные формазаны в водно-спиртовой среде образуют окрашенные в синефиолетовый цвет комплексные соединения с ионами меди (II) и серебра (I). Сняты спектры поглощения комплексов, определена область значений pH, в которой происходит процесс комплексообразования. Рассчитаны величины молярных коэффициентов поглощения, констант нестойкости комплексов и чувствительность реакций. Исходя из спектрофотометрических характеристик, обоснован выбор реагента на вышеуказанные элементы.

С целью повышения чувствительности и селективности реакций меди и серебра с выбранным формазаном (БМФ) — 1,5-дибензилбензимидазол-2(4)-3-метиформазаном — использована экстракция комплексов органическими растворителями. Наиболее полное извлечение достигается при использовании смеси хлороформ : этиловый спирт (5 : 1). Оптимальные условия экстракции медно- и серебро-формазановых комплексов найдены при помощи планирования эксперимента, используя метод Бокса-Уилсона.

Для экстракционных систем рассчитаны величины молярных коэффициентов поглощения и чувствительности реакций. Применяя экстракцию, удалось повысить чувствительность определения меди и серебра на порядок, т.е. открываемый минимум для меди составил 0,5 мкг в 10 мл экстракта, для серебра — 0,3 мкг в 5 мл экстракта.

Научно влияние посторонних ионов на определение меди и серебра. Установлено, что определению мешают только ионы никеля и цинка, которые можно замаскировать при помощи комплекса  $\text{N}$  и тартрата калия-натрия. Разработаны фотоколориметрические и экстракционно-фотометрические методы определения меди и серебра с ББФ, которые применены для анализа природных и промышленных сточных вод, медно-цинковых руд и некоторых стандартных образцов низкоуглеродистых сталей.

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова;  
Уральский НИИ медной промышленности, Свердловск

Е.Н.Должникова, Н.Н.Высокова, Г.С.Петрова

#### ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ

Синтезирован новый ряд органических реагентов на основе *о*-аминофенилфосфонозой кислоты и ее эфиров, *о*-аминофенилфенилфосфиновой, *о*-аминофенил-*О'*-толилфосфиновой, *о*-аминофенил-*о'*-анилилфосфиновой кислот и исследован для спектрофотометрического определения скандия.

Установлено, что чувствительную цветную реакцию дают азосоединения, полученные сочетанием диазосоединений *о*-аминофенилфосфонозой кислоты и ее моноэфиров с резорцином. Определение скандия проводится в более кислой среде ( $\text{pH} - 1,0$ ), чем с большинством известных реагентов, что важно для предотвращения гидролиза и образования полиядерных ионов скандия. Избирательность реакции по отношению к редкоземельным элементам, иттрию, лантану и некоторым другим сопутствующим элементам намного выше. Определению не мешают 1000-кратные количества щелочных, щелочноземельных элементов, 250-крат-

ные лантана, 125-кратные индия, редкоземельных элементов, таллия, фосфатов, 50-кратные меди, ниобия, никеля, 25-кратные алюминия, железа (III), вольфрама, марганца, урана, 5-кратные титана, гафния. Добавлением аскорбиновой кислоты можно устранить влияние до 10000-кратных количества железа (III).

При сопоставлении аналитических характеристик указанных реагентов ( $E_K$ ,  $E_D$ ,  $\Delta E = E_K - E_D$  при  $\lambda_{\text{опт}}$ ,  $\Delta \lambda$ ) выяснено, что для получения наиболее контрастной и чувствительной реакции необходимо наличие свободной фосфоновой группы ( $\Delta E = 10,6 \cdot 10^3$ ;  $\Delta \lambda = 30+35$  нм).

Замена одного протона эфирной группой приводит к уменьшению чувствительности и контрастности реакции ( $\Delta E = 6,6 \cdot 10^3$ ;  $\Delta \lambda = 15$  нм). При наличии двух эфирных групп реакция практически отсутствует ( $\Delta E = 0,38 \cdot 10^3$ ;  $\Delta \lambda = 0$  нм).

ВНИИ химических реактивов и особо чистых веществ, Москва

Т.В.Петрова, Т.Г.Джераян

#### ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ 2,7-БИСАЗОЗАМЕЩЕННЫХ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭЛЕМЕНТАМИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Многие 2,7-бисазозамещенные хромотроповой кислоты широко известны как ценные аналитические реагенты. Их реакции изучены в основном в водных средах.

Нами исследованы цветные реакции в водно-органических средах. Рассмотрим реакции щелочных, щелочноземельных (ЩЗ), редкоземельных (РЗ) и некоторых переходных элементов с реагентами серий "бензола С" (без заместителей в о-положении к азогруппам) и "антрахиновых" (с одной о-СООН-группой) в смесях ацетона, диоксида, этилового и пропилового спиртов с водой при содержании воды от 0,5 до 100 об.%.  
16

Изменение состава водно-органических смесей может приводить к изменению чувствительности как в сторону увеличения, так и уменьшения, а также к возникновению новых реакций, неизвестных для водных сред (щелочные и переходные элементы). В средах с малым содержанием воды (0,5-1,0 об.% в ацетоне) для всех рассмотренных элементов имеют место реакции, характерные только для этих сред. Спектры комплексов близки к спектрам реагентов в протонированном состоянии ( $\lambda_{max}$  при 610 и 670 нм,  $\epsilon = 20 - 40 \cdot 10^3$ ). При содержании воды  $> 2$  об.% возможны такие же цветные реакции как и в воде. Однако они наблюдаются не только для ЦЗЭ и РЗЭ, но также и для переходных элементов, и для каждого элемента соответствует своему определенному содержанию воды, что создает дополнительную возможность повышения избирательности определений. Наибольший интерес представляют цветные реакции Mn и Ni с реагентом, имеющим в качестве заместителей две  $p$ -COOH-группы, а также Zn с метаниловым С. Реакции Mn и Ni развиваются в 96-97%-ном ацетоне ( $\epsilon = 150 \cdot 10^3$ ,  $\Delta\lambda = 188$  нм) и Zn - в 92 %-ном пропаноле ( $\epsilon = 62 \cdot 10^3$ ,  $\Delta\lambda = 100$  нм)

Применение водно-органических сред перспективно для повышения избирательности определения ЦЗЭ. Это связано как с резким увеличением чувствительности цветных реакций ЦЗЭ, так и с усилением явления маскирования этих реакций маскирующими соединениями. Показана возможность определения Са в присутствии 400 кратных количеств Sr или 100-кратных Ba с применением метанилового С и сульфатов в 75 %-ном ацетоне, а также Sr в присутствии 5 - 10-кратных количеств Са с реагентом карбоксинитразо и оксалатами в 80 %-ном пропаноле.

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского  
АН СССР, Москва

Т.Г.Акимова, В.П.Дедкова

## НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

В связи с широким использованием органических реагентов в исследованиях практического и теоретического характера встала проблема их химической чистоты. До недавнего времени не уделяли достаточного внимания чистоте органических реагентов. Препараты, выпускаемые в нашей стране и ведущими зарубежными фирмами, представляли зачастую смесь различных соединений, что вызывало серьезные трудности у химиков-аналитиков при их использовании.

Для целей анализа и идентификации органических реагентов был использован метод электрофореза на бумаге и хроматографический метод. Исследования, проведенные с органическими реагентами различных классов: азосоединений на основе хромотроповой кислоты и гетероциклических компонентов, пиридилазосоединений, реагентов трифенилметанового ряда, позволили предложить эффективные методы анализа, включающие оценку качества исходных продуктов для синтеза органических реагентов, установление наличия изомеров, рекомендацию по условиям синтеза сложных органических реагентов, установление индивидуальности готового продукта и проведение его идентификации.

Особое внимание было уделено изучению условий синтеза и выяснению природы примесей, образующихся при синтезе арсеназо N. Электрофоретический анализ препаратов арсеназо N, синтезированных различными фирмами, а также некоторых других 2,7-бисазозамещенных хромотроповой кислоты показал, что при синтезе этих соединений может образоваться несколько индивидуальных химических веществ, которые хорошо разделяются и идентифицируются методом электрофореза. Кроме продуктов разложения и моноазореагентов, был установлен факт

образования двух примесных соединений, которые приводят к bathochromному сдвигу в спектре растворов комплексных соединений с максимумом при  $\lambda$  620-630 и 670-680 нм. Установлено, что индивидуальность арсеназо III достигается при соблюдении оптимальных условий синтеза: pH реакции азосочетания, природы и количества элемента активатора, способа выделения реагента.

Выяснена природа примесей бисазосоединений, образующихся при синтезе арсеназо III. Доказано образование изомеров арсеназо, содержащих вторую диазосоставляющую в положении 4 или 6 в азотропной кислоте. Присутствие изомеров в препаратах арсеназо приводит к снижению их реакционной способности и изменению оптической характеристики комплексных соединений.

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского  
АН СССР, Москва

О.К.Привачек, И.М.Губало и И.А.Немодрум

### АЗСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ N - ОКСИ-8-ОКСИХИНОЛИНА И ЕГО АНАЛОГОВ - НОВЫЙ КЛАСС ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Реагенты, содержащие в качестве функционально-аналитической группировки N-оксидную группу и в орто- или гери-положении к ней оксигруппу  $\begin{matrix} \text{N} \rightarrow \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , в литературе до настоящего времени пока не описаны. Поскольку каждая функционально-аналитическая группировка (ФАГ) имеет свои особенности и является специфической, как правило, только к определенным элементам, то представляло интерес изучить реагенты, содержащие указанную ФАГ.

Реагенты с такой ФАГ нами синтезированы путем азосочетания N-окиси 8-оксихинолина и его производных с различными диазобезидами, в том числе с бензолдиазонием, толуолдиазонием, p-нитробен-

азодиазолием, 2-окси-3,5-динитробензолдiazолием,  $\alpha$ -нафтилдiazолием,  $\mu$ -сульфобензолдiazолием, о-карбоксифенолдiazолием, 3,5-дисульфобензолдiazолием и др.

Указанные соединения не могут быть получены непосредственно N-окисдированием соответствующих азосоединений, так как атом кислорода к их молекуле присоединяется к азогруппе с образованием азоокиссоединений, для которых максимум светопоглощения сильно сдвигается в коротковолновую область и интенсивность окраски при этом существенно снижается. В связи с этим такие азокиссоединения практически не находят применения в качестве реагентов для фотометрического определения элементов.

Азосоединения на основе N-оксида 8-оксихинолина и его производных, в отличие от изомерных им азокиссоединений, характеризуются глубокой окраской и высокой ее интенсивностью.

Среди этой группы органических реагентов найдены такие, которые дают высокочувствительные и контрастные цветные реакции с рядом ионов металлов, в том числе с медью, никелем, кобальтом, серебром, палладием.

Особенно перспективным оказался реагент, полученный азосочетанием N-оксида 8-оксихинолина с диазотированной пикраминовой кислотой. Он дает высокочувствительную и весьма избирательную цветную реакцию с медью при pH 6-7.

Цветная реакция этого реагента с медью (II) становится специфической при использовании экстракции образовавшегося комплекса хлороформом, который хорошо экстрагируется, в то время как комплексы других элементов с этим реагентом не экстрагируются. Палладий дает реакцию с этим реагентом только в растворах с pH 0,5-3, в отличие от  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Ag^+$ , дающих реакции в нейтральной и щелочной средах.

С применением этого реагента разработаны высокочувствительные и избирательные фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения малых концентраций меди и палладия в различных промышленных материалах.

Московский госуниверситет им. М. В. Ломоносова

П. М. Дедков, Т. Ф. Рыбина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДЕНА (VI)  
с  $o,o'$ -ДИОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Изучено взаимодействие молибдена (VI) с  $28\ o,o'$ -диоксиазо-производными Р-соли и эpsilon-кислоты, содержащими различные по природе и положению заместители в бензольном кольце.

Методами изомолярных серий и молярных отношений установлен состав комплексных соединений, отвечающий молярному отношению  $[Mo] : [HR] = 1:1$ .

Исследование зависимости светопоглощения комплексных соединений от pH среды показало, что в результате реакции молибдена с исследованными  $o,o'$ -диоксиазосоединениями вытесняется один протон. Найденные значения  $pK$  ионизации свободной оксигруппы комплексных соединения близки значениям  $pK$  ионизации фенольной оксигруппы самих реагентов. Этот факт дает возможность предположить, что при комплексообразовании протон вытесняется из нафтольной оксигруппы реагента.

Изменение характера спектров поглощения комплексных соединений в зависимости от природы органических растворителей свидетельствует о том, что комплексные соединения молибдена с  $o,o'$ -диоксиазосоединениями являются таутомерными системами.

Константы равновесия реакций и константы устойчивости комп-

лексных соединений определяли спектрофотометрическим методом исходя из степени закомплексованности молибдена в зависимости от кислотности среды.

Приведены корреляционные уравнения  $\lg K_c = \lg K_c^0 + \rho\sigma$ , определяющие зависимость между константами равновесия реакций, константами ионизации свободной оксигруппы комплексных соединений и  $\sigma$  константами Хаммета.

Полученные корреляционные уравнения приведены ниже:

$$K_{равн} = 5,82 - 2,46\sigma \quad (\text{серия Р})$$

$$K_{равн} = 4,20 - 0,78\sigma \quad (\text{серия эпсилон})$$

$$K_{мон}^{MoP} = -8,40 + 2,05\sigma \quad (\text{серия эпсилон})$$

$$K_{мон}^{MoP} = -8,00 + 1,84\sigma \quad (\text{серия Р}).$$

Сравнение полученных корреляционных уравнений (в частности, величин коэффициента  $\rho$ ) для исследуемых реагентов позволяет сделать вывод, что реакционная способность о,о'-диоксиазосоединений зависит не только от положения и природы заместителей в бензольном кольце, а также от структуры нефтяной составляющей.

ЦНИИ черной металлургии им.И.Н.Бердьева, Москва

Ч.Ибрагимов, Ш.Т.Талипов, Л.В.Чапрасова,  
Р.Х.Джиялбаева, С.Т.Темходиев

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ РЯДА АЗОСОЕДИНЕНИЙ И ИХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ИО ДКАО ХИККЕЛЯ

Проведено исследование электронного строения ряда азосоединений / 4-(2-N-метиланбазин- $\alpha'$ -азо-резорцин) (МААР), 2-(2-N'-метиланбазин- $\alpha'$ -азо)-диэтил-N-аминофенол (МААН-П), 4-(2-N-метиланбазин- $\alpha'$ -азо)-гваякол (МААГ), 6-(2-оксифенилазо)-4-пиклогексизрезорцин (ФАЦГР) и др./ в средах с различной

кислотностью спектрофотометрическим методом к методу МО ДЖАО Хиккеля с использованием индуктивной модели органических реагентов [1]. Расчеты производили по программам ГЕОХИ на ЭВМ БЭСМ-ЭМ ВЦ АН СССР. Значения кулоновских и резонансных интегралов для гетероатомов взяты из работ [2-5].

Для большинства изученных реагентов неионизированное состояние хорошо описывается таутомерным равновесием между азонидной и хинонгидразонной формами. С изменением природы заместителя ( замена гидроксильной группы в молекуле МААР на диэтиламиногруппу / МААФ-П/ ) наблюдается bathochromный сдвиг основной полосы поглощения от 384 до 440 нм, что связано с большим влиянием диэтиламиногруппы на сопряженную систему и вытекает из рассмотрения молекулярных диаграмм азонидных форм реагентов. Изменение положения электронодонорного заместителя ( МААР и МААГ ) не вызывает заметного сдвига основной полосы поглощения спектра МААР, но уменьшает число таутомерных равновесных форм.

Расчет электронного строения азосоединений на основе N-метиланабазила по методу МОХ показывает, что при переходе от нейтральных к диссоциированным состояниям наблюдается увеличение концентрации хинонгидразонных таутомерных форм реагентов. Установлена последовательность диссоциации реагентов МААР и АЦГР по OH-группам. При диссоциации окологрупп как и при протонизации реагентов, наблюдается структурное обличье азонидных и хинонгидразонных форм.

Методами МОХ и спектрофотометрически изучены комплексы индия с реагентами МААР, МААФ-П, МАН-1 и цинкonia - с МААР. Показано, что в рассматриваемых случаях реакционноспособными являются преимущественно хинонгидразонные формы реагента. В электронном строении комплексов наблюдаются изменения в сторону хинондоподобных

структур, что следует из сопоставления их молекулярных диаграмм с молекулярными диаграммами для соответствующих форм реагентов в некомплексированном состоянии.

Исследованиями азосоединения применяются в качестве высокочувствительных реагентов для фотометрического определения индия, галлия, циркония, гафния, меди, кобальта, цинка и др. элементов, а также комплексометрических индикаторов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Грбюв Л.А., Саввин С.Б., Кузин Э.Л. - Тр. Комиссии по аналит. химии, 1969, 17, 36.
2. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо Ш. М., Атомиздат, 1971.
3. *Rasch G. - Z. Chem. 1962, 2, 347.*
4. Польшман Б., Польшман А. Квантовая биохимия. М., "Мир", 1965.
5. Фричельштейн А.И. - Оптика и спектроскопия, 1966, №3, 408.

Ташкентский госуниверситет им.В.И.Ленина

В.П.Ливонисцев, Е.А.Селознева, В.А.Истомина,  
В.Д.Зубарева, М.А.Давтян

#### АНТИПИРИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ВОЛЬФРАМ И МЫШЬЯК

Красители бис-(2-диметиламинофенил)-антипирилкарбонил ("хромпирозол"), бис-(4-диэтиламинофенил)-антипирилкарбинол ("хромэтипирозол"). 4-диметиламинофенил-4<sup>1</sup>-метилбензиламинофенил-антипирилкарбинол ("хромпирозол 1") и бис-(4-метилбензиламинофенил)-антипирилкарбинол ("хромпирозол-2") в кислых средах образуют с комплексными ионами вольфрама и мышьяка соединения резко отличающиеся по окраске от растворов самих красителей, что

позволяет использовать эти реакции для фотометрического определения указанных элементов.

Изучение зависимости чувствительности реакций от кислотности среды позволило установить определенную связь последней с кислотно-основными свойствами красителей. Найденно, что по мере ослабления основных свойств реагентов оптимальная кислотность, при которой следует проводить фотометрирование, сдвигается в более кислую область. Установлено, что чувствительность антилриновых красителей, в отличие от большинства других фотометрических реагентов, взаимодействующих с неорганическими ионами по механизму образования внутрикомплексных соединений, связана с эффектом утяжеления и с наличием в них тех или других гидрофобных группировок.

На основе проведенных исследований разработаны методы фотометрического определения вольфрама и мышьяка, позволяющие определять эти элементы в сложных по составу объектах.

Методы обладают высокой чувствительностью, о чем говорят высокие величины молярных коэффициентов поглощения комплексов ( для вольфрама  $68 \cdot 10^3$ , для мышьяка -  $66 \cdot 10^3$  ) и хорошей воспроизводимостью, обусловленной высокой стойкостью образующихся соединений.

Резкое изменение окраски в процессе осеобразования ( из малиновой в синюю с последующим образованием синего осадка ) позволило использовать хромпирозол и хромпирозол-1 для титриметрического определения вольфрама и мышьяка. Высокая интенсивность окраски растворов и возможность применения сильно разбавленных растворов реагентов ( порядка  $0,001 \text{ M}$  ) дает возможность определять малые количества мышьяка ( 10 - 150 мкг ) и вольфрама ( 40 - 800 мкг )

с вполне удовлетворительной точностью. Методы не требуют применения каких-либо индикаторов и просты в выполнении.

В докладе приводятся данные о составе образующихся комплексов и свойствах, а также примеры титриметрических определений мышьяка и вольфрама в различных материалах.

Пермский госуниверситет им.А.М.Горького

В.М.Данионок В.Н.Азилина, А.В.Иващенко  
Л.И.Никольская

**5-ЭТИЛ-6-МЕТИЛ-2-(4-ЭТИЛ-8,5-ДИ-Н-ПРОПИЛ-1-ПИРАЗОЛИЛ)-  
-3Н-4-ПИРИМИДИНОН - НОВЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ  
ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Радиохимическим методом изучена зависимость экстракции железа (Ш), кобальта (П), никеля (П), меди (П), цинка (П) (концентрация  $1 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-8}$  )М из солянокислых, азотнокислых и сернокислых сред (  $1 \cdot 10^{-2}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  )М растворами 5-этил-6-метил-2-(4-этил-8,5-ди-н-пропил-1-пирозолил )-3Н-4-пиримидинона (I) от концентрации кислоты, реагента и природы разбавителя.

Выявлено, что медь (П) экстрагируется из солянокислых, сернокислых и азотнокислых растворов при pH 3 на 99,8 %.

Показана возможность экстракционного отделения (  $1 \cdot 10^{-2}$  -  $1 \cdot 10^{-8}$  )М растворов хлоридов меди ( П ) от (  $5 \cdot 10^{-2}$  -  $5 \cdot 10^{-6}$  )М растворов хлорида кобальта (П), никеля (П), цинка (П), железа (Ш) при извлечении ее при pH 8 хлороформным 0,1М реагентом. Рассчитаны интегральные факторы  $\Gamma$  деления (  $S_{Cu}/M$  ) равные соответственно: (  $8,22 \pm 0,43$  )  $\cdot 10^4$ ; (  $1,01 \pm 0,15$  )  $\cdot 10^6$ ; (  $4,05 \pm 0,32$  )  $\cdot 10^5$ ; (  $1,21 \pm 0,12$  )  $\cdot 10^6$ .

При экстракции (  $1 \cdot 10^{-2}$  -  $1 \cdot 10^{-8}$  )М растворов меди (П) из сернокислых и азотнокислых растворов при pH 3, содержащих (  $5 \cdot 10^{-2}$  -

-  $1 \cdot 10^{-6}$  )М железа (Ш), кобальта (П), цинка (П) 0,1М реагентом в хлороформе  $S_{Cu/M}$  равны соответственно:  $(1,74 \pm 0,28) \cdot 10^6$ ;  $(8,21 \pm 0,40) \cdot 10^6$ ;  $(7,91 \pm 0,42) \cdot 10^4$ ;  $(2,95 \pm 0,21) \cdot 10^6$ ;  $(8,21 \pm 0,82) \cdot 10^4$ ;  $(2,75 \pm 0,22) \cdot 10^4$ .

Установлена возможность отделения никеля ( П ) от железа (Ш) и кобальта (П) при экстракции из сернокислых растворов при pH 2 хлороформным 0,1М реагентом, при этом  $S_{Ni/Co} = (2,04 \pm 0,25) \cdot 10^8$ ;  $S_{Ni/Fe} = (2,48 \pm 0,27) \cdot 10^4$ , концентрация никеля (П), кобальта (П) и железа (Ш) изменялась в пределах  $(1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-6})$ М.

Методом сдвига равновесия выяснено, что соотношение металл-реагент в экстрагируемом комплексе меди равно 1 : 1. Медь ( П ) экстрагируется из органической фазы растворами ( 1,1-10 )М соляной кислоты, ( 0,1 - 6 )М серной кислоты и 0,1М азотной кислоты на 99,5 %.

ВНИИ химических реактивов и особо чистых веществ, Москва

Е.И.Полужкова, Г.Г.Шитарева

#### СУЛЬФОАФТОЛАЗОРЕЗОРЦИН КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Спектрофотометрически изучено взаимодействие вольфрама с сульфоафтолазорезорцином (СНАР). Установлены оптимальные условия образования комплекса в водном растворе. Соотношение компонентов  $[W] : [СНАР] = 1 : 2$ . Молярный коэффициент погашения комплекса равен  $9,0 \cdot 10^3$ . Комплекс экстрагируется высшими спиртами и их смесями с хлороформом. Найдены оптимальные условия образования экстрагируемого комплекса. Вычислены молярный коэффициент погашения  $(1,7 \cdot 10^4)$  и константа образования комплекса  $(2,7 \cdot 10^{28})$ . Закон Бера соблюдается в интервале 0,02-13 мкг W/мл.

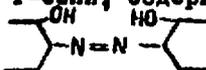
Определена степень образования комплекса в зависимости от рН водного раствора и показано, что комплексообразующим ионом в данной системе служит  $WO_2^{2+}$ .

Разработана методика экотракционно-фотометрического определения вольфрама в препаратах ванадия.

Лаборатория Института общей и неорганической химии АН УССР  
Одесса

С.В.Ем.Лсон, В.Т.Цветкова, Д.М.Дедков

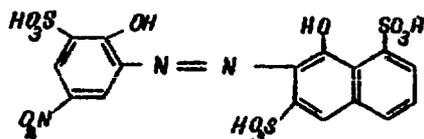
ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОПРОИЗВОДНЫХ Р-СОЛИ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ  
ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

Монопроизводные Р-соли, содержащие в своем составе о,о -ди-  
оксиазогруппировку,  как и бисазопроизводные

хромотроповой кислоты дают весьма характерные контрастные реакции на ниобий. Эти реагенты (кислотный хромофиолетовый К, магнезон, пикрамин-эпсилон, пикрамин-Р) кроме о,о -диоксиазогруппировки содержат электронакцепторные группы  $-NO_2^-$ ,  $-SO_3H^-$ ,  $Cl^-$ , играющие важную роль для получения комплексов с металло-ионами в окислительных средах. Однако механизм реакции и спектрофотометрические характеристики комплексов ниобия с этими соединениями зависят не только от функционально-аналитических группировок и тех или иных заместителей (ауксохромов), но и от характера азосоставляющих. В отличие от бисазопроизводных хромотроповой кислоты у монопроизводных Р-соли, второй составляющей является не арильный, а более объемный нафтильный радикал с непланиарным расположением молекулы, что приводит к значительному меньшему bathochromic effectу и снижению чувствительности реакции при комплексообразовании.

зовании. Но монопроизводные имеют и преимущества: окраска раствора реагента меньше зависит от кислотности; на кривых  $\mathcal{D}$  - pH наблюдается более широкое плато; для этих реагентов характерна большая избирательность, так как моноазокислители менее чувствительны не только к ниобию, но и ко многим элементам. Поэтому целесообразно использовать монопроизводные Р-соли в качестве реагентов для дифференциально-спектрофотометрических методов определения больших количеств ниобия в сплавах, интерметаллидах, феррониибии и др. материалах. Такие методы уже разработаны с помощью пикрамина Р. Интерес представляет дальнейшее исследование реагентов этого класса.

В настоящее время выпускается реактивной промышленностью новый реагент этого класса 2-(2-окси-5-нитро-3-сульфобензол-азо)-1-нафтол-3,8-дисульфокислота или сульфонитразо, еще не исследованный в качестве реагента на ниобий. При [и HCl в присутствии



тарtrat- и сульфат-ионов ( по 20 мг в объеме 50 мл ) образуется с ниобием окрашенный комплекс с соотношением  $[Nb]: [R] = 1:1$ . Молярный коэффициент светопогашения  $2 \cdot 10^4$ . Определению Nb не мешают Al, Sn, Ni, Co, U, Fe, Ti, Zr, V, Ta. Мешают Ge и Mn. Максимум поглощения в 3н HCl при  $\lambda = 540$  нм. В этой области значительно поглощает реагент. Определение проводят при  $\lambda = 560$ , соответствующей максимуму дифференциальной кривой. Окрашенный комплекс подчиняется закону Бера при концентрации 5-100 мкг/50 мл ( 0,1 - 2 мкг/мл ). Раствор сравнения - 500 мкг ниобия. Зависимость  $\mathcal{D}_{отн}$  - C сохраняет прямолинейный характер в интервале 0,5 - 1,2 мг/100 мл.

Разработан дифференциально-спектрофотометрический метод определения ниобия в сплавах и интерметаллидах с титаном, танталом, цирконием и др. элементами с содержанием 10 - 80 % ниобия. Коэффициент вариации 0,3 отн.% при содержании ~50 % ниобия.

В оптимальных условиях тантал не дает окрашенного комплекса и в этом преимущество реагента по сравнению с его аналогами.

Москва

С.А.Амиченко, А.Н.Волкова, В.Я.Демченко

#### АЗОМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Синтезировано 10 новых азометиновых красителей на основе 4-аминоантипиррина и изучены их аналитические свойства. Модифицирование молекул реактива проводилось изменением альдегидной части молекулы.

Изучены спектрофотометрические и флуоресцентные характеристики реактивов в органических растворителях и в водно-этанольных смесях. Изменения в спектрах поглощения и флуоресценции связанные с природой, числом и положением вводимых в альдегидную часть заместителей.

Рассмотрено влияние водородных мостов на гидролитическое разложение 2-метил-5-метоксибензальдегид-4-аминопириина (МОАН) в водно-этанольных растворах и рассчитаны квантовые выходы флуоресценции в различных растворителях.

Найдены оптимальные условия комплексообразования галлия с

МОАН и проведено систематическое исследование влияния ряда факторов на флуоресценцию комплекса.

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев

А.Т.Пилипенко, Е.А.Пархоменко

### ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА

В последнее время в аналитической химии нашла широкое применение азопроизводные тиазола. К недостаткам этих реагентов можно отнести их невысокую избирательность. С целью улучшения аналитических свойств реагентов этого типа нами синтезирована 4-адамантил-2-(2'-оксиафтализазо-1')-тиазол и проведено сравнительное изучение химико-аналитических свойств этого реагента и 4-метил-2-(2'-оксиафтализазо-1')-тиазола.

Изучена зависимость растворимости реагентов от кислотности среды и содержания этанола. На основании этих данных, а также данных спектрофотометрических измерений рассчитаны константы протонизации и кислотной диссоциации реагентов. Показано, что введение адамантильного радикала в тиазольное ядро существенно не влияет на кислотные свойства, но сильно ослабляет основные свойства реагентов. Изучение качественных реакций катионов металлов с обоими реагентами показало, что они отличаются по способности к комплексообразованию. 4-метил-2-(2'-оксиафтализазо-1')-тиазол взаимодействует с 3I катионом, а 4-адамантил-2-(2'-оксиафтализазо-1')-тиазол лишь с 12 катионами.

Изучено взаимодействие исследуемых реагентов с галлием, индием, таллием, цинком, кадмием, ртутью, железом, кобальтом, нике-

лем, медью, марганцем и свинцом. Соотношение реагирующих компонентов определяли методом изомольных серий и методом сдвига равновесий. По опектрофотометрическим данным рассчитаны молярные коэффициенты светопогашения и константы устойчивости образующихся комплексов. Методами переноса ионов и катионного обмена был установлен заряд комплексов в водно-этанольной среде.

Сравнение полученных результатов позволяет сделать вывод, что введение адамантового радикала в тиовольное ядро позволило получить новый селективный аналитический реагент.

Разработаны методы определения галлия в металлическом алмазине и его солях и метод определения цинка в металлическом галлии и его солях.

Киевский госуниверситет им.Т.Г.Шевченко

С.А.Воздвиженская, Ф.П.Горбенко

#### ИССЛЕДОВАНИЯ НОВОГО РЕАГЕНТА - ХЕЛАНТА БТ С ВЫСОКОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ЕМКОСТЬЮ

БТ (5-амино-2-оксифенил-4-(-5 хлор-2-оксифенилозо)-2Н-бензотриазол) является селективным реагентом на щелочноземельные металлы и магний. Нами изучено распределение, константы ионизации, растворимость и другие свойства реагента. Сравнительно хорошая растворимость реагента БТ в трибутилфосфате ( $2 \cdot 10^{-2}M$ , что в 200 раз больше по сравнению с ранее нами изученными реагентами ААБН и ААМН), а также высокая экстракционная емкость позволяет проводить избирательную экстракцию макроколичеств щелочноземельных металлов и магния. Оптимальная экстракция достигается раствором реагента БТ в смеси с циклогексана с трибутилфосфатом (1 : 1). Этот раствор назван нами экстрагент-БТ-1.

Изучена экстракция щелочноземельных металлов и магния в зависимости от pH водного раствора. Экстракция кальция, магния и стронция протекает при pH 10,5; 11,9; 11,5 соответственно, что значительно ниже pH экстракции с другими ранее нами изученными реагентами ААБН и ААФМП.

Исследовано влияние других катионов и анионов на экстракцию щелочноземельных металлов. Для устранения мешающего влияния некоторых катионов применено маскирование.

Изучение свойств реагента БТ и его использование для экстракции явилось основой для разработки целого ряда методик определения макроколичеств щелочноземельных металлов и магния в различных материалах.

ВНИИРеактивэлектрон, Донецк

И.И.Серебряникова, В.Н.Подчайнова

#### АСИММЕТРИЧНЫЕ ФОРМАЗАНЫ РЯДА БЕНЗИМИДАЗОЛА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА

Нами изучены четыре вновь синтезированных асимметричных формазана ряда бензимидазола с целью использования наилучшего из них для фотометрического определения микрограммовых количеств цинка и свинца. Установлены оптимальные условия pH образования формазанатов металлов, изучен состав и оценена прочность полученных соединений. Объективная оценка экстрагируемости исследуемых соединений проведена на основе коэффициентов и констант распределения.

Установлен состав экстрагирующихся соединений. С целью более полной характеристики формазанатов цинка и свинца, правильного написания уравнений их образования определяли знак заряда комплек-

онных частиц методом электрофореза. Рассмотрена экстракция хлороформным раствором фôrмазана ряда ионов наиболее часто сопутствующих цинку и свинцу в промышленных и природных объектах.

Достаточная избирательность реагента, высокая чувствительность метода, широкий интервал рН и большая скорость образования комплексов позволяет рекомендовать фôrмазаны для экстракционно-фотометрического определения цинка и свинца.

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова, Свердловск

Ф.П.Горбенко, А.А.Надежда, В.И.Дехович

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ-ХЕЛАНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТОВ

Хелатирующие реагенты широко используются для экстракционного выделения и концентрирования микропримесей. Мы изучали возможность использования этих реагентов для экстракционного разделения макроколичеств металлов из их смеси. Постановка такой работы диктовалась необходимостью разработки методов разделения основных компонентов сложных систем, используемых в новой технике.

Показателем, характеризующим пригодность реагентов-хелантов для экстракции макроколичеств элементов, мы избрали экстракционную емкость. Причем различали максимальную, временную и оптимальную емкости. Предложена терминология и методы определения экстракционных емкостей растворов органических реагентов.

По экстракционной емкости реагенты хеланты можно разделить на следующие группы.

Реагенты, которые не позволяют экстрагировать макроколичества тех или иных элементов. Реагенты, позволяющие экстрагировать мак-

роколичества элементов в присутствии твердого реагента, ( в данном случае повышение экстракционной емкости экстрагента происходит лишь в том случае, если растворимость в.к.с. в органическом растворителе превышает растворимость реагента ). Наиболее эффективными оказались реагенты, позволяющие экстрагировать макроколичества элементов в отсутствие твердого реагента. К таким реагентам относятся ДЖНа, купферон, ТТА, ПАН, БФГА, растворы которых обладают высокой экстракционной емкостью и с успехом могут быть использованы для экстракционного выделения и разделения макроколичеств редкоземельных, тяжелых и редких элементов. К этой группе относится также новый реагент БТ, который обладает избирательными свойствами по отношению к ЦЗЭ и в то же время имеет высокую экстракционную емкость.

Исследована растворимость некоторых органических реагентов и в.к.с. некоторых металлов. Найдена зависимость между растворимостью хелатов и экстракционной емкостью соответствующих экстрагентов.

На основании результатов исследований предложены принципиальные схемы экстракционного разделения элементов, входящих в состав сложных систем, с использованием растворов органических реагентов, обладающих высокими экстракционными емкостями.

ВНИИРеактивэлектрон, Донецк

Н.Н.Басаргин, Г.Е.Лунина, В.А.Голосницкая,  
И.А.Занина, Ю.Г.Розовский, А.В.Кадомцева,  
О.Н.Морозова, В.А.Волченкова, Л.Исламова

#### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Исследования авторов на примере многих аналитических систем позволили установить функциональные зависимости между параметрами

отрешии ( $\sigma_A$ -электронная константа заместителя) или свойствами молекул реагента ( $\rho_{\text{дис}} \text{ ФАГ}$ ) и такими аналитическими параметрами как  $\text{pH}_{50}$  реакции комплексообразования,  $\rho_{\text{коуп}} \text{ комплексов}$ ,  $\delta_{\text{ин}}$  и др., которые составляют предмет обсуждения в методологическом аспекте.

Рассматриваются методические вопросы исследований в данном направлении, в частности: а) выбор объекта исследования; б) выбор параметров функциональной зависимости; в) методология установления корреляций; г) формы описания корреляций; д) прогнозирование аналитических параметров на основе корреляций (цели, возможности, ограничения, практика прогноза).

Упомянутые вопросы обсуждаются на нескольких классах реагентов, отличающихся общей структурой молекулы, отрешением функционально-аналитической группы, природой ее координирующих атомов, и на примере различных по электронным, химическим свойствам элементов.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, Москва

Э.Л.Кузин

### МЕХАНИЗМЫ ТАУТОМЕРИИ И ЦВЕТНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Существенным свойством наблюдаемых экспериментально таутомерных состояний органических реагентов и их изомерных комплексных соединений является то, что они принадлежат различным невырожденным состояниям одно и того же оператора полной энергии молекулы. Поэтому для таутомерного перехода из одной формы в другую требуется внешнее воздействие, а само превращение можно прибли-

женно представить в виде последовательности следующих процессов: акта поглощения молекулой теплового, видимого или ультрафиолетового излучения; перераспределения всех частиц молекулы; релаксации, вызванной неадиабатичностью, взаимодействием с тепловым полем окружения или светом.

Известно, что смещение таутомерного равновесия в сторону одной формы, дающей наиболее выразительный аналитический эффект, часто не удается осуществить химическим путем, например, изменением растворителя. Понимание физических причин таутомерного превращения позволяет "организовать" направленное воздействие на таутомерное равновесие физическими факторами. Если, например, таутомерный переход осуществляется только на свету, то, зная спектр исходного таутомера и облучая его частотами, соответствующими максимуму поглощения исходной формы, можно сместить равновесие в сторону формы, слабо поглощающей этот свет. Если таутомерное равновесие устанавливается уже в темноте, направление превращения можно регулировать нагреванием или ИК-излучением. Доклад иллюстрирован конкретными примерами.

Калининградский госуниверситет

И.М.Коренман, Г.М.Сергеев

#### АСПАРАГИНОВАЯ КИСЛОТА КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ

Реакционная способность аминокислот по отношению к катионам с близкими электростатическими характеристиками, в отличие от комплексонов, изменяется в широких пределах. Последнее обстоятельство может быть использовано для повышения избирательности комплексометрического метода анализа сложных систем.

Большинство двух- и трехзарядных ионов металлов, а также РЗЭ(III) и актиноиды ( Th, U ) образуют с аспарагиновой кислотой в нейтральных или щелочных средах соединения сравнительно невысокой прочности. С другой стороны, аспарагинаты некоторых элементов весьма устойчивы и доминируют в кислых растворах.

В докладе оцениваются возможности применения аспарагиновой кислоты как селективного титранта для прямого комплексометрического определения  $Be(II)$ ,  $Pd(II)$ ,  $Bi(III)$  и др. Предложен аспарагинатометрический метод, позволяющий определять микрограммовые количества тория с относительной ошибкой 1-3%. Чувствительность анализа по результатам визуального и фотометрического титрования составляет 25 и 5 мкг/мл Тл ( IV ) соответственно.

В качестве металлохромных индикаторов использовались сульфопфталины ( бромкрезоловый зеленый, бромфеноловый- и бромхлорфеноловый синий ).

На основании спектрофотометрических измерений установлен состав, устойчивость и молярные коэффициенты поглощения комплексов тория с указанными выше реактивами.

Обсужден наиболее вероятный механизм взаимодействия и найдены оптимальные условия титрования.

Изучено влияние посторонних ионов, сопутствующих торию в природных объектах и продуктах радиохимических производств. Показана высокая селективность анализа в присутствии больших количеств щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, РЗЭ, Y, Zr, U.

Можно полагать, что дальнейшее исследование аспарагинатометрического метода приведет к разработке новых селективных способов определения и некоторых других элементов.

Горьковский госуниверситет им.Н.И.Лобачевского

А.И.Черкесов, Э.А.Задумина, А.А.Черкесов,  
А.Н.Смирнов

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ  
МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ  
КИСЛОРОД, АЗОТ И ГАЛОИД В КАЧЕСТВЕ ДОНОРНЫХ АТОМОВ**

Вопросам кинетики реакций органических реагентов с ионами металлов в настоящее время уделяется незаслуженно мало внимания. Однако изучение кинетики реакций не только раскрывает их механизм и ведет к раскрытию элементарных актов взаимодействия, но и в определенной мере связывает происходящие при комплексобразовании процессы с термодинамическими параметрами.

Изучение кинетики комплексобразования циркония с о,о - диоксиазосоединениями в кислых средах показало, что в элементарном акте взаимодействия участвует одна частица; реакция протекает соответственно кинетическому уравнению первого порядка. Предполагается диссоциативный путь замещения лиганда во внутренней сфере аква-гидрооксокомплекса циркония с последующей его координацией по одной из гидроксильных групп реагента. Это приводит к вытеснению протона, образованию хиноидной структуры и замыканию цикла по второй гидроксильной группе реагента.

Реакционной группой в молекулах фталексонов является фенолокарбокатион; реакция комплексобразования некоторых из них с алюминием и галлием протекает по второму порядку. Предполагается ассоциативный путь замещения молекулы воды в аквакомплексах. Координация металла по гидроксилу реагента сопровождается вытеснением протона, возникновением хиноидной структуры красителя и последующим замыканием цикла по азоту метилениминодиацетатной группы.

Галогенозамещенные в орто-положении к гидроксильной группе фталексоны при комплексобразовании с металлами, склонными к

координации с галогенами, значительно уменьшают интенсивность окраски во времени; реакция протекает мономолекулярно. Предполагается процесс переконплексообразования и возникновение координационной связи ковалентно связанного галогена с металлом.

Возможность участия ковалентно связанного галогена в образовании координационной связи с ионами металлов подтверждается изучением взаимодействия галогеналкилов и галогенариллов с некоторыми металлами.

Саратовский педагогический институт

М.И.Громова, Е.М.Николаева, А.В.Немухин

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ХЕЛАНТОВ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА  
И УЧАСТИЯ ИХ В ОБРАЗОВАНИИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
РЭЭ**

Спектрофотометрическим методом исследованы кислотнo-основнe свойства полидентатных хелантов-производных 8-оксихинолина, содержащих в положении 2 различные заместители, способные принимать участие в комплексообразовании совместно с оксихинолиновой группировкой: 8-оксихинальдегид, 2-(8-окси-2-хинолинметиламино) фенол, 8-оксихинальдокси.

Для интерпретации длинноволновых полос в спектрах поглощения органических реагентов была рассмотрена электронная структура молекул в  $\pi$ -электронном приближении МО ЛКАО Хюккеля. Сравнение  $\pi$ -электронных зарядов на атомах кислорода и азота дает качественную картину их кислотнo-основных свойств, согласующуюся с экспериментальными значениями  $pK$  реагентов.

Научена возможность комплексообразования перечисленных реагентов с РЭЭ в системе  $CHCl_3 - H_2O$ . Ввиду очень малой раствори-

мости 8-оксихинальдазина в воде и в соответствии с этим большой величиной коэффициента распределения невозможно осуществить реакцию его взаимодействия с ионами металла в водной фазе и путем экстракции. Для соединений с двумя другими реагентами определена область существования комплексов, их состав и некоторые количественные характеристики.

Введение в изучаемую систему второго лиганда-куперона, позволяет в значительной степени повысить экстрагируемость образующихся разнолигандных комплексных соединений. Рассмотрен механизм комплексообразования.

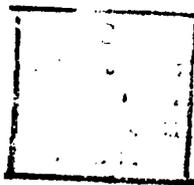
Были обнаружены определенные различия в значениях коэффициентов распределения элементов цериевой и иттриевой подгрупп с 2-(8-окси-2-хинолилиметиламином) фенолом как при образовании однолигандных, так и разнолигандных комплексных соединений. Это связано, возможно, с изменением устойчивости аква- и гидроксокомплексов в ряду РЗЭ.

Московский госуниверситет им.М.В.Ломоносова

М.М.Райхтат, С.Б.Саввин, Л.А.Грибов

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ  
ГРУППЫ АРСЕНАЗО И

Проблема прогнозирования свойств новых реагентов требует всестороннего изучения свойств известных реагентов и сопоставления физико-химических свойств реагентов с комплексом аналитичес-



ких свойств, обуславливающих аналитическую ценность реагента. В этом плане несомненный интерес представляет изучение конформационных свойств реагентов. Объектом изучения явилась большая группа реагентов - бисазозамещенных хромотроповой кислоты [1], широко применяющихся как в аналитической химии, так и в качестве удобной модели при изучении теории действия органических реагентов [2]. Известно свыше ста соединений данной группы, однако несмотря на их широкое практическое применение конформационные (и вообще геометрические) свойства этих соединений изучены слабо. Современные экспериментальные методы изучения строения молекул (такие как электронография, рентгеноструктурный анализ) мало применимы из-за сложностей практического порядка; применение квантовохимических методов также представляет определенные трудности. Это обусловило выбор метода атом-атомных потенциалов, основанного на законах классической физики и широко применяемого для конформационного изучения многих классов органических и элементорганических соединений [3].

На первом этапе изучения реагентов была выяснена конформационная роль отдельных заместителей. Показано, что наличие гидроксильных групп в положениях 1 и 8 нафталинового ядра приводят к резкой дифференциации всех возможных конформеров по энергиям и обеспечивают определенный конформационный отбор; в этом же направлении действуют сульфогруппы нафталинового ядра в случае ионизации пери-диоксигруппировки. Введение объемного заместителя в о-положение к азогруппе в бензольное ядро приводит к небольшому отклонению фрагмента молекулы от плоскости. Показано, что в конформационном отношении две половины молекулы независимы; это обстоятельство позволяет конформационные свойства реагентов рассматривать по их функционально-аналитическим группировкам. Для

большинства функционально-аналитических группировок наиболее стабильная конформация близка к плоской ( суммарный угол вылета бензольного ядра колеблется от 0 до  $90^\circ$  для разных групп ). В общем же, конформационная картина реагентов достаточно сложна.

Изучение конформационной статической картины ( многообразия равновесных конформаций ) не дает еще представления о динамических возможностях реагента - о возможности изменения конформации реагента при комплексообразовании. На этот вопрос ( по крайней мере, в первом приближении ) можно получить ответ из рассмотрения конформационных карт реагентов. Карты, полученные для ряда функционально-аналитических группировок, показывают значительную мягкость в основной по энергии конформации. Легкость крутильных колебаний бензольных ядер в реагентах может являться причиной снижения избирательности реагента, уширения электронных полос поглощения, безмолучательных переходов в молекуле реагента ( что ведет к отсутствию люминесценции при высоких температурах ).

#### Л и т е р а т у р а

1. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо Е. И., Атомиздат, 1971.
2. Саввин С.Б., Кузин Э.Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. М., "Наука", 1974.
3. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М., "Химия", 1975.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
АН СССР, Москва

**М.В.Ямпольский, Л.И.Гень, В.П.Дородных**

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ПОДХОДОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАНТОВЫХ  
РАСЧЕТОВ В РАЗВИТИИ ТЕОРИИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

Рассматривается, что нового дали квантовомеханические расчеты для развития теории применения органических реагентов в неорганическом анализе.

Отмечается установление механизма изменения функционально-аналитических группировок с изменением среды; раскрыта роль циклообразования в изменении окраски реагента и комплекса; выявлена сущность образования комплексов различного состава в различных условиях; дана количественная оценка таутомерному равновесию реагента и комплекса и показана возможность применения разложения спектров поглощения на индивидуальные компоненты для изучения форм соединений.

Квантовые расчеты наиболее широко применяются для установления электронных и энергетических характеристик структур множества одновременно образующихся форм реагентов и комплексов. Но как раз приписываемые образующимся формам структуры вызывают наибольшие возражения и часто справедливую критику.

Чтобы вскрыть причины неоднозначного, а потому и неудовлетворительного, установления структур, анализируются различия в подходах и интерпретации данных квантовомеханических расчетов, опубликованных в печати.

Так как неоднозначное установление структур для одних и тех же соединений породило представления, что причина этого кроется в самом приближении Хюккеля, приводится сравнительная оценка метода МОХ с другими, применяемыми в последнее время.

Предлагается, на наш взгляд, наиболее эффективный подход

к использованию расчетов, основанный на сочетании квантовомеханических расчетов с изучением равновесий в растворе.

Курский политехнический институт

Т.Г.Акимова, Р.Ф.Гурьева, Е.М.Сянова

ПРОЯВЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЗОН ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С  
НОВЫМИ РЕАГЕНТАМИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПОВЕДЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ  
ИХ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И  
ХРОМАТОГРАФИИ

С целью проявления и идентификации элементов платиновой группы и золота при электрофоретическом и хроматографическом исследовании их хлоридных комплексов и разделении в широком интервале концентраций различных кислот предлагается использовать в качестве реагентов-проявителей арсеназо III, сульфонитрофенол M для идентификации палладия, сульфохлорфенолазороданин для Pt, Pd, Ir, Rh, Au, Ag, а также для суммы платиновых элементов.

Показан ряд преимуществ новых реагентов-проявителей проявителей перед ранее известными реагентами - п-нитроазодиметиланилином и п-диметиламинобензилиденроданином. Новые реагенты-проявители проявляют зоны платиновых элементов в средах различных кислот, характеризуются высокой чувствительностью обнаружения элементов в зоне. С их применением можно обнаружить 0,01-0,05 мкг элемента в зоне. Чувствительность определения Ir повышена на 2 порядка по сравнению с определением его с п-нитроазодиметиланилином. Окраски зон платиновых элементов устойчивы во времени.

Лучшим реагентом для проявления суммы платиновых элементов оказался сульфохлорфенолазороданин, который был использован для проявления при разделении пар и триад платиновых металлов мето-

дом электрофореза и хроматограмм. Методом электрофореза на бумаге в среде 2M HCl, содержащей 30 % ацетона, проведено разделение и последующая идентификация Pd - Pt, Pd - Ir, Pd - Rh, Pd - Au, Pd - Pt - Au, Pd - Pt - Rh, Pt - Au, Pt - Rh со значительной разницей в значениях электрофоретических подвижностей ( $d$ ). Методом восходящей хроматографии в среде ацетон: H<sub>2</sub>O: конц. HCl в соотношении 70 : 20 : 10 в присутствии 1 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> достигнуто разделение Ir - Rh, Ir - Pt - Pd, Ir - Rh - Au со значительной разницей в значениях R<sub>f</sub>.

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского  
АН СССР, Москва

Г.М.Белолипова, Р.К.Чернова, Л.М.Кудряцева,  
К.И.Гурьев

#### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ И ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЙ АЗОСОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ III ГРУППЫ

Установлено существование в растворах O,O -оксиазосоединений - производных фенола, а также  $\alpha$  - и  $\beta$  -нафтолов, таутомерного равновесия между азонной и хинонгидразонной формами. Методами МО ЯКАО в приближении Хюккеля и ППП рассчитана электронная структура таутомерных форм.

Изучен механизм образования флуоресцирующих комплексов элементов III группы с указанными азосоединениями. Установлено, что координация иона металла по O,O -диоксигруппировке возможна лишь для Al<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>. В комплексообразовании участвует азонная и хинонгидразонная формы реагентов. Доказано образование двух флуоресцирующих комплексов с молярным соотношением компонентов Me:R = 2:1 и 1:1 в случае алюминия и одного продукта реакции в случае

галлия. Установлено число протонов, вытесняемых при реакции. Методом МО ДКАО Хиккеля и по ППП интерпретированы спектры поглощения и люминесценции комплексов алюминия и галлия и выполнен расчет синглетного и триплетного состояний.

Механизм взаимодействия усложняется в случае азопроизводных хромотроповой кислоты. Наличие перидиоксигруппировки приводит к конкурирующему эффекту, в результате чего вначале образуется нестабильная члчатая структура по перидиоксигруппировке, затем по О,О-группировке, что сопровождается появлением флуоресценции.

Все элементы III группы образуют окрашенные продукты взаимодействия с реагентами в слабощелочных средах. Установлены молярные соотношения компонентов и рассчитаны вероятные структуры комплексов. Изученные реакции применены для флуориметрического определения алюминия и галлия при совместном присутствии.

Изучены цветные реакции ионов металлов с азосоединениями в присутствии азотсодержащих лигандов. Для некоторых  $\alpha$ -элементов установлен факт образования смешаннолигандных комплексов и оценены перспективы их применения в анализе.

Саратовский госуниверситет им.Н.Г.Чернышевского

К.Н.Багдасаров, Г.Г.Щемелева, Н.Е.Шелепин,  
О.К.Рубцова, С.В.Малыгина, Б.Б.Пайдак, Н.А.Воложини

#### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЕТЕРИЛФОРМАЗАНОВ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

3-(1,3,3-триметилиндолиний)-1,5-диарилформазаны синтезированы взаимодействием перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндолина в

пиридине с солями диазония, полученными обычным путем. Вещества получены достаточно чистыми, одна перекристаллизация из нитрометана дает продукт аналитической чистоты.

Исследованы гетерилформазины (ГТФ), имеющие  $OSi_3$ -группу в орто- и пара-положении к азогидразонной группировке. Данные ГТФ характеризуются ярко выраженным максимумом поглощения в видимой области спектра.

Изучены концентрационные зависимости электронных спектров поглощения реагентов в растворителях разных классов. Уменьшение концентрации реагентов приводит к гипсохромному смещению полосы поглощения. Кривые поглощения пересекаются в изобестической точке. Сопоставление спектров, полученных для разбавленных растворов, со спектрами ГТФ в делочной среде показало их идентичность. На основании этого сделан вывод, что именно диссоциация иминоводорода вызывает смещение максимума поглощения по сравнению с недиссоциированной формой в коротковолновую область спектра.

Рассчитаны константы кислотной диссоциации иминогруппы в различных растворителях. Установлено наличие корреляции между  $pK_{дис}$  и диэлектрической проницаемостью растворителей.

Изучены спектры поглощения бензольных экстрактов ГТФ в зависимости от их концентрации и кислотности водной фазы.

Исследованы аналитические возможности ГТФ. Установлено, что сурьма(У), золото(И), таллий(Ш) в солянокислых средах образуют с изученными ГТФ трехкомпонентные соединения, экстрагируемые бензолом. Определены оптимальные условия их образования и экстракции. Реакции взаимодействия сурьмы(У), золота(И) и таллия(Ш) с ГТФ отличаются достаточно высокой чувствительностью и избирательностью действия.

Сопоставление спектров поглощения реагентов и трехкомпонентных соединений позволило заключить, что в реакциях их образования принимают участие недиссоциированные формы катионов гетероформазанов.

Ростовский-на-Дону госуниверситет;  
НИИ физической и органической химии

Р.М.Драницкая, В.П.Коржева, Ф.А.Молдавская,  
Л.В.Голованова

#### НОВЫЕ ФОРМЫ ПОЛИОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЙ - РЕАГЕНТЫ НА ИОНЫ МЕТАЛЛОВ

Синтезирован ряд новых органических реактивов на основе полифенолов, содержащих ортодифенольную группировку и нефтиламиносульфокислот с различным взаимным расположением амино- и сульфогрупп. Исследованы свойства синтезированных реактивов и их взаимодействие с ионами металлов. В выбранных оптимальных условиях образуются интенсивно окрашенные прочные комплексные соединения с цирконием, графнием, оловом(IV), галлием, индием.

Наиболее избирательным и достаточно чувствительным реактивом из синтезированных является 3,4-диоксибензол- < I азo I' > нафталин-4 -сульфокислота. Идентификация реактива проводилась анализом на азот и по ИК-спектрам. Рассчитана первая константа кислотной диссоциации реактива. Количественно охарактеризовано комплексообразование в системах с  $Zr$ ,  $Hf$ ,  $Ga$ ,  $In$ . Установлены состав и прочность образующихся в растворе соединений. Предложен химизм протекающих процессов. Изучено влияние катионного и анионного состава системы на комплексообразование.

Разработаны простые и избирательные спектрофотометрические методы анализа с применением изученных реакций.

Состав		pH	$\xi'$	$K_H$
$ZrR_2$	500-510	1	$1,2 \cdot 10^4$	$2,21 \cdot 10^{-10}$
$HfR$	480-490	4	$1,8 \cdot 10^4$	$5,97 \cdot 10^{-6}$
$GaR_2$	480	5	$1,5 \cdot 10^4$	$5,98 \cdot 10^{-10}$
$InR_2$	480	5	$6,9 \cdot 10^3$	$1,63 \cdot 10^{-8}$

Разработана методика определения циркония ( 20-170 мкг ) в присутствии гафния ( при  $Zr : Hf$  10:1 ), титана, железа(III), свинца. Методика определения гафния ( 25-300 мкг ) в присутствии циркония (  $Hf : Zr$  10:1 ). Коэффициент вариации при определении циркония составляет 5,3 %, гафния - 9,7 %.

Разработана методика определения галлия ( 30-175 мкг ) в присутствии цинка, кадмия, железа (III) и индия. Коэффициент вариации 1,9 %.

Одесский госуниверситет им.И.И.Мечникова

✓ В.Ф.Лукьянова, Е.П.Дудерова, Т.Е.Барбанова,  
Е.Ф.Новак, И.А.Полякова

#### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАГЕНТОВ ГРУППЫ АРСЕНАЗО III И ФОСФОНАЗО III

Изучены восемь новых органических реагентов бисарсоноазо- и бисфосфоноазопроизводных хромотроповой кислоты с различными заместителями ( параарсеназо III; метаарсеназо III, парадиметиларсеназо III, парадиметоксарсеназо III, метафосфоноазо III, парадиметилфосфоноазо III, параклорфосфоноазо III, парадинитрофосфоноазо III ). Изучена протонизация реагентов группы фосфоноазо III в зависимости от свойств и положения заместителей. Рассчитаны рК протонизации пяти реагентов на основе известных значений функции кислотности

Гаммета. Показано, что заместитель  $\text{CH}_3$  в пароположении к азогруппе повышает  $pK$  протонизации; заместители  $-\text{Cl}$  и  $-\text{NO}_2$  понижают  $pK$  протонизации.

Для реагентов с фосфоновой группировкой заместитель  $-\text{NO}_2$  в пароположении к азогруппе действует в направлении увеличения чувствительности реакции ( в частности, с ионом уранила в слабокислой среде;  $\varepsilon = 9,2 \cdot 10^4$  ). Заместитель  $-\text{Cl}$  в пароположении к азогруппе увеличивает избирательность реакции иона уранила в оксиднокислой среде при высокой ее чувствительности (  $\varepsilon = 7,9 \cdot 10^4$  ). Введение метильных групп в пароположении к азогруппам в молекуле арсеназо III действует в направлении увеличения чувствительности, контрастности и избирательности реакции реагента с  $\text{Tf}^+$  и  $\text{Zr}^{4+}$  и увеличения прочности образующихся комплексов.

Преимуществом реакции  $\text{Tf}^+$  с новым реагентом парадиметиларсеназо III по сравнению с арсеназо I является возможность определения  $\text{Tf}^+$  в совместном присутствии больших количеств кальция и фосфора ( допустимое отношение  $\text{Tf}^+ : \text{Ca} : \text{P} = 1 : 7500 : 7500$  ). Это позволило разработать экспрессный метод определения тория в фосфоритах, не требующий предварительного отделения фосфора и кальция. Реагент применен также для определения  $\text{Zr}^{4+}$  в силикатных рудах.

Введение двух метоксильных групп в пароположение к азогруппам в молекулу арсеназо III еще более усиливает контрастность, чувствительность и избирательность реакции с торием. Особенно резко возрастает допустимые количества кальция и титана (  $\text{Tf}^+ : \text{Ca} = 1 : 20000$ ;  $\text{Tf}^+ : \text{Ti} = 1 : 400$  ).

Москва

И.П.Комарь, П.Л.Пустовар, А.Л.Гершунс

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ПРОТОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
РЕАГЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ**

Излагаются результаты исследования кислотно-основных и комплексообразующих свойств новых производных 5,6-бензо- и 4-ариламино-2,2'-дихинолила. Изучаемые соединения являются перспективными специфическими и чувствительными реагентами для экотракционно-фотометрического определения меди.

В ходе исследования разработан новый безбуферный вариант спектроскопического метода определения констант протонизации слабых оснований, мало растворимых в воде. Метод основан на измерении оптических плотностей в смешанных или неводных растворителях, содержащих основание при различных концентрациях сильного электролита-донора протонов. Преимуществом способа является отсутствие необходимости в инструментальном измерении pH в неводных и смешанных растворителях, что, как известно, связано с многочисленными трудностями.

Исследование процессов взаимодействия купра-монов с реагентами включало установление состава и строения экстрагирующихся комплексов, определение оптимальных условий комплексообразования, расчет коэффициента молярного поглощения металло-комплексов и условных констант образования. Проведена сравнительная оценка количественных данных о влиянии строения и количества заместителей на спектральные характеристики.

Разработаны аналитические методики определения малых количеств меди в сплавах, биологических объектах и химических реактивах с помощью 4,4'-ди-п-бензолазобанилино-2,2'-дихинолила, специфического реагента, превосходящего по чувствительности все

известные аналоги ( коэффициент молярного поглощения металло-комплекса при 552 нм равен  $2,85 \cdot 10^4$  ).

Харьковский госуниверситет им. А.М.Горького

Х.З.Брайнина, И.А.Блум, Л.В.Чернышева  
Д.А.Перельман

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ -  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В  
СВЯЗИ С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТ-  
АМПЕРОМЕТРИИ СУРЬМЫ**

Описано использование трифенилметановых красителей ( ТФМ ) в инверсионной вольтамперометрии сурьмы. Концентрирование элемента осуществляется в результате образования на поверхности электрода в процессе его анодной поляризации хлоростибата одного из ТФМ. Одновременно происходит частичное окисление реагента. В связи с этим нами были изучены процессы окисления - восстановления ТФМ - кристаллического фиолетового, метилового фиолетового, малахитового зеленого в интервале потенциалов  $+1,8$ - $+0,0$ В. Показано, что в определенных условиях наблюдается адсорбция красителей на поверхности электрода.

Изучена зависимость адсорбции от кислотности среды, продолжительности хранения растворов, потенциала электрода и продолжительности его поляризации. Наблюдается корреляция между адсорбируемостью и состоянием соответствующих красителей в растворе, в частности со степенью их протонизации и гидратации.

Показано, что продукты анодного окисления протонированных форм красителей накапливаются на поверхности электрода, давая при катодной поляризации ток восстановления в интервале потен-

алов ( +0,6 ) - ( +0,4 )в, что может привести к искажению полевого сигнала ( маскированию тока восстановления хлористобата ТМЖ, накопленного на электроде в стадии концентрирования ). Обращивание на электроде хлористобата одного из ТМЖ рассмотрено в связи с процессами, протекающими в объеме раствора.

Найденные оптимальные условия использованы при определении сурьмы ( 0,0Х - 0,000Х ) % методом инверсионной вольтамперометрии твердых фаз в сульфидных медно-цинковых рудах на фоне всего состава образцов.

Свердловский институт народного хозяйства;  
Центральная лаборатория Уральского территориального геологического управления

С.Н.Еременко, Н.С.Фрумина, С.П.Муштакова

#### АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАГЕНТОВ ДИФЕНИЛАМИНОВОГО КЛАССА, ИМЕЮЩИХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ С ЗАМКНУТОЙ П-СИСТЕМОЙ

Электрофильные заместители с замкнутой  $\pi$ -системой улучшают аналитические свойства реагентов дифениламинового класса: увеличивают окислительно-восстановительный потенциал и препятствуют образованию побочных продуктов окисления, искажающих, как правило, аналитический эффект реакции.

На основании изучения электронного строения замещенных дифениламина и фенилантрахиноновой кислоты спектрофотометрическими и квантовохимическими методами установлено, что у реагентов с электрофильными заместителями с замкнутой  $\pi$ -системой в отличие от заместителей с открытой  $\pi$ -системой не наблюдается внутримолекулярного переноса заряда атома азота на заместитель. Электронная плотность у этих реагентов сосредотачивается в бен-

зольном кольце на атоме углерода, связанном с заместителем, что приводит к потере реагентом способности к реакциям комплексообразования в растворе. Последнее ослабляет возможность протекания реакции диспропорционирования, которая также приводит к образованию слабо окрашенных продуктов реакции.

Показано, что сила электроноакцепторного заместителя с замкнутой  $\pi$ -системой находится в полном соответствии с его кислотной функцией и уменьшается по ряду от сульфо- до арсоно- групп.

Установлена возможность использования сульфозамещенных дифениламина ( *N*-метилдифениламин-4-сульфокилоты ) в фотометрическом анализе для определения различных окислителей ( бихроматы, ванадаты, нитриты, соли иридия (IV) и др. ).

Показано, что введение в молекулу фенилантрапиновой кислоты арсоно- и фосфоно- групп улучшает ее аналитические свойства на основании проведенного исследования предложены два новых окислительно-восстановительных индикатора: 4-арсонофенилантрапиновая кислота ( для редуктометрического определения хрома и оксидиметрического определения железа ) и 4-фосфонофенилантрапиновая кислота ( для редуктометрического определения ванадия ).

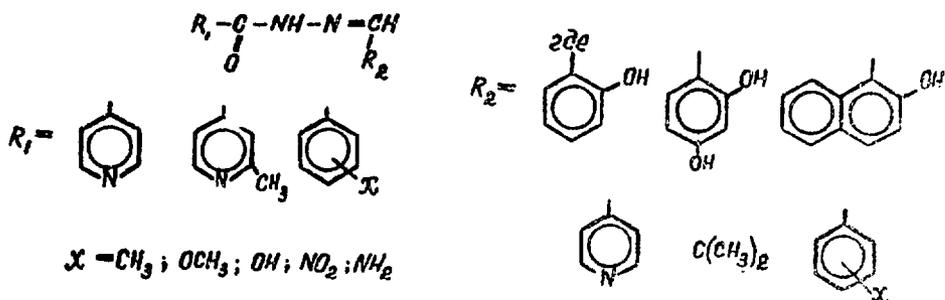
НИИ Саратовского госуниверситета им. Н.Г.Чернышевского

А.В.Долгорев

#### АЦИЛГИДРАЗОНЬ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Исследованы свойства и рассмотрены аспекты применения в аналитической практике замещенных гидразидов органических кислот.

Исучены условия комплексообразования ацилгидразонов:



с различными элементами, в частности, титаном, ванадием, молибденом, железом, скандием, алюминием.

Исследования показали, что водно-органические растворы реагентов обладают индикаторными свойствами, и bathochромное смещение полос поглощения ацилгидразонов происходит в интервале pH от 1,6 до 9,8.

Первая ступень - ионизация протонированной формы и образование нейтральной формы реагента. Протонированная форма реагента ( точнее таутомер ) преобладает, как правило, в кислых средах. Вторая ступень ионизации связана с ионизацией нейтральной формы молекулы реагента по OH-группе гидразонного фрагмента. Третья ступень - ионизация по второй OH-группе гидразонного фрагмента в случае резорцинальгидразона. По предварительно рассчитанным константам ионизации молекулы оксинафталяльгидразона изоникотиновой кислоты, равным  $pK_1 = 8,24 \pm 0,06$ ;  $pK_2 = 7,60 \pm 0,08$ ; получена диаграмма: % - содержание форм - pH раствора, из которой следует, что в области pH = 8,0  $\pm$  5,8 основной формой является таутомер нейтральной молекулы.

Проведено сравнительное спектрофотометрическое исследование аналитических эффектов и показана взаимосвязь строения ацил-

гидразонов и свойств комплексных соединений в ряду: овалицилаз-, реворцинал-, оксинафтаальгидразиды карбоновых кислот.

С использованием изученных ацилгидразонов разработаны и применяются в практике аналитических лабораторий методы определения титана, молибдена, ванадия, железа, скандия, алюминия, экстракционного отделения молибдена от вольфрама и технеция, титана от тория и урана, ниобия, тантала, циркония.

Для определения титана в сталях и сплавах рекомендованы оксинафтаальгидразид антрахиловой кислоты ( гидразо-Г ); молибдена в сталях - оксинафтаальгидразид метилмазоникотиновой кислоты ( гидразо - В ); ванадия в сталях, титанистых сплавах и продуктах титанового производства - ацетонгидразид антрахиловой кислоты ( гидразо - АГАК ); алюминия, галлия, в продуктах магниевого производства и рудах - оксинафтаальгидразид параметоксибензойной кислоты.

Показаны перспективы развития и применения реагентов группы ацилгидразонов в анализе.

ГосНИИ горно-химического сырья, Московская область

Н.Г.Смаглюк, Э.А.Пивненко, А.А.Ходяев

#### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА (II) С НЕКОТОРЫМИ АЗОПРОИЗВОДНЫМИ АНТИПИРИНА И ПИРИМИДИНА

Получен ряд новых азосоединений на основе антипиринна и пиридина: 2(2-пиридиллазо)4-метилфенол, 7(2-пиридиллазо)-8-оксихинолин, 2(4-антипирилазо)-8<sup>I</sup>-(2<sup>I</sup>-оксинафтил)-ортотолуид, 2(4-антипирилазо)-8<sup>I</sup>-(2<sup>I</sup>-оксинафтил)-анилид, 2(4-антипирилазо)-8<sup>I</sup>-(2<sup>I</sup>-оксинафтил)-метоксанилид, 2(4-антипирилазо)-8<sup>I</sup>-(2<sup>I</sup>-

-оксинафтил)-метоксианилид, 2(4-антипирилазо)-8<sup>I</sup>-(2<sup>I</sup>-оксинафтил)-5-хлор-2-метоксианилид и 2(4-антипирилазо)-8<sup>I</sup>-(2<sup>I</sup>-оксинафтил)-2-нафталид. Полученные реагенты хорошо растворяются в спиртах, ацетоне, диметилформамиде и плохо - в толуоле, хлороформе, воде. Хроматографически установлена индивидуальность соединений и микроскопическим методом их молекулярные веса. С целью установления структуры участвующей в комплексообразовании частицы реагента изучены формы азосоединений, образующиеся с изменением среды, определены константы кислотной ионизации и проведен расчет электронной структуры некоторых реагентов по методу МО ЛКАО в приближении Хюккеля.

В кислой среде реагенты образуют окрашенные комплексные соединения с ионами железа (III). Реакции взаимодействия характеризуются довольно высокой чувствительностью, контрастностью и избирательностью, что позволило разработать новые фотометрические методы определения железа в различных промышленных, природных и биологических объектах. Изучены важнейшие аналитические характеристики комплексов.

Проблемная лаборатория Ташкентского  
фармацевтического института

А.П.Мартынов, В.П.Новак, Б.Е.Резник

### ХРОМАЗУРОЛ S - ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ

Изучению и применению в аналитической химии комплексных соединений различных ионов металлов с кислотным трифенилметановым красителем хромазувролом S посвящены десятки работ отечественных и зарубежных исследователей. Авторы этих публикаций работают с препаратами "Хромазурол S" самых различных фирм. В нашей

отрапе применяется продукт фирмы "Мерк" (ГДР), "Хемапол"(ЧССР), "Тейгт" и "Флука" (Швейцария). Многие наши и зарубежные исследователи принимают препараты этих фирм за чистые вещества. Исходя из этого они определяют "состав" образующихся соединений, на основании полученных результатов рассчитывают их константы устойчивости и молярные коэффициенты погашения, обсуждают химизм реакций образования исследуемых комплексов ( см., например, [ 1-4 ] )  
Приводимые этими авторами данные будут достоверны только при условии достаточной степени чистоты исходного препарата хромазуrol  $\text{S}$  . Недопустимые расхождения и противоречия этих данных вызвали необходимость определить содержание примесей и основного вещества в реактиве хромазуrol  $\text{S}$  .

В результате анализа четырех образцов реактива "Мерк" и "Флука" в них было найдено от 10 до 28 % сульфат-иона и от 15 до 19 % натрия при теоретическом содержании последнего 11,4 %. Кроме того препараты содержали воду ( по-видимому, кристаллизационную ) и нерастворимый в воде остаток.

Нами была разработана методика очистки препарата хромазуrol  $\text{S}$  путем осаждения его в виде кислоты из 1-2н. раствора соляной кислоты, вместо бн., предложенной ранее [ 5 ]. Методику применяли также для очистки эриохромцианина  $\text{R}$  , содержание в котором сульфатов достигало более 40 %, а натрия - более 24 %. В продуктах, полученных после очистки, сульфаты и натрия не были обнаружены.

Было установлено, что содержание основного вещества в имевшихся у нас четырех образцах хромазуrolа  $\text{S}$  колебалось от 56 до 63 %.

Нами было изучено комплексное соединение алюминия с хромазуrolом  $\text{S}$  , образующееся при pH около 5, с максимумом светопог-

поения при 546 нм. Пятью методами было определено, что соотношение  $[Me] : [xp.S]$  в этом комплексе равно 1:1, в то время как в ряде работ оно было получено равным 1:2 вследствие применения загрязненного реактива. В результате проведенных исследований были уточнены и другие характеристики этого комплекса и получены новые данные о соединениях меди (II) и железа (III) с хромазуолом S.

#### Л и т е р а т у р а

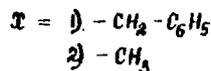
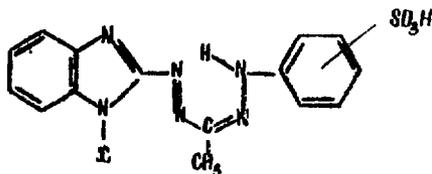
1. Мустафин И.С., Шукина В.С. - Журн.аналит.химии, 1966, 21, 309.
2. Ганаго Л.И., Аминовская Л.А. - Журн.аналит.химии, 1970, 25, 904.
3. Мустафин И.С., Шукина В.С. - Журн.аналит.химии, 1973, 28, 494.
4. Мустафин И.С., Шукина В.С. - Журн.аналит.химии, 1973, 28, 661.
5. Langmuir F.J., Klausen K.S. - *Analyt. chim. acta*, 1963, 29, 149.

ВНИИКИ трубной промышленности, Днепропетровск

Т.Г.Малкина, В.Н.Подчайнова, Р.И.Оглоблина

#### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИМИДАЗОЛИЛФОРМАЗАНОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ МЕДИ (II)

Предметом исследований явились сульфосодержащие несимметричные бензимидазолилформазаны, относящиеся к классу гетероциклических формазанов, образующих с металлами хелатные комплексные соединения.



Введение сульфогруппы в молекулу формазанов повышает растворимость не только самих реагентов, но и образуемых ими комплексных соединений с металлами.

Методом абсорбционной спектроскопии изучено поведение формазанов в водных растворах и установлено, что заместитель у атома азота бензимидазольного кольца ( метил или бензил ) практически не влияет на положение максимума светопоглощения, в то время как введение сульфогруппы в пара-положение к атому азота азогруппы приводит к bathochromному смещению полос поглощения.

Анализ спектров поглощения показал, что несимметричные сульфосодержащие бензимидазолилформазаны образуют в водном растворе в зависимости от величины pH четыре ионных формы ( $H_2R SO_3 H^+$ ,  $HR SO_3 H^0$ ,  $HR SO_3^-$ ,  $RSO_3^{2-}$ ), находящиеся в равновесии. Установлены границы pH, в пределах которых существует в растворе каждая из перечисленных форм.

Различными вариантами спектрофотометрического метода ( графическим, методом изобестических точек и методом Н.П.Комара ) рассчитаны константы кислотной ионизации мета-сульфосодержащих ( $8 \cdot 10^{-12}$ ) и пара-сульфосодержащих ( $1,2 \cdot 10^{-11}$ ) формазанов.

Несимметричные сульфосодержащие бензимидазолилформазаны образуют с ионом меди (II) комплексные соединения, обладающие различной растворимостью в воде, зависящей как от положения сульфогруппы ( мета или пара ), так и от заместителя у атома азота бензимидазольного кольца ( метил или бензил ).

Сопоставление растворимости медно-формазановых комплексов, а также чувствительности реакций их образования привело к выбору пара-сульфосодержащего формазана (  $X = CH_2C_6H_5$  ) в качестве нового аналитического реагента на медь.

Определены основные спектрофотометрические характеристики медно-формазанового комплекса: оптимальные длина волны 582 нм и область рН образования 5-9; молярный коэффициент погашения  $2,5 \cdot 10^4$ ; константа нестойкости комплекса  $2 \cdot 10^{-18}$  и его состав, характеризующийся отношением компонентов  $[Cu] : [Ф] = 1:2$ . Выяснено, что в интервале концентраций 3,2 - 16,0 мкг меди в 10 мл растворы медно-формазанового комплекса подчиняются основному закону светопоглощения.

Научено взаимодействие большого числа ионов металлов и установлено, что определение меди в виде медно-формазанового комплекса с ошибкой не более 2-отн. % возможно в присутствии цинка (1000-кратного избытка), олова (500), железа (II, III), алюминия, кадмия (100), никеля (40), хрома (III) (20), марганца (II) (5) и любых количеств кальция, магния, калия, натрия.

На основе медно-формазанового комплекса разработана методика фотометрического определения меди, проверенная на растворах солей меди и производственных образцах сточных вод, содержащих кроме меди (I), железо (II, III), цинк и мышьяк; полученные результаты обработаны методом математической статистики.

Свердловский лесотехнический институт;

Свердловский политехнический институт;

ВНИИ охраны труда ВЦСПС

В.Д.Сажихов

### ПОЛНЫЙ РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, УСЛОЖНЕННЫХ ТАУТОМЕРНЫМИ ПРОЦЕССАМИ

Предлагается полная схема описания таутомерных систем с помощью констант равновесия. Разработаны способы определения констант ионизации таутомерных форм, а также новый вариант опре-

деления констант таутомеризации и молярных коэффициентов поглощения таутомерных форм.

Установлена количественная связь индивидуальных констант ионизации с константами таутомеризации диссоциированной и недиссоциированной форм и эффективной константой ионизации.

Приведены способы расчета констант устойчивости таутомерных форм комплексов, одновременно присутствующих в растворе.

Выявлена зависимость эффективных констант устойчивости от констант устойчивости индивидуальных форм.

Излагаемые теоретические представления получены на основании исследования комплексообразования оксидозосоединений с ионами металлов.

Курский педагогический институт

А.А.Чересов

#### ИЗУЧЕНИЕ 5,7-ДИНИТРОЗО-8-ОКСИХИНОЛИНА -БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО РЕАГЕНТА С ГИБРИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

При нитрозировании 8-оксихинолина получается смесь трех соединений: 5-нитрозо-8-оксихинолина, 7-нитрозо-8-оксихинолина и 5,7-динитрозо-8-оксихинолина. В зависимости от условий нитроирования и последующей обработки продуктов, можно провести разделение изомеров и выделить наиболее интересный в аналитическом отношении 5,7-динитрозо-8-оксихинолин (динитрозооксин).

Динитрозооксин - зеленовато-желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и спиртах. В определенных условиях реагент взаимодействует с ионами многих металлов. Кобальт, никель, медь, ртуть и железо (II) образуют ярко окрашенные комплексы с динитрозооксином, пригодные для спектрофотометрического определения этих металлов.

Особенностью в свойствах динитрооксида является то, что он одновременно сочетает в себе свойства  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -нафта- образует комплексное соединение с ионами кобальта хорошо экстрагирующееся тяжелыми спиртами и, свойства нитро- $\beta$ -соли - динитрооксидат кобальта растворим в воде; спектрофотометрическое определение кобальта возможно без применения стабилизирующих веществ.

Реагент бифункциональный - комплексобразование с металлами может происходить в зависимости от условий среды и природы иона металла, или по гидроксиду и третичному азоту, или по гидроксиду и нитрозильной группе.

Комплексные соединения динитрооксида с ионами меди (II), никеля, ртути (II) не экстрагируются тяжелыми спиртами, а комплексы кобальта и железа (II) - хорошо экстрагируются.

Получены основные спектрофотометрические характеристики комплексов кобальта, никеля, меди и железа (II) и некоторых других металлов с реагентом; найдены оптимальные условия комплексобразования, отношение стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций, рассчитаны молярные коэффициенты поглощения, оценена прочность образующихся комплексов, определен круг мешающих ионов при спектрофотометрическом и экстракционно- фотометрическом определении кобальта.

Саратовский педагогический институт

В.П.Антонович, В.А.Назаренко, Н.М.Грекова  
Г.И.Ибрагимов, Е.М.Келехила

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИКСАНТЕНОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
РЕАГЕНТОВ**

Спектрофотометрическим методом изучены электронные спектры поглощения различных ионизированных форм некоторых 2,8,7-триокси-9- R -6-флуоронов ( триоксифлуоронов, ТОФ ) и 3,4,5-триокси-9- R -6-флуоронов ( пирогалловый красный ПК, бромпирогалловый красный БПК, галлеин Г ). Определены кислотнo-основные характеристики названных соединений.

Квантово-химическим путем получены молекулярные диаграммы ТОФ, ПК, БПК, Г. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Сделана оценка возможностей методов Хжкеля и ППП для расчетов электронной структуры оксиксантиновых соединений.

Высказаны предположения о механизме комплексобразования многовалентных элементов с оксикарбонильными реагентами.

Лаборатория Института общей и неорганической химии АН УССР, Одесса

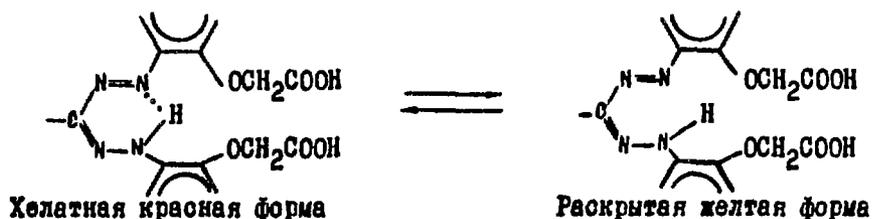
В.М.Островская, В.В.Бигма, Э.Е.Мовсесов,  
В.М.Дзюшко, Т.Е.Жукова, С.Л.Зеличенок

**НЕКОТОРЫЕ 1,5-ДИ(2-КАРБОКСИМЕТОКСИАРИЛ) ФОРМАЗАНЫ  
КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ**

1,5-Ди(2-карбоксиметоксиарил) формазаны - потенциально селективные аналитические реагенты с высокими коэффициентами молярного поглощения, некоторые из них проявляют повышенную избирательность к образованию комплексов с ионами  $Li^+$ ,  $Ni^{2+}$  или

$Sc^{3+}$  состава 1:1 со значительными бато- и гиперхромными эффектами.

Наличие в мезо-положении формазаанной группы пространственно объемного заместителя с  $Sp^2$  - гибридизацией обуславливает хелатную структуру этой группы с внутримолекулярной водородной связью, менее объемные заместители обуславливают раскрытую структуру, которая подтверждается появлением в ИК-спектре формавана полосы валентных колебаний  $\nu_{NH}$  в области  $8200 - 3500 \text{ см}^{-1}$



От характера мезо-заместителя зависит избирательность формазаана-реагента по отношению к иону металла с меньшим или большим ионным радиусом, для которого геометрия структуры формазаанного лиганда с заместителем типа жестких оснований оказывается наиболее подходящей.

Среди этой серии формазаанов изучены относительно высокоизбирательные реагенты индивидуального действия: ДЖМО-формазаан для спектрофотометрического определения  $Li^+$ , ДЖЦ-формазаан для спектрофотометрического определения  $Sc^{3+}$ , ДЖФ-формазаан для определения  $Ni^{2+}$ .

С помощью указанных реагентов проведен анализ объектов, содержащих значительные количества магния, цинка, титана и других металлов; при надежности 0,95 вероятная относительная погрешность не более 4 %.

ВНИИ химических реактивов и особо чистых веществ, Москва;  
Институт титана, Запорожье

В.П.Живолицев, А.М.Морозова, Б.И.Петров,  
Ф.Р.Вержицкий, И.А.Кислицын

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ  
ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА И ЕГО КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИИ

Электрохимическое окисление ряда гомологов и производных диантипирилметана изучено на платиновом дисковом вращающемся электроде с помощью полярографа ЛР-7. Установлено, что реагенты окисляются необратимо. Состав и кислотность фона, а также природа заместителей в изученных соединениях не оказывают существенного влияния на потенциалы полуволн, лежащие в пределах от 1,06 до 1,19 по н.к.в., что свидетельствует об однотипности механизма окисления. Зависимость предельного тока от концентрации линейна и лишь в сравнительно разбавленных растворах (менее  $(2 - 5) \times 10^{-5}$  М диантипирила) угловой коэффициент кривой уменьшается предположительно за счет ассоциативных изменений в растворе. В области насыщенных и перенасыщенных растворов реагенты дают полярограммы с максимумом, наличие которого зависит от состава фона, однако значение углового коэффициента калибровочной кривой, характерное для средних концентраций, при этом сохраняется.

Полярографическим методом изучена растворимость реагентов в различных средах, а также кинетика и полнота экстракции из водных фаз в хлороформ. При прочих равных условиях скорость перехода различных реагентов в органическую фазу не одинакова, однако во всех случаях равновесное состояние (распределение реагента между фазами) устанавливается в течение нескольких минут.

Выявлены кинетические особенности образования некоторых металлроданидных комплексов с диантипирилметаном. Выполненные исследования послужили теоретической предпосылкой для создания

методик амперометрического определения элемента. В качестве примера в докладе приводится методика определения молибдена, основанная на образовании труднорастворимого молибден(V)-роданидного комплекса. Титрование ведется роданидом по волне его окисления при  $E = 0,96$  В на фоне I в серной кислоте.

Пермский госуниверситет им. А.М.Горького

Т.М.Девятова, Л.И.Генъ, М.В.Ямпольский

#### ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАГЕНТА

В докладе рассматриваются совместное влияние природы растворителя, температуры, ионной силы раствора и др. на таутомерные равновесия моноазосоединений на примере монооксиазопроизводных хромотроповой кислоты и их комплексов с ионами металлов подгруппы алюминия, а также влияние электронного строения монов этих металлов на процессы комплексообразования.

Представления о сдвигах азохинонгидразонного равновесия основаны на сочетании спектрофотометрических и квантовомеханических исследований различных форм реагентов и комплексов.

Сделана попытка выяснить причины различия в значениях  $pK_1$  диссоциации гидроксилсодержащих азосоединений, установленной в различных условиях.

Показано, что контрастность реакции повышается, когда реагент в области комплексообразования находится преимущественно в одной таутомерной форме, а входит в состав комплекса в другой таутомерной форме.

Изучение влияния указанных факторов на азохинонгидразонное равновесие имеет целью выяснить возможность повышения контраст-

ности фотометрических реакций, применяемых в анализе металлов третьей группы.

Курский педагогический институт

М.А.Карибьянц

### ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ С ФТАЛЕКСОНАМИ

о-Оксиаминополикарбоновые кислоты трифенилметанового ряда ( фталексоны ) дают контрастные цветные реакции с ионами многих многовалентных металлов ( *Sc, Ga, In, Fe, Al* и др. ). Во всех случаях взаимодействие сопровождается bathochromным эффектом. Однако в системах  $Sc^{+3}$  и - крезолфталексон и  $Sc^{+3}$  и - крезолфталексон *SA* наряду с аналогичными соединениями были обнаружены и идентифицированы комплексы, образование которых сопровождается гипсохромным эффектом и которые существуют в слабощелочных средах [1, 2]. Предположение о причинах такого явления было сделано на основании спектрофотометрических величин, а также показателей, характеризующих состояние реагентов (рН диссоциации скандия (рН гидр) в условиях комплексообразования. Согласно этому предположению, металлы подгруппы скандия должны давать аналогичные комплексы с фталексонами, кислотная диссоциация которых по оксигруппам фенольных колец начинается уже в слабощелочных средах. При этом ионы металлов должны находиться лишь в частично гидролизованной форме. К таким реагентам можно отнести прежде всего фталексоны, содержащие в орто-положении к окси-группам фенольных колец малообъемные электроотрицательные заместители. Это о-бромфталексон *S* и новый реагент -о-хлорфталексон *б* .

Настоящее исследование посвящено детальному изучению комплексообразования  $Sc$ ,  $Y$  и  $La$  с указанными красителями. Предполагаемые соединения найдены во всех исследуемых системах, кроме  $Sc + o - Bz$  -фталексон  $B$ , что связано с отсутствием частично гидролизованной формы скандия в условиях диссоциации  $o - Bz$  -фталексона  $S$  по окси-группе. На основании полученных экспериментальных и расчетных данных сделаны выводы о механизме взаимодействия  $Sc$ ,  $Y$  и  $La$  с фталексонами при различных значениях pH, а следовательно, и о причинах гипсохромного эффекта, сопровождающего это взаимодействие в слабощелочных средах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Чермасов А.И., Карибьянц М.А., Алыков Н.М. - Журн.аналит.химии, 1972, 27, 1945-1951.
  2. Карибьянц М.А., Алыков Н.М. Органические реагенты в аналитической химии. Тез.докл. II Всес.конф. Москва, 1971.
- Астраханский педагогический институт

В.П.Храмов, А.А.Кольцов

#### ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЭЭ С ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

Нами разработан метод синтеза, выделены в твердом виде и изучены некоторые физико-химические свойства ряда комплексных соединений РЭЭ о глицилбисметилфосфоновой и нитрилотриметилфосфоновыми кислотами. На основе данных элементного, рентгенографического, термогравиметрического и термографического, ИК-спектрскопического метода анализа свойства соединений обсуждаются с точки зрения природы координационной связи и пространственных факторов.

Проведен теоретический анализ нормальных колебаний глицид-бисметилфосфоната и нитрилотриметилфосфонат ионов и сделан вывод о способе координации. Обсуждено влияние конкурентноспособных функциональных заместителей и природы катиона на состояние координированных фосфоновых групп. Высказаны соображения о применении комплексонатов РЗЭ в анализе.

Институт механизации сельского хозяйства, Саратов

В.Л.Храмов, Л.Л.Богачева

#### ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ РЗЭ ОКСИАРИЛЬНОГО РЯДА

Нами синтезированы гидрохинонметилениминодиацетаты, пирокатехинметилениминодиацетаты и резорцинметилениминодиацетаты РЗЭ. Установлена рентгенокристалличность гидрохинонметилениминодиацетатов, рентгеноаморфность резорцинметилениминодиацетатов и нарастание кристалличности с ростом порядкового номера у пирокатехинметилениминодиацетатов РЗЭ.

Термолиз продуктов многостадийен. Дегидратация при 120–125°C и при 150–180°C в одну стадию.

ИК-спектроскопически доказано сохранение бетаина в комплексонатах, а также координация металла оксигруппой ( без отщепления протона ) у гидрохинонметилениминодиацетатов и резорцинметилениминодиацетатов РЗЭ.

Координация оксигрупп металлом ( с отщеплением протона ) в пирокатехинметилениминодиацетатах РЗЭ подтверждена методами спектроскопии высокого разрешения и ЯМР.

Определены константы устойчивости некоторых комплексонатов. Показаны аналитические возможности комплексонатов.

Институт механизации сельского хозяйства, Саратов

О.А.Татаев, В.К.Гусейнов

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Изучено взаимодействие 12 много- и близзамещенных хромотроповой кислоты, различающихся природой, положением и числом заместителей с хромом (III). В качестве заместителей азосоединений содержали  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $Ar-O_3H$ ,  $-NO_2$ ,  $-OH$  в о- и п-положениях и азогруппе.

Образование комплексов хрома (III) с реагентами рассматриваемого ряда происходит при определенной температурной зависимости в области pH гидролиза металла. Оптимальной областью существования этих соединений является pH 4,0. Отклонения дают арсонопроизводные бензоазохромотроповой кислоты, которые существуют в более кислой среде (pH 2,0).

Образование комплексов хрома (III) обуславливает bathochромный сдвиг спектров поглощения у всех о-замещенных. Нитрогруппа в п-положении к азогруппе не изменяет основного поглощения при комплексообразовании, сульфогруппа bathохромирует и даже негативирует влияние нитрогруппы.

Установленное соотношение компонентов при комплексообразовании указывает, что образуются соединения типа  $MeR$ , все реакции протекают с участием двух протонов, а все комплексы являются анионами.

Совпадение спектров поглощения комплексов хрома с поглощением азокрасителей в конц.  $H_2SO_4$  подтверждает существование реагентов при комплексообразовании в хинонгидрозонной форме.

Наибольшей контрастностью обладают арсонопроизводные, они же характеризуются высокой чувствительностью  $E = (2,0-0,6) \cdot 10^4$ .

Изучение избирательности исследованных систем позволило разработать методики определения хрома в сталях и в сплавах с помощью арсопроизводных хромотроповой кислоты.

Фактор селективности повышали прибавлением конц.  $\text{HN O}_3$  ( для разрушения комплексов ряда мешающих металлов ), Fe маскировали 1 % сульфаниловой кислотой, Си связывали во фторидный комплекс.

Предложенные методы позволяют определять микроколичества хрома (И) с ошибкой, не превышающей допустимую.

Дагестанский госуниверситет им. В.И.Ленина, Махачкала

Э. Р.Оскотская и М.В.Ямпольский

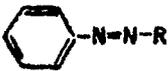
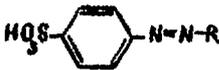
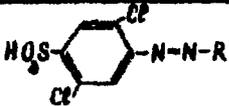
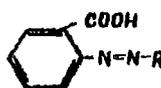
#### ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕНЗОЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ПРОЦЕСС КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЗОПРОИЗВОДНЫХ ПИРОКАТЕХИНА С ГАЛЛИЕМ

Изучение спектрофотометрических свойств ряда азопроизводных пирокатехина и их комплексов с галлием показало (таблица), что наибольшее влияние на процесс ионизации реагента и химизм комплексообразования оказывает введение в о-положение к азогруппе бензольной составляющей карбоксильной группы. Первая оксигруппа 3,4-диоксиазобензол-2-карбоновой кислоты ( ДАК ) диссоциирует в более щелочной среде. Существенно улучшаются аналитические свойства этого соединения как реагента на галлий.

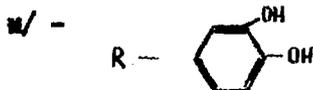
Исследование комплексообразования ДАК с галлием в набранных условиях ( рН - 3 ) позволяет обнаружить только один комплекс состава 1:1, в то время как, например, 3,4-диоксиазобензол образует с галлием в этих же условиях комплекс с соотношением

компонентов  $[Ga] : [R] = 1:1$  и  $1:2$ . Это характерно и для других реагентов данной группы.

Спектрофотометрические характеристики реагентов и их комплексов с галлием

Реагент	$\lambda$	$\epsilon_{\text{к}}$ : max	$\lambda_{\text{к}}$ : опт	$\Delta\lambda$	pH : 1/2к	$\Delta\text{pH}$
	$7,50^{+0,02}$ $12,5^{+0,1}$	12 000	450	90	2,9	4,6
	$7,65^{+0,08}$ $12,6^{+0,1}$	13 500	460	90	8,0	4,6
	$6,94^{+0,06}$ $11,6^{+0,1}$	13 200	480	100	2,5	4,4
	$6,98^{+0,06}$ $11,8^{+0,1}$	12500	510	110	2,7	4,8
	$7,25^{+0,05}$ $12,8^{+0,1}$	10 400	500	110	2,4	5,0
	$7,48^{+0,06}$ $12,5^{+0,1}$	11 000	480	110	2,7	4,8
	$8,62^{+0,07}$ $8,6^{-0,1}$ $12,0^{+0,2}$	15 500	520	150	2,0	6,6

Состав комплексов определяли методом Яцимирского и Мальковой [1], основанным на использовании разложения спектральных кривых



изомольных серий на гауссовы компоненты. Разложение спектров светопоглощения проводилось по [ 2 ], для отнесения индивидуальных гауссовых полос привлекались результаты квантовомеханических расчетов [ 3 ]. Молярные коэффициенты поглощения комплексов, а также константы их образования определялись по индивидуальным кривым насыщения приемом, предложенным нами ранее [ 4 ].

Влияние карбоксильной группы, выведенной в о-положение бензольной составляющей на аналитические свойства реагента, а также установление структур образующихся в различных средах форм реагентов и их комплексов с галлием производилось путем сочетания результатов спектрофотометрических исследований с квантовомеханическими расчетами.

#### Л и т е р а т у р а

1. Яцимирский К.Б., Малькова Т.В. - Журн. орган. химии, 1961, 6, 2590.
2. Яцимирский К.Б., Малькова Т.В. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, М.-Л., "Химия", 1964.
3. Генъ Л.И. Изучение строения некоторых гидроксилсодержащих орг. реагентов и их внутрикомплексных соединений с галлием простым методом МО ЛКАО на основе спектрофотометрических данных. Автореф. дис. МГУ, 1970.
4. Окотская Э.Р., Ямпольский М.З., Генъ Л.И. - Журн. аналит. химии, 1971, 26, 904 ( 1971 ).

Орловский педагогический институт

Ч.С.Сердюк, А.А.Новикова, М.В.Коротун,  
Л.Л.Маркова, Т.В.Федоренко

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САЛИЦИЛФЛУОРОН-  
КОМПЛЕКСОНА И ЕГО БОРНОГО КОМПЛЕКСА КАК РЕАГЕНТОВ  
НА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Как известно, комплексообразующие свойства вещества связаны с его кислотно-основными. Поэтому прежде всего нами было изучено спектрофотометрическим методом кислотно-основное равновесие различных форм салицилфлуоронкомплексона (СФК) в зависимости от кислотности среды. Определены константы ионизации СФК графическим методом и расчетным методом Комаря.

При pH 5,5 - 8,7 СФК образует с борной кислотой комплекс желтого цвета ( $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ нм}$ ), отличающийся по окраске от реагента ( $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ нм}$ ). Молярное соотношение, в котором СФК реагирует с борной кислотой, определено методами сдвига равновесия и пересечения кривых. Оно оказалось равным 1:1. Среднее значение константы нестойкости борного комплекса СФК (БСФК), найденное графическим методом и методом разбавления, равно  $1,8 \cdot 10^{-2}$ .

Для устранения влияния собственной окраски реагента при измерении оптической плотности исследуемых растворов комплексов металлов в качестве реактива был использован не сам СФК, а малопрочный БСФК. Это позволило увеличить контрастность реакций ( $\Delta\lambda = \lambda_k - \lambda_p$ ) для редкоземельных элементов (РЗЭ) подгруппы иттрия до 60-65 нм. При взаимодействии  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$  с БСФК образуются более прочные комплексные соединения РЗЭ с максимумами поглощения 500-540 нм и молярными коэффициентами поглощения  $3,7 \cdot 10^4 - 4,5 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}}$ . Образование комплексов РЗЭ протекает в слабокислой, нейтральной и слабощелоч-

ной среде. Оптимальные значения pH комплексообразования цериевой подгруппы РЗЭ сдвинуты в более щелочную область по сравнению с  $pH_{opt}$  иттриевой подгруппы. На примерах  $Nd$ ,  $Gd$ ,  $Yb$  методами изомолярных серий, молярных отношений, пересечения кривых и "прямой линии" Асмуса установлено, что РЗЭ с БСЖ реагируют в соотношении 1:1. Предложена предполагаемая схема реакции, которая находится в согласии с результатами опытов по определению, методом Астахова, числа вытесняемых протонов в реакции. Растворы изученных комплексов РЗЭ подчиняются закону Бера в интервале концентраций  $(0,4 - 2,8) \cdot 10^{-5}$  моль/л.

На основании полученных результатов исследования установлено, что СЖ в виде его комплексов бора является ценным реагентом для фотометрического определения отдельных РЗЭ, суммы РЗЭ подгруппы иттрия. Довольно значительное различие в интервалах pH комплексообразования РЗЭ позволило разработать методику отдельного фотометрического определения некоторых из них.

Черновицкий госуниверситет

В.Н.Данилова, М.Г.Сулейманова, Г.А.Голик

#### НОВЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Испытано свыше 90 фосфорорганических соединений для экстракции платины, палладия, родия, рутения и осмия в виде олово-галогенидных комплексов с различными классами фосфорорганических соединений: окиси третичных фосфинов, фосфоновые и фосфиновые кислоты, амиды этих кислот и амиды фосфорной кислоты.

Найдены высокоселективные реагенты для определения палладия,

платины и родия. Выяснено, что амиды фосфоновых кислот могут быть использованы для получения группового концентрата платиновых металлов, для отделения их от цветных металлов, для экстракционного разделения платиновых металлов, а также для выяснения состава олово-галогенидных комплексов некоторых платиновых элементов.

Изучена зависимость экстракции палладия в виде олово-галогенидного комплекса с амидом фенилметилтионфосфоновой кислоты от кислотности раствора и концентрации реактива. Условный молярный коэффициент поглощения комплекса палладия  $\epsilon_{320} = 2,8 \cdot 10^4$ . Выяснено влияние цветных металлов на экстракцию олово-галогенидного комплекса палладия с амидом фенилметилтионфосфоновой кислоты. Установлено, что определению палладия не мешают медь, железо, никель и кобальт.

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения палладия в присутствии всех платиновых элементов и больших количествах цветных металлов. Чувствительность 5 мкг палладия в 5 мл раствора.

Киевский технологический институт  
пищевой промышленности

А.Я.Кириллов, Л.П.Шаудина, Г.Н.Королева,  
Н.С.Полуэктов

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ  
ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ФТАЛЕКСОНОМ-S И  
БРОМИДОМ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

Нами изучены реакции взаимодействия РЗЭ с фталексоном-S  
( ФТС ), тимофталексоном-S , и-крезофталексоном-S . Срав-

нение основных спектрофотометрических характеристик показало, что наиболее перспективным из всех изученных соединений является ФТС. Установлено, что аналитические параметры образующихся комплексов значительно улучшаются с введением третьего компонента основного характера.

Реакции образования однороднолигандных и разнолигандных комплексных соединений РЗЭ с ФТС и бромидом цетилтриметиламмония (ЦТА) изучены нами более подробно с целью выяснения возможности их аналитического использования. Установлено, что ФТС образует со всеми РЗЭ как в избытке металла, так и в избытке реагента одно комплексное соединение с соотношением компонентов 1:1 при оптимальном рН развития окраски 4,5-5,0. Максимальное светопоглощение раствора комплекса имеет место при  $\lambda = 560$  нм. Изучение химизма реакции показало, что в реакцию вступает негидролизированный ион металла, вытесняя из молекулы лиганда один протон. Рассчитанные значения констант устойчивости комплексов свидетельствуют об одинаковой их прочности ( $\lg K_{уст} = 19,29 \pm 0,02$ ). Значение коэффициента молярного погашения -  $(2,89 \pm 0,29) \cdot 10^4$ . Реакция образования однороднолигандных комплексных соединений может быть использована для определения суммы РЗЭ. Чувствительность определения 0,08 мкг/мл.

В присутствии ЦТА происходит образование разнолигандных комплексных соединений. Доказательством химического взаимодействия компонентов в растворе служит bathochromное смещение максимума светопоглощения разнолигандных комплексов (610 нм) на 30 нм относительно однороднолигандного комплекса. Образование разнолигандных комплексных соединений доказано также построением треугольника Гиббса. Установлено, что комплексы устойчивы в 10-

-кратном избытке ЦТА, проявляющего свойства ПАВ и способного осадкам возможность сольбилизироваться. Условия образования комплексов элементов цериевой и иттриевой подгрупп различны. Оптимальным рН развития окраски равнолигандного комплекса неодима - представителя цериевой подгруппы - является 7-10, эрбия - представителя иттриевой подгруппы - 9-10. Соотношение компонентов  $[P39] : [Yt3] : [ЦТА] = 1:2:2$ . Молярный коэффициент поглощения комплекса неодима -  $5,92 \cdot 10^4$ , эрбия -  $0,79 \cdot 10^4$ . Чувствительность определения неодима и эрбия соответственно составляет 0,05 и 0,6 мкг/мл. Характер зависимости величин оптической плотности растворов равнолигандных комплексов РЗЭ от атомного номера свидетельствует о возможности определения элементов Се-подгруппы в присутствии элементов иттриевой. Возможность проверки на определении содержания элементов Се-подгруппы с эталонными образцами окислов с оценкой правильности.

Иркутский госуниверситет им. А.А.Жданова;

Лаборатория Института общей и неорганической химии АН УССР,

Одесса

А.И.Кириллов, Л.А.Туркина, О.А.Брагина,  
Е.Ф.Гречкин

#### ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ ( III ) В СМЕСИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С целью повышения чувствительности определения Се(III) в смеси окислов РЗЭ нами были синтезированы и применены гомополимер  $\beta$ -феноксиэтилфосфоновой кислоты, химическая формула которой  $[(C_6H_5OCH_2CH_2P(O)(OH)_2)]_n$  и ее сополимеры с простыми виниловыми эфирами.

Их синтез осуществлялся сополимеризацией винилфенилового эфира с дихлорангидридом  $\beta$ -феносксивинилфосфоновой кислоты с одновременным гидролизом водой атомов хлора при фобфоре.

Исследование комплексообразования этих реагентов с ионами  $\text{Ce(III)}$  показало, что образуются водорастворимые комплексные соединения, поглощающие в УФ-области спектра с максимумом при 340 нм. Наибольшая оптическая плотность растворов комплексов наблюдается при pH 12. Зависимость оптической плотности от концентрации  $\text{Ce(III)}$  пропорциональна до 100 мкг/мл, чувствительность определения составляет для реагентов с молекулярным весом 1150-300 соответственно 0,15-0,65 мкг/мл, что в 10 раз выше чувствительности в ранее разработанных методах. При этом также повышается избирательность реакции. На величину оптической плотности комплексов  $\text{Ce(III)}$  не сказывается присутствие других РЗЭ до соотношения  $[\text{Ce}] : [\text{РЗЭ}] = 1:50$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  оказывают влияние при соотношении 1:1,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{-2}$  в соотношении 1:10.

Проведенные исследования дают возможность проводить определения  $\text{Ce(III)}$  в смеси РЗЭ, а также в некоторых природных объектах с чувствительностью 0,15 мкг/мл, воспроизводимостью 8-10 %.

Иркутский госуниверситет им. А.А.Ладанова

Т.И.Шуропова, В.М.Иванова, А.И.Бусев

#### ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯ КАК РЕАГЕНТЫ НА ИРИДИЙ

Спектрофотометрически исследовано комплексообразование иридия (III, IV) с пиридиновыми и тиазольными оксиазосоединениями: 4-(2-пиридиллазо)-резорцином (ПАР), 4-(2-тиазолиллазо)-резорци-

ном (ТАР), 4-(2-тиазолилazo)-6-метил-1-моноэтиламино-3-фенолом (ТААК), 4-(2-тиазолилazo)-1-диэтиламино-3-фенолом (ТААБ), 4-(2-тиазолилazo)-6-метил-3-фенолом (ТАК) и 4-(2-тиазолилazo)-6-метокси-3-фенолом (ТАМГ). Комплексообразование возможно только при длительном нагревании растворов, в присутствии ацетата и смешивающихся с водой органических растворителей. Соединение образует иридий (III) независимо от его степени окисления в исходном растворе.

Найдены оптимальные условия комплексообразования: время нагревания, концентрация реагента и органического растворителя.

Изучено влияние природы диазо- и азосоставляющих, их положения на свойства комплексов: молярные коэффициенты поглощения, молярные отношения компонентов, устойчивость комплексов, контрастность при комплексообразовании.

Проведено сравнение свойств комплексов в рядах: гетероциклическое оксидазосоединение - ионы платиновых металлов и гетероциклические оксидазосоединения - ион платинового металла.

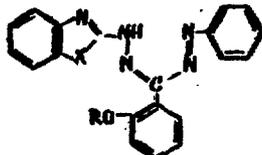
Наиболее ценные реагенты рекомендованы для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения иридия.

Московский госуниверситет им. М.В.Ломоносова

В.Н.Подчайнова, Л.Ф.Дубинина, Г.Н.Липунова,  
Л.В.Родненко, Н.П.Беднягина

#### ИЗУЧЕНИЕ 1-ФЕНИЛ-3-О-ОКСИ(МЕТОКСИ)ФЕНИЛ-5-ГЕТАРИЛФОР- МАЗАНОВ КАК ВОЗМОЖНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ИОНЫ РТУТИ(II)

Спектрофотометрически исследован процесс комплексообразования с ионами H (II) 5-гетарилформазанов общей формулы:



X:  $NCH_2C_6H_5SO$

R: H,  $CH_3$

Показано, что в зависимости от строения формазаны обладают различным эффектом комплексообразования, молярным коэффициентом поглощения и оптимальным интервалом pH для комплексообразования. Наибольший батохромный эффект комплексообразования наблюдается для 5-бензотриазолия (бензоксазолия)-3-о-оксиформазанов ( $\Delta\lambda \sim 130 - 140 \text{ нм}$ ), для других формазанов  $\Delta\lambda$  составляет 50-110 нм. Для всех изученных формазанов ртутные комплексы окрашены намного ярче, чем никелевые, медные, цинковые и кобальтовые комплексы. Оптимальным интервалом pH для комплексообразования является область 5-12. В этом интервале значений pH окраска комплекса образуется очень быстро и устойчива длительное время.

Молярный коэффициент поглощения образующихся комплексов колеблется от  $12 \cdot 10^3$  у 5-близоксазолия-3-о-оксиформазана до  $49 \cdot 10^3$  у 5-бензотриазолия-3-о-оксиформазана. Вычисленные константы нестойкости лежат в пределах  $10^{-19} - 10^{-26}$ . Состав образующихся в растворе комплексов для всех исследованных формазанов  $Lig_2Me$

Комплексы выделены в кристаллическом состоянии и физико-химическими методами изучается их строение.

Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова, Свердловск

А.Е.Мартirosов, Н.Т.Талипов, М.М.Абдураманов  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАМОДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТА С  
N-МЕТИЛАНАБАЗИИ -  $\alpha'$ -АЗО-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНОЛОМ

N-метиланабазини -  $\alpha'$ -азо-диметиламинофенол образует с кобальтом интенсивно окрашенное соединение, спектр поглощения которого характеризуется двумя максимумами: при 545 нм и 580 нм. Максимум поглощения реагента находится в области 460 нм.

Анализ спектров поглощения при различных значениях pH позволяет сделать заключение о наличии комплекса одного состава.

Наибольшая полнота связывания кобальта в комплекс наблюдается при pH 4,5, однако комплекс устойчив и в сильно кислой среде (4н HCl). Молярный коэффициент поглощения комплекса  $8 \cdot 10^4$ .

Методом изомолярных серий и методом переменных концентраций определен стехиометрический состав комплекса, в котором соотношение компонентов  $[Co] : [R] = 1:2$ .

Растворы комплекса подчиняются закону Бера в пределах концентраций 0,04 - 0,4 мкг Co/мл.

Проверено влияние посторонних ионов на определение кобальта. Метод применен к анализу образцов сплавов.

Ташкентский госуниверситет им. В.И.Ленина

В.В.Сачко, В.Д.Аникеева, Ф.П.Горбенко

#### ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С РЕАГЕНТОМ 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

Реагент 1-(2-пиридазо)-2-нафтол (ПАН) широко применяется для экстракционно-фотометрического определения многих элементов. Нами найдено, что щелочноземельные элементы с реагентом ПАН образуют внутрикомплексные соединения, экстрагирующиеся органическими растворителями.

В щелочной среде комплексы Ca и Sr, Ba с ПАН экстрагируются как неполярными, так и полярными растворителями. Комплекс бария с ПАН в неполярных растворителях флотируется и только в полярных

растворителях и их смесях с неполярными наблюдается количественная экстракция.

Состав экстрагирующихся комплексов Са,  $Zr$  и Ва с ПАН изучен методом сдвига равновесия, методом изомолярных серий, методом молярных отношений и препаративным методом. Найдено, что экстрагируются комплексы с соотношением  $[Me] : [ПАН] = 1:2$  (Me - Са,  $Zr$ , Ва). Полярный растворитель входит в состав экстрагирующихся комплексов.

Изучена экстракция Са,  $Zr$  и Ва с реагентом ПАН в зависимости от pH водной фазы, концентрации реагента и металла в зависимости от природы органического растворителя.

В ряду Са,  $Zr$ , Ва  $pH_{50}$  увеличивается. Увеличение концентрации реагента в 10 раз уменьшает  $pH_{50}$  на единицу. Константа экстракции для Са,  $Zr$  и Ва составляет  $3,25 \cdot 10^{-17}$ ;  $2,20 \cdot 10^{-19}$ ;  $1,10 \cdot 10^{-20}$  соответственно. Природа растворителя существенно влияет на экстракцию.

Рассмотрено уравнение экстракции, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными.

На основании проведенных исследований разработаны методики определения щелочноземельных металлов в материалах сложного состава.

ВНИИ электронреактив, Донецк

М.Ф.Григорьева, Е.Б.Носова, И.А.Церковницкая

ВЫЯСНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РЕАГЕНТОВ ГРУППЫ  
АЗОКРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ ( IУ ) и  
ВАНАДИЯ ( Ш )

Проведено исследование аналитических возможностей азокрасителей, выпускаемых промышленностью в широких масштабах для определения микроколичеств ванадия (Ш) и ванадия (IУ).

Изучено взаимодействие ванадия (V) и ванадия (IV) с органическими реагентами: спадисом, галлионом, пикрамин-эпсилон, бериллоном II, карбоксмарсеназо, кальционом ИРЕА спектрофотометрическим методом.

В исследуемом интервале концентраций ионов водорода наблюдается окисление ванадия (V) до четырехвалентного состояния; ванадий (IV) образует с указанными реагентами окрашенные комплексы. Для выяснения состава и устойчивости комплексных соединений, полученные спектры органических реагентов и их комплексов с ванадием (IV) разлагались на гауссовы составляющие.

В изученных соединениях ванадия (IV) определены следующие характеристики: состав, константы устойчивости, истинный молярный коэффициент поглощения, степень полимеризации, число ионов водорода, вытесняемых при комплексообразовании. Обсужден механизм взаимодействия ванадия (V) и ванадия (IV) с азокрасителями. Проведено сопоставление строения органических соединений с аналитическими характеристиками комплексов. По основным аналитическим характеристикам: чувствительности, контрастности, избирательности, прочности образующихся соединений наиболее перспективны для определения ванадия (IV) является применение реагентов галлиона и карбоксмарсеназо.

Ленинградский госуниверситет им. А.А.Дданова

И.И.Лузьякина, Э.А.Морган, Н.А.Власов  
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАГЕНТОВ НА ВАНАДИЙ  
( IV, V )

С целью выбора наиболее перспективных реактивов для фотометрического определения ванадия нами проведено сравнительное изучение реакций комплексообразования ванадия ( IV, V ) с 16

органическими реагентами, являющимися представителями азокрасителей и трифенилметанового ряда.

Результаты исследования, в частности, показали, что независимо от степени окисления ванадия, реакции комплексообразования протекают в слабокислой и нейтральной средах, при этом  $V(IV)$  является более реакционноспособным, чем  $V(V)$ ; он образует более прочные комплексы, а сами реакции комплексообразования характеризуются большей чувствительностью. Реагенты, содержащие арсо- или карбокси- группы в о-положении к азо-группе ( арсоназо-I, торон, кальсон ), взаимодействуют только с ионом ванадила и не взаимодействуют с  $V(V)$ .

На прочность комплексов ванадия с о,о-диоксиазокрасителями большое влияние оказывают заместители в фенольном ядре. Значительное возрастание прочности комплексов наблюдается при наличии в орто- и пара-положении к гидроксильным группам негативных заместителей (  $Cl^-$ ,  $SO_3H^-$ -группы ).

Из трифенилметановых красителей с ванадием взаимодействуют только те, которые имеют кислородсодержащие группы в о-положении друг к другу. Наиболее прочные комплексы ванадия образует с реагентами, содержащими иминодиацетатные и глициновые группы ( глицинтимоловый синий, глицинкрезоловый красный, ксиленоловый оранжевый ).

В зависимости от концентрации лиганда с трифенилметановыми красителями ванадий образует комплексы состава  $[V]:[L] = 1:1$  или  $1:2$ . С азокрасителями ванадий образует комплексы состава только  $1:1$  независимо от концентрации лиганда.

Чувствительность реакций комплексообразования ванадия с реагентами трифенилметанового ряда, как правило, выше, чем с азокрасителями.

Иркутский госуниверситет; Институт нефти и углехимического синтеза при Иркутском госуниверситете

В.Н.Авилаина, О.В.Иванов, Л.И.Никольская,  
В.М.Дзюмко

### 3,4,5-ТРИЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРАЗОЛЫ - АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

Радиохимическим методом изучена зависимость коэффициента распределения галлия(III) и индия(III) при извлечении из соляно-кислых растворов 3,4,5-тризамещенными пиразолами от длины алкильных заместителей в 3,4,5-положениях ядра пиразола, состава водной фазы, концентрации катионов и экстрагентов, природы разбавителя.

Методом сдвига равновесия установлено, что при извлечении  $1 \cdot 10^{-4}$ М галлия из 7 М HCl и индия из 4 М HCl раствором 3,4,5-тризамещенных пиразолов в бензоле соотношение металл:лиганд в экстрагируемых комплексах равно 1:1.

Показано, что в области 7 М соляной кислоты галлий(III) при экстракции 3,5-ди-н.-гексил-4-пентилпиразолом в бензоле имеет коэффициенты распределения равные  $10^2 - 10^3$ , в то время как коэффициенты распределения индия(III) не превышают  $1 \cdot 10^{-3}$ . В связи с этим была изучена возможность экстракционного разделения галлия(III) и индия(III) при извлечении ( $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}$ )М растворов галлия(III) при совместном присутствии с ( $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}$ )М растворов индия(III) из 7М HCl 0,1М раствором 3,5-ди-н.-гексил-4-п.-пентилпиразолом в различных разбавителях.

Рассчитаны интегральные факторы разделения галлия(III) и индия(III), равные в бензоле ( $5,44 = 0,66$ ) $\cdot 10^2$ , 1,2-дихлорэтаноле ( $5,60 = 0,09$ ) $\cdot 10^2$ , нитробензоле ( $6,03 = 0,04$ ) $\cdot 10^2$ .

ВНИИ химических реактивов и особо чистых веществ, Москва

Н.Н.Высокова, А.М.Лукин, Г.С.Петрова

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО И  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ

В качестве металлохромных индикаторов для комплексометрического определения скандия исследован ряд о,о -диоксиазосоединений на основе  $\beta$ -нафтола и нафтойной кислоты и отличающихся заместителями в 3 и 5 положении бензольного ядра.

Изучены кислотно-основные свойства указанных органических красителей. Все они являются слабыми трех- или четырехосновными кислотами и образуют устойчивые внутрикомплексные соединения со скандием. Установлено, что при титровании скандия раствором динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (ИЭДТУ) в водной среде наиболее контрастное и четкое изменение цвета в эквивалентной точке возможно только при применении соединения, содержащего в качестве заместителя нитрогруппу (рН 1,5 - 4,6). При использовании неводных сред, содержащих до 60-70 % ацетона или этанола, четкое и контрастное изменение цвета наблюдается в присутствии всех реагентов в интервале рН 2,0-4,0.

Сравнение металл-индикаторов по селективности показало, что индикатор, содержащий в качестве заместителя нитрогруппу, при определении скандия в водной среде значительно превосходит остальные при использовании их как в водной, так и в неводной средах.

Определению скандия с ним при рН 2,0 не мешают 200 мг алюминия, кадмия, лантана, 150 мг марганца, 100 мг кальция, стронция, натрия, калия, цинка, 50 мг редкоземельных элементов иттриевой подгруппы, свинца, 10 мг иттрия, 2 мг вольфрама, хрома, 1 мг никеля. Определению мешают медь, цирконий. Индикатор по

четкости и контрастности изменения цвета в эквивалентной точке не уступает, а по селективности к редкоземельным элементам, цинку, алюминию и др. значительно превосходит мурексид и ксиленоловый оранжевый. Обработка результатов определения скандия в его солях и окиси по методу математической статистики с помощью мурексида, ксиленолового оранжевого и исследованного индикатора показала, что расхождения между методами определения с помощью этих индикаторов несущественны и носят случайный характер. При определении скандия в присутствии никеля, цинка и небольших количеств железа(II) относительная ошибка определения  $\pm 0,4 \%$  с ксиленоловым оранжевым  $\pm 0,9 \%$ . С мурексидом определение скандия в этой смеси невозможно.

Все исследованные соединения могут применяться также для спектрофотометрического определения скандия. Разработаны оптимальные условия применения их, проведены сравнительные исследования по чувствительности и селективности реакции.

ВНИИ химических реактивов и особо чистых веществ, Москва

Н.Ф.Лисенко, Г.С.Петрова

ЦИКЛОГКСАНТРИОНТРИОКСИМ – НОВЫЙ РЕАКТИВ НА  
ЖЕЛЕЗО (II)

Спектрофотометрическим методом изучено комплексобразование синтезированного в Московском ВНИИ химических реактивов циклогексантрионтриоксима ( триоксима ) с железом (II). Реактив взаимодействует с железом (II) в интервале pH 0–11 с образованием трех комплексных соединений. Первый комплекс с  $\lambda_{\text{макс}} = 490 \text{ нм}$  возникает в сильно кислой среде, достигая максимального выхода

при pH 1. Второе комплексное соединение ( $\lambda_{\text{макс}} = 580 \text{ нм}$ ) начинает образовываться с pH 3. Образование последнего комплексного соединения, поглощающего в более длинноволновой области ( $\lambda_{\text{макс}} = 570 \text{ нм}$ ), наблюдается в нейтральной или слабощелочной средах.

Для наиболее интересного в практическом аспекте первого комплекса определено соотношение компонентов, рассчитаны молярный коэффициент погашения и константа нестойкости, выявлены оптимальные условия взаимодействия реактива с железом(II).

Определению Fe(II) с триоксимом в кислой среде не мешают  $\text{Zn, Cd, Mn, Al, Fe(III)}$ , 200-кратные количества Hg(II), 8-10-кратные количества Pb, Bi, равные количества Ni, Co, Cu.

Сравнение триоксима с наиболее распространенными реактивами на Fe(II) показало, что по чувствительности ( $E$  комплекса составляет  $10 \cdot 10^3$ ) и избирательности указанный реактив близок к  $\alpha$ -фенантролину и превосходит  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил.

Проведено определение железа(II) с триоксимом в некоторых объектах.

Саратовский Государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

О.А.Татаев, Э.В.Борзова, Е.А.Яршова

#### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕРИЯ И ТОРИЯ С АРСЕНАЗОМ

В настоящем сообщении подробно изучены цветные реакции тория и церия с арсеназом М. Торий и арсеназом М реагируют с образованием комплексного соединения, обладающего максимумом светопоглощения при 660 нм ( $\Delta\lambda = 120 \text{ нм}$ ) и устойчивого в области pH 0,5 - 4,0.

Церий реагирует с арсеназо М в интервале рН 1,5 - 4,5 с образованием комплексного соединения, обладающего максимумом поглощения при 640 нм ( $\Delta\lambda = 100$  нм).

Методами молярного отношения, изомолярных серий и сдвига равновесия установлены соотношения компонентов в комплексах, которые оказались равными 1:1 и 1:2.

Для выяснения механизма комплексообразования определено число протонов выделяющихся в реакциях и определены заряды комплексных соединений. Расчитаны константы устойчивости комплексных соединений, а также константы равновесия их образования на основании зависимости величин оптических плотностей растворов от рН.

На основе полученных данных разработаны методы спектрофотометрического определения церия и тория в различных объектах.

Дагестанский госуниверситет им. В.И.Ленина;

Дагестанский сельскохозяйственный институт, Махачкала

О.В.Манджгаладзе

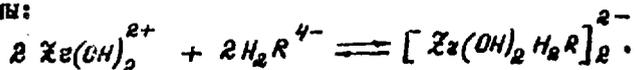
#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ЦИРКОНИЯ И СТИЛЬБАЗО

Спектрофотометрическим методом установлено соотношение циркония и стильбазо в комплексе, влияние рН на комплексообразование, формы взаимодействующих ионов реагента и металла. Полученные результаты были подтверждены ИК-спектроскопическим исследованием.

При взаимодействии стильбазо с цирконием образуются два комплекса: в сильнокислой среде (рН 1,0) с соотношением ком-

полюсов  $[Zr]:[R] = 1:1$  и в слабощелочной (рН 9,0) 1:2, который легко разрушается.

Предполагается, что в реакции принимают участие комплексобразующий двухзарядный катион циркония и ионизированный по двум оксигруппам хинонгидразонный анион реагента таутомерной формы:



Полученные данные показали, что стильбазо успешно можно применять для фотометрического определения циркония.

Тбилисский госуниверситет

Л.В.Холевинская, Г.Н.Липунова, С.Л.Мерцапов

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Нами исследовано комплексобразование кадмия и цинка с серией бензазолдформазанов (варьировались заместители в 1,3- и 5-положениях формазановой группировки).

Изученные формазаны при соизмеримой с дитизионом чувствительности обладают большей избирательностью. Природа заместителей в формазановой группировке влияет на контрастность и чувствительность, и как правило, не оказывает большого влияния на селективность действия формазана как аналитического реагента.

Разработаны условия экстракционно-фотометрического определения кадмия и цинка, изучен состав образующихся соединений в кристаллах и в растворе. Показана возможность определения микрограммовых количеств указанных металлов при однократной

экстракции. Существенным преимуществом изученных формазонов является высокая устойчивость растворов как самого реагента, так и комплексов.

Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова, Свердловск

В.Н.Горькова, Г.С.Петрова, В.А.Шевко

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКСИМОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОГЕКСАНА КАК РЕАГЕНТОВ НА НИКЕЛЬ И ПАЛЛАДИЙ

Проведено спектрофотометрическое изучение взаимодействия никеля с 1,2,8-циклогексантриондиоксимом - 1,2,8 (I), 1,2,8-циклогексантриондиоксимом -1,2 (II) и 1,2-циклогександиондиоксимом-1,2 (III) и палладия с I и III реагентами. Определены состав, коэффициенты молярного поглощения и прочность образующихся комплексов. Выяснено меньшее влияние некоторых элементов на комплексообразование никеля и палладия с исследуемыми реагентами. Показано, что взаимодействие никеля с реагентом I, а палладия с реагентом II по оптимальному интервалу pH, чувствительности и избирательности практически идентично взаимодействию никеля и палладия с нитроксимом (реагент III). Реагент II также является перспективным для определения никеля в щелочной среде.

Изучена возможность использования реагента I для гравиметрического определения никеля и палладия. Установлены оптимальные условия осаждения и выяснен круг мешающих ионов. Показана возможность использования реагента для гравиметрического определения никеля в его солях и палладия в смеси солей платиновых металлов.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод о возможности замены в методах определения никеля и палладия трудно-синтезируемого реагента ниоксима-1,2,8-циклогексантримонитро-оксимом-1,2,8 и 1,2,8-циклогексантримонидмоксимом-1,2, синтез которых значительно проще.

НИИ Саратовского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского

Л.М.Подгорная, Р.И.Назарова, В.И.Григорьева,  
Л.П.Снагощенко

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ  
ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ  
ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

Синтезированы *p*-метил-, метокси-, нитробензгидроксамовые кислоты. Установлено, что *p*-метил-, метоксибензгидроксамовые кислоты образуют с ванадием спирторовастворимые комплексы. Введение нитро-группы в *p*-положение по отношению к функциональной группе  $\begin{array}{c} \text{HN}-\text{C}=\text{O} \\ | \quad | \\ \text{OH} \end{array}$  нарушает процесс комплексообразования.

Детально исследованы устойчивость комплексов во времени, влияние избытка реагента, а также зависимость выхода комплекса от pH среды. Рассчитаны коэффициенты молярного поглощения. Все исследования проведены в системе бутанол-вода.

Интервал pH изменяется от 3, HCl до pH = 5,0. Максимальный коэффициент молярного поглощения соответствует комплексу  $\text{VO}_2^+$  с *p*-метоксибензгидроксамовой кислотой ( $\epsilon_{\text{макс}} = 5,25 \cdot 10^3$ ).

Произведен расчет  $\pi$ -электронного строения синтезированных соединений. Расчет проводился методом МОЛКАО в полуэм-

прическом приближении метода самосогласованного поля. При расчете учитывалось взаимодействие 25-однократно возбужденных конфигураций и использовали программу PPP-20.

Распределение электронной плотности на  $-CO$ -группе согласуется с изменением коэффициента молярного поглощения комплексов.

Дарьковский инженерно-строительный институт

Ю.М.Дедков, Т.Я.Каляниченко, Н.Г.Кондратюк,  
Г.В.Кочетова

### о,о'-ОКСИАМИНОАЗСОСоеДИНЕНИЯ КАК РЕАГЕНТЫ НА НЕКОТОРЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В качестве фотометрических реагентов для определения меди, кобальта, никеля изучены о,о'-оксиаминоазсо соединения ( группы нитроксаминназо ). Эти реагенты взаимодействуют с медью при pH = 8+6, с кобальтом при pH = 5,8+9,2 и никелем при pH = 5+6. Методами спектроскопии и ИК-скопии получены данные о строении комплексов. Отношение компонентов металл-реагент равно 1:2 ( медь ), 1:3 ( кобальт ), 1:2 ( никель ).

Определены константы ионизации реагентов, исследована их таутомерия. Наиболее чувствительные реакции с указанными металлами дает нитроксаминназо. Оптические характеристики реакций следующие: для меди  $\epsilon = 40,8 \cdot 10^3$ ,  $\Delta\lambda = 50$  нм,  
 $\lambda_{\text{раб}} = 550$  нм, для кобальта  $\epsilon = 3,32 \cdot 10^4$ ,  $\Delta\lambda = 100$  нм,  
 $\lambda_{\text{раб}} = 662$  нм, для никеля  $\epsilon = 25 \cdot 10^3$ ,  $\Delta\lambda = 70$  нм,  
 $\lambda_{\text{раб}} = 585$  нм. Определение этих металлов в присутствии маскирующих агентов ( цитратов, тартратов, фосфатов, аскорбиновой

кислоты ) не мешают большие количества железа, молибдена, магния, циркония и других металлов. Варьируя условия анализа, возможно определить медь в присутствии кобальта и никеля поддерживая pH = 8, и кобальт и никель в присутствии меди введеншем тиомочевине. Сравнение метода определения меди, кобальта и никеля с нитроксиминазо показало, что по избирательности эти методы превосходят метод с использованием пикрамина - E для меди, диметилглиоксима для никеля и нитрозо- R - соля для кобальта.

Разработаны методики определения указанных элементов в продуктах металлургического производства.

ВНИИ ВОДГЕО, Москва

О.П.Рябушко, Г.С.Мацябура

#### ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТИОКЕТОНА МИХЛЕРА С НЕКОТОРЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Тиокетон Михлера, 4,4 -бис(диметиламино)тиобензофенон представляет интерес как очень чувствительный органический реагент для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения ряда элементов.

Изучение состояния реактива в растворах показало, что атом серы в молекуле тиокетона имеет большое сродство к протону и в условиях взаимодействия с металлами находится в форме тиокетона с протонированным атомом серы.

Тиокетон взаимодействует с образованием ярко-окрашенных комплексных соединений с серебром, золотом, медью, ртутью, палладием и платиной. Изучено комплексообразование металлов в водно-спиртовой, водно-диметилформамидной средах при экстрак-

ции изо-амиловым спиртом и хлороформом. Показано, что природа растворителя влияет на процесс комплексообразования. Изучены оптимальные условия образования комплексов. Определен их состав. Выяснен механизм образования комплексов.

Изучены окислительно-восстановительные свойства реактива. Комплексные соединения указанных металлов характеризуются высокими значениями молярных коэффициентов. Так для 50 %-ной водно-этанольной среды  $\epsilon$  равны для: Ag  $-9,6 \cdot 10^4$ , Au  $-1,65 \cdot 10^5$ , Hg  $-1,25 \cdot 10^5$ , Pd  $-2 \cdot 10^5$ , Pt  $-1,85 \cdot 10^5$ . Разработаны методы определения металлов с тиокетоном. Чувствительность определения составляет в водно-спиртовой среде для палладия  $-0,05$  мкг, для остальных металлов  $-0,1$  мкг в 10 мл пробн.

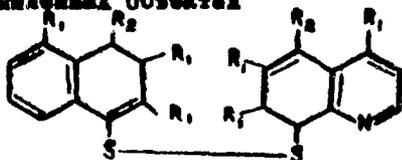
Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко;

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев

А.П.Стурис, Ю.А.Банковский

НОВЫЕ ВЫСОКОИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ  
ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕДИ В ПРИРОДНЫХ И  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

8,8 -дихинолилдисульфид и его производные являются наиболее избирательными из известных органических аналитических реагентов для количественного экстракционно-фотометрического определения микроколичеств меди в самых разных природных и промышленных объектах



где  $R_1 = -CH_3$ ,  
 $R_2 = -F, -Cl, -Br, -I,$   
 $-OCH_3, S - alk$

Природа и положение заместителя в молекуле реагента позволяют изменить условия и чувствительность реакции определения меди. Замещение атома водорода в положении "5" хинолинового ядра  $\alpha$ -алкильными радикалами дает возможность, например, с помощью 8,8'-(5,5'-ди- $\alpha$ -амил) дихинолилдисульфида, экстрагировать не только микро-, но и большие количества меди из различных объектов. 8,8'-Дихинолилдисульфид и его производные взаимодействуют только с ионами одновалентной меди. При этом дисульфиды восстанавливаются до 8-меркаптохинолина или его производных в количестве, строго эквивалентном присутствующему количеству меди. В результате реакции образуются интенсивно окрашенные и хорошо экстрагирующиеся фтороформом внутрикомплексные соединения меди состава  $CmR_n$ . Для восстановления меди (II) до меди (I) применяют гипофосфит, сульфит натрия, гидроксиланин или аскорбиновую кислоту. Используя для экстракции 10 мл 0,2-0,5 % раствор реагента в хлороформе, можно определить от 2 до 50 мкг в 50 мл. Ошибка определения не превышает  $\pm 5$  %.

С помощью 8,8'-дихинолилдисульфида и его производных возможно определение меди в присутствии больших количеств всех металлов Периодической системы. Определение меди возможно в широком интервале концентрации водородных ионов (pH 2-12). Не мешает определению большинство анионов. Определение меди возможно также на фоне сильно преобладающих количеств благородных металлов без их предварительного отделения. Определение микроколичеств меди в чистом золоте производят в присутствии восстановителя - сульфата натрия. При определении меди в серебре последнее предварительно связывают в устойчивый йодидный комплекс; pH раствора ( $\sim 9$ ) устанавливают аммиачным буферным раствором восстановитель - аскорбиновая кислота. В случаях платины (II) и

палладия (П) определение меди проводят в присутствии аскорбиновой кислоты. По разработанным методикам возможно определение от 2 до 50 мкг меди при соотношениях  $Cu : Au = 1:50000$ ;  
 $Cu : Ag = 1:10\ 000$ ;  $Cu : Pt = 1:10\ 000$ ;  $Cu : Pd = 1:5\ 000$ .

Институт неорганической химии АН ЛатвССР, Рига

Д.Э.Варума, М.Э.Красовска, П.И.Брусиловский  
НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ 8-МЕРКАПТО-  
ХИНОЛИНА ( ТИОКСИНА )

8-Меркаптохинолин и его некоторые производные зарекомендовали себя в фотометрических, радиохимических и амперметрических методах анализа. Ранее были синтезированы и исследованы 5- $\beta$ -алкильные производные тиооксина, которые были предложены для экстракции как микроколичеств, так и больших количеств тяжелых металлов, а также в качестве высокоизбирательных реагентов для определения микроколичества палладия на фоне других платиновых металлов.

В связи с этим представляет интерес исследование 0-алкильных производных тиооксина. В данной работе изучены свойства и взаимодействие с ионами металлов ранее синтезированных нами 4-метокси-, 5-метокси- и 6-метокси-8-меркаптохинолина.

Спектрофотометрическим определены показатели брутто-констант ионизации ( $K_1$  и  $K_2$ ), вычислены показатели индивидуальных констант ионизации и константа таутомеризации ( $K_t$ ).

Из найденных индивидуальных констант ионизации следует, что способность к образованию цвиттерионной формы ( $K_t$ ) в общем увеличивается с увеличением основных свойств атома азота и кислотных свойств N-группы.

Заместитель в молекуле тиооксина	$K_1$	$K_2$	$K_A$	$K_B$	$K_C$	$K_D$	$K_+$	$RH^+$ , %
4- $OCN_3$	2,42	10,22	2,42	5,06	10,22	7,58	485	99,8
5- $OCN_3$	3,82	8,34	4,38	3,96	7,78	8,20	0,88	27,5
6- $OCN_3$	1,95	8,48	1,96	3,76	8,47	6,67	68,5	98,4

Изследованы физико-химические свойства ( интервалы экстракции, спектры поглощения, состав в хлороформенных экстрактах, устойчивость в двухфазных системах, растворимость в хлороформе) внутрикислотных соединений ( ВКС ) 4-метокси-, 5-метокси- и 6-метокси-8-меркаптохинолина с ионами  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Zn^{3+}$ ,  $Sc^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $MoO_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pl^{2+}$ ,  $Os^{3+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,  $WO_2^{2+}$ .

Состав ВКС этих металлов, т.е. количество молекул реагента, связанных с центральным атомом в молекуле ВКС, соответствует заряду катиона. ВКС сурьмы, висмута и марганца присоединяют дополнительные молекулы реагентов (  $RH$  ), образуя комплексы состава  $SbR_3 \cdot RH$ ,  $BiR_3 \cdot RH$  и  $MnR_2 \cdot 2RH$ , в которых  $Sb$ ,  $Bi$  и  $Mn$  проявляют координационное число восемь. Экстрагируемость хлороформом ВКС  $CH_3O$ -производных тиооксина значительно хуже экстрагируемости ВКС  $CH_3S$ -производного, что можно объяснить образованием водородных связей кислородом  $CH_3O$ -группы с молекулами воды.

Метоксипроизводные тиооксина могут представлять интерес для экстракционно-фотометрического определения серебра, вследствие хорошей экстрагируемости комплекса органическими растворителями в отличие от тиооксина и других его производных. Различия в устойчивости ВКС к действию водородных ионов и расположение максимумов поглощения ВКС в очень широком интервале длин

волн / 4- $\text{OCH}_3$  346-528 нм, 5- $\text{OCH}_3$  397-582 нм, 6- $\text{OCH}_3$  368-534 нм/  
и хорошая растворимость в инертных органических растворителях от-  
крывает возможность для избирательного экстракционно-фотометри-  
ческого определения ряда тяжелых металлов.

Институт неорганической химии АН ЛатвССР, Рига

А.М.Аришкевич, Л.М.Куценко, Т.М.Алуева, М.П.Стовпечко,  
Т.Г.Федан, А.Г.Долгая, Т.Г.Чередниченко, А.А.Болокри-  
шская, Т.С.Сажина

#### ПРИМЕНЕНИЕ ДИМЕРКАПТОДИПИРОНОВ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В работе приведены разработанные методы анализа многих  
материалов металлургической и металлообрабатывающей промышленнос-  
ти по определению в них свинца, олова, меди, кадмия, серебра, ртути,  
висмута, таллия и др. элементов с помощью димеркаптодипиронов.

При оценке и выборе наилучших реагентов на отдельные  
элементы учитывали чувствительность и селективность реагента, проч-  
ность образующихся соединений металлов, характер формы кривой  
титрования, высоту переменного тока пика / в случае полярографии/  
и скачка электродного потенциала / в случае потенциометрии/,  
значения молярных коэффициентов поглощения / в случае фотометрии/,  
а также выход реагента при синтезе.

Диспетровский металлургический институт

А.И.Бусев, Л.Н.Симонова, Р.М.Толстякова

**НАФТИЛВИСМУТОЛ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ГРУППОВОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ  
И ПОСЛЕДУЮЩЕГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЯДА  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

В настоящей работе для группового экстракционно-атомно-абсорбционного определения предложена система "нафтилвисмутол-циклогексанон". Достоинствами нафтилвисмута как экстракционного реагента являются устойчивость в кислых средах, низкие значения pH экстракции комплексов металлов, доступность исходных продуктов для синтеза.

Показано, что экстракция микропримесей количественно происходит в интервалах pH:  $Zn(Ш)$  (0,8-1,2),  $Zn(IV)$  (0,8-1,5),  $Cd(II)$  (2,0-5,5),  $Bi(Ш)$  (0,9-2,5),  $Sb(II)$  (0,8-7,5),  $Zn(III)$  (3,0-4,5),  $Pb$  (2,0-4,5). Экстракты устойчивы в течение времени необходимого для анализа. На основании полученных данных возможно групповое концентрирование: при pH 0,8-1,0 микропримесей индия, висмута, олова и меди, при pH 1,5-2,0 - висмута, меди, кадмия и свинца, при pH 3,0-4,5 - меди, кадмия, цинка и свинца.

Исследовано взаимное влияние изучаемых элементов на экстракционное равновесие. Результаты показали, что при достаточной концентрации реагента взаимного влияния не происходит.

Изучено влияние на экстракционное концентрирование присутствия в водной фазе посторонних ионов. Установлено, что на экстракционное концентрирование не влияет большое содержание в водной фазе солей натрия, калия, марганца, кобальта, никеля и алюминия. Это позволяет производить групповое концентрирование микропримесей из соответствующих сплавов, электролитов, минерального сырья. Мешающее влияние ионов железа было устранено введением фторидов.

Исследовано влияние на экстракционное концентрирование присутствия в водной фазе больших концентраций фторидов, цианидов, роданидов, оксалатов, тартратов, цитратов, комплексона III и сульфосалициловой кислоты, что позволило выбрать оптимальный маскирующий фон.

Разработана методика группового концентрирования микропримесей меди, кадмия, свинца и цинка в виде комплексов с нафтилвисмутолом с последующим атомно-абсорбционным определением для ряда образцов природного и промышленного происхождения: вулканических возгонов и ультракислой воды вулканического озера, солей кобальта и никеля и сплава на никелевой основе. Правильность проделанных определений была проверена методом "звездочка-найдею". Получены вполне удовлетворительные результаты для группового концентрирования микропримесей с содержанием их в образце в количествах  $n \cdot 10^{-3}$  -  $n \cdot 10^{-4}$  %.

Московский госуниверситет им. М.В.Ломоносова

А.В.Долгоров, В.Н.Ежов, Д.Ф.Зибарова,  
А.П.Лукоянов

#### ДИТНОПИРИЛМЕТАН - НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В кислых растворах дитнопирилметан (ДТМ) образует интенсивно окрашенные комплексные соединения с золотом, теллуrom, висмутом, реннием, палладием, молибденом, сурьмой, пригодные для определения этих элементов. Исследовано комплексообразование ДТМ с золотом, теллуrom, молибденом, палладием и висмутом, цветные реакции которых представляются наиболее перспективными.

Оптимальными условиями для определения золота являются

1,0-6,0 М по HCl; 10-кратный избыток реагента; для теллура: кислотность-0,01 М по HCl, 25-кратный избыток ДТМ.

Характеристика образующихся соединений ДТМ  
с ионами металлов

Элемент	λ макс	ε	Среда	Соотнош Me:R
Вl	485	24700	2-6 н. H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Вl	585	12600	0,2-2 н. H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1:2
Mo	545	8000	1,2 н. H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1:4
Au	870	35000	1-6 н. HCl	1:8
Te	860	82000	0,01-0,05 н. HCl	1:8
Re	390	11500	1 н. HCl	1:8
Pd	500	9660	1-6 н. HCl	1:2
Sb	410	7800	1-6 н. HCl	1:2

Изучена экстрагируемость золота, теллура с использованием ДТМ и иодида калия в зависимости от кислотности, избытка компонентов в тройной системе и концентрации элемента. Гипсохромное смещение и гиперхромный эффект, наблюдаемые при переходе от водных растворов к хлороформным, можно отнести за счет образования новых соединений со смешанной координационной сферой. Дана оценка избирательности цветных реакций золота и висмута с ДТМ в зависимости от различных условий и присутствия комплексообразующих веществ.

Разработаны методики спектрофотометрического определения золота, теллура и палладия в различных материалах, а также экстракционно-фотометрического определения теллура в пиритном огарке и рудах.

ГосНИИ горнохимического сырья, Либерец Московской области

А.И.Лазарев, В.И.Лазарева, А.В.Долгарев

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ С ДИТИОПИРИДИМЕТАНОМ

В кислой среде при наличии восстановителя дитиопиридиметан (ДТПМ) с рением образует окрашенный комплекс. Фотометрически изучены условия образования этого комплекса в зависимости от концентрации ДТПМ, кислоты, восстановителя, посторонних соединений, времени.

Зависимость выхода комплекса от концентрации соляной кислоты экстремальная. В присутствии титана(III) образуется растворимый окрашенный комплекс, с оловом(II)-окрашенная суспензия. Наибольший выход комплекса наблюдается в 3,8 М растворах соляной кислоты, 0,0025 М ДТПМ, 0,015 г-ион/л титана(III); комплекс формируется в течение 5-7 мин, окраска устойчива в течение нескольких часов. Чувствительность определения рения с помощью данной реакции характеризуется  $E_{390} = 9,0 \cdot 10^3$ . Оптическая плотность линейно зависит от концентрации рения в пределах 0,7-20 мкг/мл рения.

а. Фотометрическими методами смещения равновесия и Асмуса установлено соотношение реагентов  $[K_2(UO)_2] : [ДТПМ] : [H^+] : [Ti(III)] = 1:8:6:8$ . Поведение растворов комплекса на ионообменных смолах характеризует окрашенную часть комплекса, как катион. Полученным результатам соответствует вероятная формула -  $[Re(OH)_2ДТПМ_3Cl]^+$ .

На основании проведенных исследований разработан фотометрический метод определения рения, который отличается малым временем образования комплекса, устойчивостью и избирательностью по молибдену (VI). Метод проверен на сплавах, содержащих вольфрам, молибден, никель (без их отделения). Результаты анализа

удовлетворительно совпадают с другими методами; для вольфрамового сплава найдено  $\lambda_5 = 2,45 \pm 0,044 \%$ .

ГосНИИ горнохимического сырья, Люберцы Московской области

О.М.Петрухин, В.Н.Шелченко, Ю.А.Золотов,  
В.В.Дудина, Е.Г.Рухадзе

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследования последних лет показали, что серусодержащие органические соединения в экстракционных системах образуют координационно-сольватированные комплексы с небольшой группой металлов и представляют собой, в частности, избирательные экстрагенты на благородные металлы. Интересны в этом отношении и производные тиомочевины. Ранее нами для концентрирования платиновых металлов использована дифенилтиомочевина (ДФТМ) (Воробьева Г.А., Золотов Ю.А., Изосенкова Л.А. и др. - Журн. аналит. химии, 1974, 24, 497). Этот реагент, однако, позволяет экстрагировать, например, иридий только из растворов, содержащих медь до концентрации не более  $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

Исходя из предположения, что замена арильного радикала на алкильные может привести к усилению электронодонорных свойств реагентов и к увеличению разницы в устойчивости координационных комплексов платиновых металлов и меди нами были синтезированы и исследованы 1,1-гексаметилен-3-фенил-(ГФТМ), 1-гексаметилен-3-изогексил-(ГИТМ) и 1,3-трет-бутилтиомочевина. Замена фенильного радикала на гексаметиленовый действительно привела к увеличению избирательности ГФТМ по сравнению сДФТМ; ГФТМ позволяет извлекать микроколичества иридия из  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$  растворов меди. Однако ГИТМ по избирательности занима-

от среднего положение между ДГТМ и ГГТМ. Причина такого немонотонного изменения экстракционных свойств соединений при изменении индукционных свойств заместителей обсуждается в докладе.

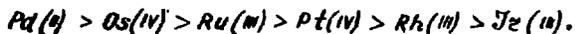
Использование ГГТМ позволяет концентрировать иридий, родий, платину и палладий из растворов сложного солевого состава. ГГТМ и ГИТМ представляют собой интересные экстракционные реагенты и для других благородных металлов.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И.Вернадского АН СССР;  
Московский госуниверситет им. М.В.Ломоносова

Г.П.Межарауп, Э.Ю.Янсон

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ДИТИОКАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ С ИОНАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучено взаимодействие бензолдителиокарбоксовой, 4-хлор-, 4-бром-, 4-метил- и 2-оксибензолдителиокарбоксовых кислот со всеми платиновыми металлами. На основании полученных данных установлено, что только палладий с упомянутыми реагентами взаимодействует при обычной температуре, а остальные платиновые металлы только при нагревании в течение 20 - 70 мин при темп. 90°C. Установлено, что средство образования дителиокарбоксилатов платиновых металлов в основном соответствует средству образования сульфидов убывающему в ряду



Изучена зависимость оптической плотности хлороформных ( в случае 2-оксибензолдителиокарбоксилатов-бутилацетатных ) экстрактов выше перечисленных дителиокарбоксилатов платиновых металлов от pH водной фазы. Установлено, что внутрикомплексные соединения палладия и платины экстрагируются из сильно кислых

сред. Остальные платиновые металлы экстрагируются в виде дитиокарбоксилатов в интервале pH 2-9.

Различными методами определены составы упомянутых дитиокарбоксилатов платиновых металлов в экстрактах, а также установлен состав комплексов в кристаллическом виде.

Изучены электронные и колебательные спектры поглощения перечисленных дитиокарбоксилатов платиновых металлов. Методом Хиккеля проделан квантовомеханический расчет бензол-, 4-хлорбензол- и 4-метилбензолдитиокарбоксилатов палладия и полученные результаты использованы для интерпретации полос поглощения электронных спектров.

Латвийский госуниверситет им. П.Стучки, Рига

Т.В.Чуйко, А.М.Аришкевич, Ф.М.Тудупа

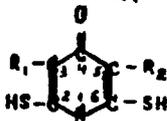
#### ИЗУЧЕНИЕ ДИМЕРКАПТИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III) ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Димеркаптотиопироны ( $H_2A$ ) в кислых средах образуют с золотом(III) малорастворимые внутрикомплексные соединения  $[Au(HA)_3]$ . Последние в водных растворах могут находиться не только в виде ионов золота(III) и димеркаптотиопирона ( $HA^-$ ), но и в виде недиссоциированных молекул. Их устойчивость характеризуется величиной ионного произведения (ИП =  $[Au^{3+}] \cdot [HA^-]^3$ ). Для определения величин ИП нами был использован потенциометрический метод. Полученные величины ионных произведений тиопириондимеркаптитов золота (III) в 1 м  $H_2SO_4$  свидетельствуют о высокой устойчивости комплексов.

Реагент H <sub>2</sub> A	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}_2\Theta \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}_2\Pi \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}_2\Lambda \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}_2\Phi \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}_2\text{M}\Phi \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}_2\text{DM} \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}_2\text{Д}\Theta \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}_2\text{Д}\Phi \\ \vdots \end{array}$
рИП А (НА) <sub>В</sub>	76,7	77,21	78,58	77,18	77,99	77,69	79,52	76,58

В буферном растворе ( рН 6 ) образуется малорастворимое комплексное соединение, -  $\epsilon_{\text{дИП}}$  которого равен 132.

Научно влияние заместителей ( положение - Э,5 ) в молекуле димеркаптопирона на величину ИП. Установлено, что введение алкильных групп приводит к уменьшению ИП соединений, а ароматических групп к повышению ИП. Прочность связи Me - S растет с уменьшением кислотности лиганда



В ряду М-Э-П-А- ( метилдимеркаптопирон - этилдимеркаптопирон-пропилдимеркаптопирон-амилдимеркаптопирон ) и ДМ - ДЭ ( диметилдимеркаптопирон - диэтилдимеркаптопирон ) уменьшается кислотность реагентов и соответственно понижается растворимость их соединений с золотом. Для моно- и дизамещенных молекул наблюдается та же закономерность ( Э-ДЭ ). Для ароматических заместителей наблюдается обратная зависимость ( Ф - ДФ ) ( фенилдимеркаптопирон - дифенилдимеркаптопирон ), вследствие -  $\sigma$ -эффекта фенильных групп, который ослабляет связь Me - S .

Методом корреляционного анализа установлена количественная связь между ИП тиопириондимеркаптитов золота(II) и индукционными константами (  $\sigma^*$  ) заместителей ( алкильных ).

На основании полученных данных разработан метод определения золота в промышленных образцах.

Днепропетровский госуниверситет им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Д.Г.Гамбаров, К.Э.Гусейнов, Р.Фати-Заде

### ЭФИРЫ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ КАК НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Нами синтезированы эфиры тиогликолевой кислоты ( $H_2C-SH_2-COO-R$ ) где  $-R$  — алифатические и ароматические радикалы ) и применены для экстракционно-фотометрического определения кобальта и никеля. Были изучены реакции комплексообразования между кобальтом и никелем с изопропил, гексил, нонил, децил, бензилочными эфирами тиогликолевой кислоты. Изучены основные физико-химические характеристики как самих реагентов, так и их соединений с кобальтом и никелем ( методами химического анализа, ИК- и ПМР-спектроскопией и спектрофотометрическим методом анализа определены индивидуальность реагентов, состав комплексов, молярный коэффициент поглощения, определяемый интервал кобальта и никеля, фактор избирательности и другие характеристики ). Показано, что эти реагенты являются высокоселективными и чувствительными. Они могут быть применены для экспрессного определения кобальта и никеля в самых различных объектах ( сплавах, руде, почве, воде и др. ).

В таблице приведены спектрофотометрические характеристики комплекса кобальта с нониловым эфиром тиогликолевой кислоты.

Окраска		$\lambda_{max}$	$\lambda_{max}$	$\Delta\lambda$	$\epsilon_{HR}$	$\epsilon_{MeR}$	Определяемый интервал ( $l = 1 \text{ см}$ )
HR	MeR	HR	MeR				
Бесцветный	красный	286	500-510	210	не поглощает	40000	3-36 мкг/10 мл

Изучены сравнительные характеристики по чувствительности и избирательности предложенных реагентов с триглицеролевой кислотой и другими известными реагентами на кобальт и никель ( нитро-во-*R* -соль, 1-глицеро-2-нафтол и др.).

Показано, что реагенты могут быть применены для концентрирования кобальта и никеля. Соотношение водной и органической фаз составляет:  $V_{орг} : V_{вод} > 1:50$ .

Азербайджанский госуниверситет им. С.М.Кирова, Баку

Д.Г.Гамбаров, А.К.Бабаев

#### БИСАЦЕТИЛАЦЕТОНОЭТИЛЕНДИАМИН И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

На основе ацетилацетона и этилендиамина синтезировано бис-ацетилацетонэтилендиамин и его некоторые производные и используются для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения меди (II), кобальта (II), титана (III).

Определены основные спектрофотометрические характеристики комплексов ( $pH_{opt}$ ,  $\lambda_{opt}$ ,  $\epsilon_{max}$ ,  $\sigma_{nr}$ , состав комплексов и т.п.), показаны возможности применения их для фотометрического определения кобальта (II), титана (III) и фотометрического и экстракционно-фотометрического определения меди (II). Показано, что комплекс меди экстрагируется органическими растворителями (хлороформ, бензол и т.п.) и его можно отделить от кобальта (II) (комплекс кобальта не экстрагируется), а также от других элементов.

Несомненный интерес представляет реакция титана (III) с бисацетилацетонэтилендиамином. Используя эту реакцию можно определить титан (III) в присутствии титана (IV).

Разработана методика определения вышеуказанных элементов в различных объектах ( минералах, рудах, сплавах ).

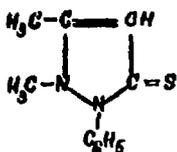
Определен химиям образования комплексов, их строение. Для этой цели были использованы методы спектрофотометрии, ИК- и ПМР-спектроскопии.

Азербайджанский госуниверситет им. С.М.Кирова, Баку

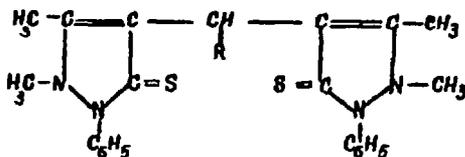
В.К.Акимов, А.И.Бусев, Л.Я.Клиот, Л.А.Тенякова,  
К.В.Кодуа, Е.В.Васорина

### ТИОПИРИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Тиопирин ( 1-фенил-2,3-диметил-тиопиразолон-5 ) и его производные - дитиопирилметан и пропиладитиопирилметан - являются, как показали исследования, реакционноспособными органическими реагентами.



Тиопирин ( ТП )



Дитиопирилметан (ДТПМ, R-H)

Пропиладитиопирилметан (ПДТПМ, R-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)

Реакционную способность тиопирина и его производных так же, как и соответствующих производных пиразолонa, мы связываем с характером распределения  $\pi$ -электронной плотности в цикле, а именно с тенденцией к образованию устойчивой, энергетически выгодной 6  $\pi$ -электронной ароматической системы. При комплексообразовании ( через атом серы C = S -группы ) реализуется образование такой системы. Расчет распределения  $\pi$ -электронной плотности, выполненный по методу МОХ для молекулы тиопирина, согласуется с эти-

ми представлениями. Нами изучено взаимодействие тиопирина и его производных с таллием, оловом, висмутом, молибденом, палладием, осмием, платиной. Взаимодействие одного из реагентов ( ДТПМ ) с висмутом и молибденом изучалось ранее другими исследователями. ДТПМ и ПДТПМ образуют с перечисленными элементами окрашенные комплексы. Спектральные характеристики комплексов с ДТПМ и ПДТПМ практически совпадают. ТП дает такие же комплексы с оловом, висмутом, палладием, осмием и платиной; с таллием и молибденом устойчивых комплексов не образует.

Методом изомольярных серий и сдвига равновесия определено мольярное соотношение реагирующих компонентов. Препаративными методами изучен состав комплексов с ТП  $Pd(C_6H_{12}N_2S)_4(SCN)_2$ ;  $Pt(C_6H_{12}N_2S)_2Cl_2$ ;  $Pt(C_6H_{12}N_2S)_2(NO_2)_2$ ;  $Pt(C_6H_{12}N_2S)_2Cl_4$ . На основании полученных данных установлено, что ТП реагирует как монодентатный, а ДТПМ и ПДТПМ как бидентатные лиганды.

Изучены оптимальные условия образования комплексов и предложены фотометрические методы определения палладия, осмия и платины тиопирином, олова, висмута, таллия и молибдена дитиопиридинметаном. В таблице приведены аналитические характеристики комплексов, использованных для фотометрических определений.

Образующиеся катионные комплексы хорошо экстрагируются при введении в раствор подходящего аниона, что позволяет разработать экстракционно-фотометрические методы. Такой метод предложен нами для определения висмута. Метод основан на экстракции смесью 1:2 н-бутилового спирта с хлороформом комплекса висмута с ДТПМ в присутствии хлорат-ионов. Соединение ТП с палладием имеет строго постоянный состав, отвечающий формуле  $Pd(C_6H_{12}N_2S)_4(SCN)_2$ , выделяется в виде хорошо образованного кристаллического осадка, малорастворимого в воде ( $7,8 \cdot 10^{-5} M$ ) и пригодного для гравиметрического определения 2-25 мг Pd.

**Спектральные характеристики комплексов с тио-  
пиррином и его производными**

Элемент	Окраска раство- ра комплек- са	ТП <sup>III</sup> /		ДТПМ <sup>III</sup> /		ПДТПМ <sup>III</sup> /	
		$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
Pd (II)	Желтая	835	87,0	335	30,1	330	83,1
Os (VII)	Зеленая	830	14,0	340	11,7	340	14,0
		785	8,6	680	3,0	680	5,0
Pt (IV)	Желтая	835	13,6	335	20,1	330	1,2
		890	9,5	315	33,1	815	83,0
				445	9,8	445	9,7
Bi (III)	Малиновая	525	10,0	400	27,2	400	28,0
				585	12,1	585	11,0
Sn (II)	Желтая	400	4,8	400	8,8	400	8,4
Mo (VI)	Фиолетовая	Не реагирует		550	10,1	550	10,0
Mo (V)	"	То же		550	10,7	550	11,0
Te (IV)	Желтая	То же		375	19,0	Не реагирует	

■/ ТП- тиопиррин, ДТПМ - дитиопиририметан, ПДТПМ- провидитио-  
пиририметан.

Москва

Э.Ю.Янсон, О.Р.Стырки

**ИССЛЕДОВАНИЕ 2- и 4-ХИНОЛИНДИТИОКАРБОКСИЛАТОВ  
С ЦЕЛЮ ИХ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Синтезированы и изучаются как органические аналитические реа-  
генты 2- и 4-хинолиндитиокарбоксилаты тетраэтиламмония.

В водных растворах в зависимости от pH хинолиндитиокарбоксо-  
лат-ионы могут присоединять протоны и превращаться в хинолиндитио-

карбоксильные кислоты. Протонирование последних по атому азота приводит к образованию соответствующих катионов. Спектрофотометрически определены константы протолитических пар: для 2-хинолиндитиокарбоксильной кислоты  $pK_{NH}^0 = 0,80$  ( $\lambda$  245 нм) и  $pK_{CSNH} = 5,12$  ( $\lambda$  310 нм); для 4-хинолиндитиокарбоксильной кислоты  $pK_{NH}^0 = 0,95$  ( $\lambda$  315 нм) и  $pK_{CSNH} = 5,58$  ( $\lambda$  315 нм). В двухфазных системах определены значения констант экстракции реагентов.

Изучается ряд хинолиндитиокарбоксилатов р- и d-элементов в двухфазной системе "вода-хлороформ". Сравнение интервалов pH экстракции позволяет сделать вывод, что экстракция 4-хинолиндитиокарбоксилатов более избирательна. При этом установлено, что хинолиндитиокарбоксилаты р-элементов, а также ртути и меди экстрагируются из более кислой среды.

Получены твердые комплексы некоторых 2- и 4-хинолиндитиокарбоксилатов и сняты их ИКС. Изучение этих спектров дало основные предположить, что в случае 2-хинолиндитиокарбоксилатов координация осуществляется через атомы азота и серы, а в случае 4-хинолиндитиокарбоксилатов - только через атомы серы.

Латвийский госуниверситет им. П.Стучки, Рига

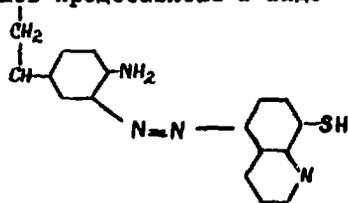
Г.В.Мясоедова, О.П.Швоева, Л.И.Большакова,  
М.А.Цируле, Ю.А.Банковский, С.Б.Саввин

#### ХЕЛАТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА

С целью получения хелатных сорбентов, обладающих способностью к комплексообразованию с благородными металлами, были проведены синтезы на основе различных полимерных матриц и различных производных 8-меркаптохинолина. В качестве полимерных матриц

использовались аминополистирол, хлорметильные и аминопроизводные сополимеров стирола с дивинилбензолом. В качестве мономерных реагентов применялись 8-меркаптохинолин, 5-амино- и 5-сульфо-8-меркаптохинолин, 5-амино-8- S - метилхинолин, 5,5 -diamino-8,8'-дихинолилдисульфид, 5,8-димеркаптохинолин и др.

Исследовались различные способы введения хелатных групп в полимеры; изучены свойства полученных сорбентов. Наиболее эффективным по отношению к благородным металлам является сорбент, полученный на основе аминополистирола путем сочетания его с диазотированным 5-амино-8-меркаптохинолином. Возможная структура хелатной группы может быть представлена в виде



Статическая емкость сорбента по Pd в I и HCl составляет 800 мг/г.

Изучена сорбция микрограммовых количеств Pd, Pt, Rh, Zr, Al и Ag и избирательность сорбента в отношении неблагородных элементов.

Сорбент на основе аминополистирола и 5-амино-8-меркаптохинолина представляет интерес для избирательного концентрирования благородных элементов при анализе различных материалов.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
АН СССР, Москва;

Институт неорганической химии АН ЛатвССР, Рига

Р.Ф.Гурьева, Н.В.Щеглова

#### КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА С АЗОЗАМЕЩЕННЫМИ РОДАНИНА

Физико-химическими методами ( спектрофотометрия, ВЧ- и pH-титрование, электрофорез на бумаге ) и расчетным методом Хюккеля изучено взаимодействие серебра с 5-азозамещенными рода-

нина. Установлены три области взаимодействия серебра с образованием окрашенных соединений: pH 1-6, pH 7-10 и 2-7 M  $H_2SO_4$  или  $H_3PO_4$  при pH 7-10 образуются комплексы со стехиометрическим соотношением  $[Me] : [R] = 1:1, 2:1$  и  $3:1$ . В сильноокислых средах преимущественно образуются комплексы 1:1 и более насыщенные по реагенту. При pH 1-6 комплексообразование сопровождается отщеплением протонов и сдвигом тион-тиольного таутомерного равновесия в сторону образования тиольного таутомера. В случае реагентов с OH-группой комплексообразование связано также со сдвигом оксисазохинонгидразонного равновесия в сторону образования хинонгидразонного таутомера.

При комплексообразовании с серебром в сильноокислых средах 5-азоазамещенные роданины имеют такое же строение, как и в протонированном состоянии, при этом координация серебра происходит по тем атомам, по которым происходит присоединение протона, т.е. по гетероатомам роданинового ядра, обладающих наибольшим  $\delta^-$ -электронным зарядом.

По чувствительности цветные реакции серебра с бензолазоазамещенными роданинами в большинстве случаев можно расположить в следующий ряд: сильноокислые среды ( $\delta \approx 30 \cdot 10^3$ ), слабоокислые-нейтральные среды ( $\delta \sim 12-20 \cdot 10^3$ ), щелочные среды ( $\delta \sim 7 \cdot 10^3$ ). Контрастность реакций с серебром в щелочных средах выше ( $\Delta\lambda \sim 120$  нм), чем в слабоокислых - сильноокислых средах ( $\Delta\lambda \sim 70-80$  нм).

Проанализировано влияние заместителей на чувствительность и контрастность цветных реакций. Показана перспективность использования цветных реакций в слабоокислых - сильноокислых средах для определения серебра.

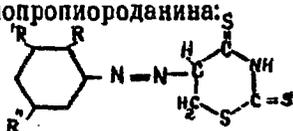
Институт геохимии и аналитической химии им. Г.И.Вернадского  
АН СССР, Москва

Р.Ф.Гурьева, Л.М.Трутнева

**АЗОСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТИОПРОПИОРОДАНИНА - НОВЫЕ  
ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ НА СЕРЕБРО, ЗОЛОТО  
И ПЛАТИНУ**

Повышенная способность реагентов, содержащих ядро роданина, к избирательному взаимодействию с благородными элементами и серебром с образованием яркоокрашенных продуктов явилась основой для синтеза новых реагентов - азозамещенных аналога роданина - тиопропиороданина.

Тиопропиороданин - шестичленное гетероциклическое соединение, молекула которого содержит три атома серы. Ниже приведена общая структурная формула, впервые полученных реагентов на основе тиопропиороданина:



- |    |            |              |              |
|----|------------|--------------|--------------|
| 1  | $R = COOH$ | $R' = H$     | $R'' = H$    |
| 2  | $R = OH$   | $R' = SO_3H$ | $R'' = Cl$   |
| 3. | $R = OH$   | $R' = SO_3H$ | $R'' = NO_2$ |

Реагенты получены азосочетанием тиопропиороданина с солями диазония ароматических аминов в среде диметилформамид-аммиак при охлаждении с последующим выделением продуктов реакции подкислением. Реакция азосочетания тиопропиороданина с аминами возможна благодаря повышенной электронной плотности на атоме углерода в положении 5 вследствие енолизации с образованием тиоенолятиона.

Азосоединения на основе тиопропиороданина дают высокочувствительные цветные реакции с серебром, золотом и платиной в кислой и сильноокислой средах. Переход окраски реагента в присутствии элементов от желтой в красно-оранжевую. Цветные реакции Pt, Au и Ag протекают во времени. Нагревание увеличивает скорость развития окраски, однако при этом уменьшается выход окрашенного

соединения. В реакционной смеси допустимо присутствие до 20-30 % органических растворителей, смешивающихся с водой. Наиболее чувствительные и контрастные цветные реакции отмечены для реагентов на основе аминов, содержащих OH-группу.

В таблице приведены некоторые аналитические характеристики цветных реакций Pt, Au и Ag с одним из исследованных реагентов - сульфохлорфенолазотпропиороданином.

Элемент:	Условия определения	$\epsilon$	$\Delta\lambda$ , нм	Время развития окраски ( $t=20^\circ\text{C}$ )
Pt	5M $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{M } \text{H}_3\text{PO}_4$ (аскорб.к-та) 5M $\text{H}_2\text{S O}_4 + 3,5\text{M } \text{CH}_3\text{COOH}$ --	$6,5 \cdot 10^4$	70	3-4 часа
Au	2,7M $\text{H}_2\text{S O}_4 + 3,5\text{M } \text{H}_3\text{PO}_4$ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	$2,5 \cdot 10^4$	70	10-15 мин
Ag	10M $\text{CH}_3\text{COOH} + 1\text{M } \text{H}_3\text{PO}_4$	$5,8 \cdot 10^4$	100	5-10 мин

Особый интерес в практическом отношении, по-видимому, представляет реакция серебра с сульфохлорфенолазотпропиороданином. Высокая чувствительность и избирательность реакции позволяет проводить прямое фотометрическое определение (595 нм) серебра с его концентрацией в растворе 0,05 - 25  $\gamma$  /мл в присутствии Rn, Ra, Os, Zn и большого избытка цветных металлов и прежде всего меди. Например, определению 1  $\gamma$  /мл не мешают 5000-кратный избыток Cu, Zn, 1000-кратный избыток Ni, Co, Fe.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
АН СССР, Москва

Ф.М.Тулюпа, Л.П.Желтобрых, Л.Ф.Серебрятская  
Л.М.Овчаренко, Л.А.Дамаскина

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА, МЕДИ, МОЛИБДЕНА И  
ОСМИЯ С КАРБОКСИДИТИОКАРБАМИНАМИ

Синтезированы карбоксипропил-, карбоксиизобутил-, карбокси-  
изоамил-, 1,2-дикарбоксиэтилдитиокарбаминаты калия. Изучена  
устойчивость соединений в кислых средах, определены периоды полу-  
распада и константы скорости разложения дитиокарбамин-ных кис-  
лот (  $HA$  ). Показано, что по своей устойчивости полученные соеди-  
нения аналогичны моноалкилдитиокарбаминатам. Спектрофотометричес-  
ким методом определена диссоциация соответствующих кислот по ди-  
тиогруппе (  $-S_2NH$  ), величины  $pK$  оказались равными 2,08; 2,55;  
1,91 и 2,46.

Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами изуче-  
но комплексообразование реагентов с серебром, молибденом (  $VI$  ),  
медью, осмием (  $VI$  ). Обнаружено образование комплексов состава  
 $AgA$ ,  $AgA_2$ ,  $SmA$ ,  $SmA_2$ ,  $OsO_2A$ ,  $OsO_2A_2$  и  $[Mo]$  :  $[A] = 1:2$ ;  $1:8$ ;  
 $1:6$ . Определены последовательные (  $X$  ) и общие (  $\beta$  ) константы  
устойчивости. Для комплексов серебра значения  $\lg \beta_2$  равны 16,4;  
14,2; 18,4; 16,4, величины  $\lg \beta_2$  для изобутил- и 1,2-дикарбо-  
ксиэтилдитиокарбаминатов меди и осмия составляют 24,2 и 20,6;  
30,8 и 26,9. Ввиду образования малорастворимых карбоксилпропил-  
и 1,2-дикарбоксиэтилдитиокарбаминатов молибдена (  $VI$  )  $MoO_2A_2$ ,  
для последних рассчитаны ионные произведения. Значения их отрица-  
тельных логарифмов оказались равными 23,9 и 20,4.

Днепропетровский госуниверситет им. 300-летия воссоединения  
Украины с Россией

В.Ф.Торопова, Г.К.Будников, Н.А.Улахович

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОКИСЛОТ  
КАК АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРО-  
ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Производные дитиокислот широко используются как реагенты для разделения и определения многих элементов. В последнее время показана перспективность их применения в экстракционной полярографии. Для обоснованного выбора условий разделения необходимы данные об устойчивости и электрохимическом поведении комплексов, образуемых производными дитиокислот с ионами металлов в неводных средах.

Нами изучена устойчивость комплексов кобальта, никеля, цинка и кадмия с производными дитиокарбаминовой  $R_2NCS_2^-$  ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$ ), ксантогеновой  $ROCS_2^-$  ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, \text{изо-}C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, \text{изо-}C_5H_{11}$ ), дитиофосфорной  $(RO)_2PS_2^-$  ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$ ) кислот в диметилформамиде. При этом использовали метод потенциометрии с металл-комплексным электродом типа:  $Ag/AgL_2, L$  ( $L = R_2NCS_2^-, ROCS_2^-, (RO)_2PS_2^-$ ) Сравнительная оценка устойчивости комплексов сделана также на основе полярографических данных.

Обнаружено также влияние заместителей в молекуле лиганда на устойчивость комплексов, наиболее отчетливо проявляющееся в ряду дитиофосфатов. С повышением электронодонорных свойств заместителей прочность комплексов возрастает. Исследовано полярографическое поведение производных дитиокислот и их комплексов в неводных средах. По положению анодных волн лигандов на оси потенциалов дитиокислоты можно расположить в ряд: дитиокарбаминаты - дитиофосфаты - ксантогенаты, совпадающий с анодным сдвигом потенциалов

полуволи и согласующийся с изменением устойчивости комплексов.  
в том же ряду.

Изучены условия экстракции комплексов дитиокислот различными органическими растворителями и разработаны методы экстракционно-полярографического определения некоторых металлов.

Казанский госуниверситет им. В. И. Ульянова (Ленина)

В. В. Сухан, И. В. Пятницкий, В. Б. Ищенко

### ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ ВАЛЕРИАНОВОЙ И $\alpha$ -БРОМВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТАМИ С ДОБАВКАМИ АМИНОВ

Сведения об экстракции металлов валериановой и ее бромпроизводными в литературе отсутствуют. Нами исследовано влияние аминов различной химической природы ( пиридин, 2-аминопиридин, н-бутиламин, метиламин, этилендиамин, фенантролин и дипиридил ) на экстракцию железа, меди, кобальта, никеля, хрома и марганца. Показано, что экстракционная способность аминов зависит от их строения и физико-химических параметров: основности, молекулярной массы и дентатности. Низкомолекулярный метиламин практически не влияет на распределение металлов, а н-бутиламин способствует количественной экстракции в широких пределах рН водного раствора. Бидентатные амины - фенантролин, дипиридил и этилендиамин проявляют различие в экстракционной способности по отношению к отдельным металлам. В присутствии пиридина, 2-аминопиридина, н-бутиламина, фенантролина и дипиридила наблюдается количественная экстракция металлов, в то время как без них ионы  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Mn$  и  $Cz$  не экстрагируются 1М хлороформными растворами кислот вообще или только частично.

Определен состав экстрагирующихся комплексов, выяснено вли-

леме маскирующих веществ ( винная и лимонная кислоты ) на распределение и разработаны методики экстракционного отделения железа от  $Co$  и  $Ni$  с введением этилендиамина.

Описана количественная сторона распределения кислот между хлороформом и водой и их солей с аминами. Показана возможность количественного определения металлов непосредственно в хлороформных экстрактах методом атомной абсорбции.

Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

И.В.Пятницкий, С.Г.Пинаева, Л.Н.Демущая

#### ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ С ГАЛЛИОНОМ ТРИ- -ОКТИЛАМИНОМ

Изучена экстракция галлиона и его комплексов с галлием и индием хлороформным раствором три-*n*-октиламина. Методами изомольных серий, молярных отношений и сдвига равновесия установлено соотношение компонентов в экстрагирующихся однородно- и разнороднолигандных комплексах  $R - TOA$  и  $Me - R - TOA$  ( где  $R$  - галлион,  $TOA$  - три-*n*-октиламин,  $Me - Ga$  или  $In$  ).

Галлион полностью экстрагируется  $1 \cdot 10^{-3}M$  и выше растворами  $TOA$  в хлороформе в интервале  $pH$  3,0-6,5 в виде интенсивно окрашенного в красно-фиолетовый цвет соединения (  $\lambda_{max} = 590 nm$  ). Область максимальной экстракции комплекса галлия с галлионом находится при  $pH$  5,0-5,5; комплекс полностью экстрагируется уже  $1,2 \cdot 10^{-3}M$  раствором  $TOA$ . Комплекс индия экстрагируется хуже, только  $1,2 \cdot 10^{-2}M$   $TOA$  и в очень узком интервале  $pH$ ; максимум экстракции находится при  $pH$  5,5.

Спектры поглощения для обоих металлов отличаются значительно большей оптической плотностью от соответствующих спектров

в водных растворах ( $\lambda_{\text{макс}}$  для  $\lambda_a = 640$  нм, для  $\lambda_n = 635$  нм), экстракты окрашены в густой синий цвет.

Увеличение объема водной фазы в 10 раз по сравнению с органической фазой не сказывается на оптической плотности экстрактов. На основании этого разработана методика экстракционно-фотометрического определения галлия в присутствии индия, на порядок более чувствительная, чем для водных растворов (8,5 мкг  $\lambda_a$  в 50 мл первоначального объема водного раствора).

Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

Ю.М.Дедков, Т.И.Подвигина

#### НОВЫЙ ТИП ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ДИОКСИАЗО-СОЕДИНЕНИЙ

Фотометрический метод является одним из основных в неорганическом анализе. Однако в последнее время наблюдается некоторый разрыв между все возрастающими требованиями практики по чувствительности и избирательности и возможностями традиционных вариантов выполнения анализа. В настоящей работе как способ повышения чувствительности цветной реакции был использован прием, заключающийся в образовании смешанно-лигандных комплексов типа "металл-хелант-интенсивноокрашенный краситель", причем последний связан непосредственно с хелантом, а не с металлом. В качестве хеланта был взят пикрамин-эпсилон (ПЭ), в качестве красителя - этиловый эфир родамина С (ЭРС). Известно, что ПЭ образует два типа комплексов: с Cu и Sc - тридентатные, а с Zr и Nb - бидентатные. В последнем случае свободная OH-группа ведет себя как слабая кислота (рК - 7-8). Была предпринята попытка заместить протон этой OH-группы на крупный окрашенный катион. Введение катионного

красителя в молекулу комплекса должно привести к существенному повышению чувствительности реакции, а возможность такого взаимодействия только для бидентантных комплексов ПЭ - к увеличению избирательности определения.

Выяснено, что  $Zr$  и  $Nb$  в 0,1-2,0 Н серной и соляной кислотах образуют смешанно-лигандные комплексы, флотирующиеся на границе раздела фаз "бензол - вода".  $Cu$ ,  $Sc$  и  $PZn$  таких комплексов не образуют. Подробно изучена реакция  $Zr$ . Методом изолярических серий и элементного анализа определено отношение компонентов, оценена растворимость комплекса в водных средах, высказано предположение о его строении. Молярный коэффициент поглощения комплекса равен  $600 \cdot 10^3$ . Определены спектрофотометрические характеристики и избирательность реакции.

Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция ИМГРБ

А.С.Мясоедова, В.М.Иванов, А.И.Бусев

#### АЗОПРОИЗВОДНЫЕ ПИРОКАТЕХИНА КАК РЕАГЕНТЫ НА ВОЛЬФРАМ (VI)

Азопроизводные пирокатехина образуют интенсивно окрашенные соединения с вольфрамом(VI), пригодные для его фотометрического определения. В присутствии дифенилгуанидина или трифенилгуанидина образуются разнолигандные соединения, экстрагируемые смесь хлороформа с изомилловым спиртом. Спектрофотометрически исследовано комплексобразование, найдены оптимальные условия и изучены свойства комплексов: молярные отношения компонентов, молярные коэффициенты поглощения.

В качестве диазосоставляющей использованы амины ароматического (амины, его моно- и динитропроизводные) и гетероцикли-

ческого ( аминотиазол и его арилпроизводные ). Азопроизводные пирокатехина выгодно отличаются от пирокатехина: реагенты и их комплексы с вольфрамом поглощают свет в видимой области, реакция высококонтрастна, очень чувствительна ( молярные коэффициенты поглощения  $(2-5) \cdot 10^4$ , в то время как для соединения пирокатехина с вольфрамом он равен  $(2-6) \cdot 10^3$ , в результате взаимодействия образуется только один комплекс с отношением [вольфрам] : [реагент] = 1:2. Реагенты и их комплексы устойчивы длительное время.

Отмечено влияние заместителей в органической молекуле на свойства реагентов: максимумы светопоглощения, константы диссоциации, молярные коэффициенты поглощения различных форм, константы диссоциации. Показано влияние свойств реагентов на свойства образующихся комплексов: оптимальную область pH образования и молярные коэффициенты поглощения. На основании такого сопоставления и оценки селективности реагентов лучшие из них рекомендованы для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения вольфрама.

Московский госуниверситет им. М.В.Ломоносова

В.М.Пешкова, И.П.Ефимов, А.К.Нуртаева

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛМЕТИЛПИРАЗОЛОНА ДЛЯ  
ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКО-  
ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Исследование кето-енольного равновесия и кислотно-основных свойств 4-ацилпроизводных фенилметилпиразолон в водно-органических средах показало их преимущество перед широко известными  $\beta$ -дикетонами для отделения и последующего определения РЗЭ.

Изучение физико-химических характеристик и условий экстракции соединений РЗВ с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 (ФМБП) позволило разработать методы как прямого спектрофотометрического определения некоторых редкоземельных металлов в водно-органических средах, так и экстракционно-фотометрического определения индивидуальных элементов (на примере определения иттербия в присутствии церия и неодима).

Комплексные соединения РЗВ состава Me / ФМБП /<sub>3</sub> ввиду координационной ненасыщенности склонны к образованию аддуктов как с ФМБП, так и с различными донорными добавками. Изучены аддукты с некоторыми донорно-активными веществами, что имеет практическое значение, так как позволяет экстрагировать элементы из более кислых сред с высокими коэффициентами распределения.

Исследованы некоторые нитропроизводные ФМБП, а также аналоги ФМБП, содержащие вместо фенильного радикала некоторые гетероциклы.

Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова

И.В.Пятницкий, В.И.Симоенко

#### ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ НА ЭКСТРАКЦИЮ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ $\alpha$ -БРОММАСЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Степень извлечения титана, циркония и гафния хлороформным раствором  $\alpha$ -броммасляной кислоты быстро падает с уменьшением концентрации металла.

Различия в экстракционном поведении микро- и макроколичеств этих элементов могут быть устранены введением в систему органических оснований: с-фенилендиамина, о-аминофенола, 1,10-фенантролина, бензамидоксима,  $\alpha$ -бензоилноксима, 3-метилпиразо-

лона-5, 1-фенил-3-метилпиразолон-5; наиболее эффективными по своему действию оказались пиразолон-5. Кроме того, основания препятствуют образованию на поверхности раздела фаз нерастворимых продуктов гидролиза металлов. Влияние органических оснований можно объяснить их деполимеризующим действием, а также образованием и экстракцией мономерных соединений металл - основание -  $\alpha$  - броммасляная кислота.

Разработана методика экстракционно-фотометрического определения титана после отделения его от хрома, никеля, кобальта, железа, меди хлороформным раствором  $\alpha$ -броммасляной кислоты, содержащим 1-фенил-3-метилпиразолон-5; после экстракции титан легко может быть определен непосредственно в органической фазе перекисным методом.

Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

В.П.Дедкова, Д.О.Джани, С.Б.Саввин

#### СПОСОБ ПРЯМОГО ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИДОВ

Лучшим методом определения фторидов является прямой метод в виде разнолигандного комплекса с ализаринкомплексонатом церия. Однако избирательность метода недостаточна и сопутствующие ионы маскируют подходящим маскирующим комплексообразователем, отделяют экстракцией или ионным обменом. Нами было найдено, что комплексные соединения циркония с рядом известных реагентов, например арсенazo III, сульфохлорфенол С, ксиленовый оранжевый и др., могут быть использованы для прямого определения фторидов. На рис. 1 приведены спектры поглощения ксиленового оранжевого, его комплекса с цирконием и соединения с цирконием и фторидом. В зависимости от используемой системы молярные коэффициенты пог-

лючения изученных реакций лежат в пределах  $(0,8-3,5) \cdot 10^4$ .  
 Таким образом, чувствительность изученных систем выше  $Ca(2a)$ -  
 аммиачнокомплексонатного метода. Но еще большим достоинством  
 является избирательность метода. Так, например, при использова-  
 нии системы  $Zn$ -арсеназо III-фтор определению фторидов не меша-  
 ют насыщенный по KCl раствор,  $\geq 1000$ -кратные количества  $Ca$ ,  
 $Mg$ ,  $Be$ ,  $Zn$ ,  $Ca$ ,  $Ba$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2AsO_4^-$ , 100-300-кратные коли-  
 чества  $Al$ ,  $Cu$ ,  $V$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Co$ , сульфатов, фосфатов, 20-50-  
 -кратные  $La$ ,  $Ce$ ,  $Ni$ ,  $Mn^{2+}$ , 10-5-кратные  $Zn^{2+}$ , оксалатов,  
 цитратов, 1,5-кратные тория и ниобия. Калибровочный график  
 определения фторидов с помощью циркония и сульфохлорфенола С  
 приведен на рис.2.

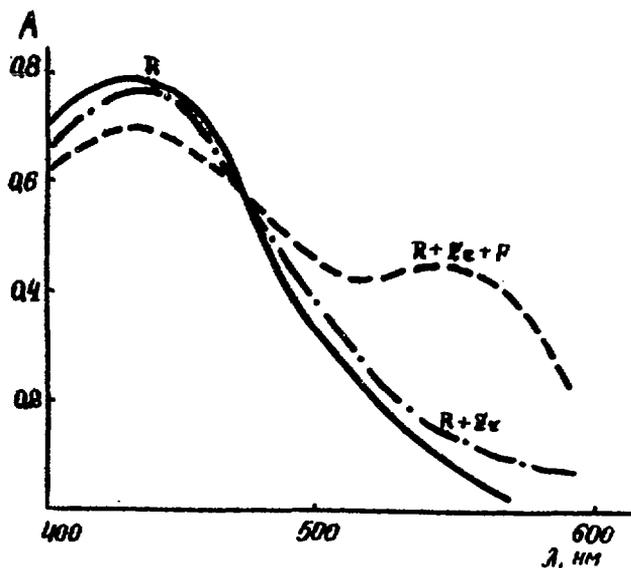


Рис. 1.

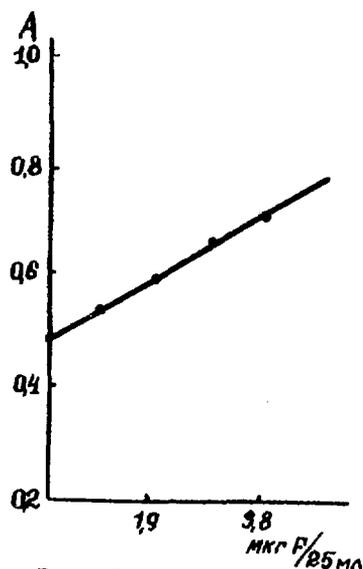


Рис. 2.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
 АН СССР, Москва

К.И.Григалашвили, И.В.Пятницкий, С.Г.Мамулия

## РАВНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С ПИРИДИЛАЗОРЕЗОРЦИНОМ И ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ

Спектрофотометрическим методом изучены условия образования и экстракции комплексов цинка с пиридилазорезорцином (ПАР) в присутствии дифенилгуанидина (ДФГ). Найдено, что цинк образует с ПАР в присутствии ДФГ при pH 6,0-7,0 хорошо экстрагирующийся хлороформом оранжево-красный комплекс. Методами сдвига равновесия и относительного выхода установлен состав комплекса  $[Zn] : [ПАР] : [ДФГ] = 1:2:1$ . Хлороформный экстракт имеет максимум светопоглощения при 515 мμ, молярный коэффициент поглощения равен  $7,5 \cdot 10^4$ . Линейная зависимость между концентрацией цинка и оптической плотностью растворов соблюдается в интервале концентраций цинка 0,5-40 мкг/10 мл.

Исследовано влияние различных ионов на комплексобразование цинка с ПАР в присутствии ДФГ. На основе полученных результатов предложен новый экстракционно-спектрофотометрический метод определения цинка в природных водах.

Тбилисский госуниверситет;

Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

Л.П.Адамович, В.М.Скоробогатов и А.А.Габриунис

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННО-АССОЦИИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ФОТО- МЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ(1)

В настоящее время особую актуальность приобретают вопросы, связанные с совершенствованием или созданием специфических реагентов. Характерным представителем таких реагентов, используемых в фотометрическом анализе, является 2,2'-дихинолил (ДХ), который образует окрашенный катионный хелат только с ионами

$Cu(I)$ . Этот хелат экстрагируют подходящим растворителем в виде моно-ассоциированного комплекса ( ИАК ) с некоторыми неорганическими анионами, причем чувствительность определения меди сравнительно невелика (  $\varepsilon_{max} = 6,4 \cdot 10^3$  ). Нами установлено, что введение в водную фазу кислотных красителей, способных к образованию однозарядных анионов и обладающих высоким поглощением в видимой области, приводит к образованию и экстракции ИАК, состоящего из катиона хелата и аниона соответствующего красителя. Таким образом, катионная часть ИАК обуславливает специфичность, а анионная - высокую чувствительность определения меди.

В качестве поставщиков окрашенных анионов выбраны сульфоталейны и азокрасители, сами по себе не являющиеся комплексообразователями. Наилучшими растворителями оказались: при использовании сульфоталейнов - смесь хлороформа и изоамилового спирта, а при использовании азокрасителей - дихлорэтан. Состав экстрагирующихся ИАК соответствует формуле  $\{ Cu(A)_2 \}$  где  $A$  -анион красителя. Спектры поглощения ИАК являются результатом алгебраического сложения кривых поглощения катионной и анионной частей, что говорит о наличии лишь электростатической связи между компонентами. Измерения электропроводности экстрактов свидетельствуют о значительной диссоциации ИАК. Для всех красителей найдены оптимальные условия экстракции, определены величины  $\varepsilon_{max}$  и условных констант экстракции  $K_{ex}$ . На основании изучения кинетики экстракции и электропроводности экстрактов ИАК предложен механизм экстракции, что позволило для некоторых случаев рассчитать концентрационные  $K_{ex}$ .

Для аналитических целей наиболее пригодными из представителей обоих классов красителей оказались бромкрезоловый пурпурный (  $\varepsilon_{406}^{ИАК} = 2,44 \cdot 10^4$  ) и тропеолин 00 (  $\varepsilon_{405}^{ИАК} = 3,52 \cdot 10^4$  ).

Применение этих красителей позволяет в 4-5 раз повысить чувствительность определения меди с ДХ в видимой области при полном сохранении специфичности. Существенно также, что как ДХ, так и используемые красители являются широко распространенными и доступными реагентами.

Харьковский госуниверситет им. А.М.Горького

М.А.Тищенко, Г.И.Герасименко, Н.С.Полужков

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРАЗОЛОНА-5 С ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ

Приведены результаты спектрофотометрического изучения комплексообразования ионов празеодима, неодима, гольмия и эрбия с производными пиразолон-5: антипирином, диантипирил-, диантипирилпропил- и диантипирилфенилметачами в водных и этанольных растворах. Экстракционно-спектрофотометрическим методом исследовано образование разнолигандных комплексов, включающих ион редкоземельного элемента, диантипирилметан и салициловую кислоту. О наличии комплексообразования можно заключить по изменению интенсивности полос поглощения  $4f$ -спектров элементов, соответствующих сверхчувствительным переходам, измеряемой силой осциллятора. Показано, что при образовании комплексов одновременно с увеличением сил осцилляторов сверхчувствительных переходов одного элемента наблюдается пропорциональное ему увеличение сил осцилляторов другого элемента.

Определено соотношение компонентов в рассматриваемых соединениях. Рассчитаны константы устойчивости комплексов неодима и гольмия с антипирином и его гомологами. Значение констант устойчивости неодима с антипирином -  $(3,95 \pm 0,15) \cdot 10^4$ , с диантипи-

риаметаном -  $(1,56 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$ , о диантипирилпропилметаном -  $(8,85 \pm 0,25) \cdot 10^{10}$ ; для комплексов гольмия -  $(7,45 \pm 0,25) \cdot 10^5$   $(1,71 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$  и  $(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$  соответственно.

Показана возможность использования комплексов о диантипирилметаном и салициловой кислотой для определения микроколичеств одних лантанидов в присутствии других.

Институт общей и неорганической химии АН УССР, Одесса

И.И.Желтвай, М.А.Тиденко, Н.С.Полувтков

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ АМИНОПОЛИКАРБОНОВУЮ КИСЛОТУ И  $\beta$ -ДИКЕТОН, ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ**

Установлено, что для люминесцентного определения микроколичеств европия в оксидах РЗЭ может быть использовано разнолигандное соединение соксимэтилендиаминтриуксусной кислотой (ОЭЭДТА) и теномтрифторацетоном (ТТА), а для определения тербия - комплексное соединение с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и ацетилацетоном (АА). Варьируя природу аминополикарбоновой кислоты, входящей в состав разнолигандного комплекса, можно значительно расширить диапазон определяемых концентраций европия и тербия.

Показана возможность непосредственного люминесцентного определения европия и тербия в элюатах, после хроматографического разделения РЗЭ. Методы особенно удобны в тех случаях, когда в качестве элюатов используют ЭДТА, ОЭЭДТА либо их смесь. При этом нет необходимости развешивать аминополиацетатные комплексы Eu и Tb, что значительно сокращает время анализа и повышает точность определения.

Проведено сравнение разработанных методов с известными, для чего предложен критерий чувствительности люминесцентных реакций, учитывающий поправки на относительную квантовую интенсивность световых потоков ртутной лампы СВД-120А и на относительный квантовый выход линии спектра люминесценции, выбранной для анализа.

Институт общей и неорганической химии АН УССР, Одесса

В.М.Пешкова, Т.В.Поленова, Ю.А.Барбалат

#### ВОЗНИКАЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В работе проведено экстракционно-фотометрическое исследование комплексов кобальта (II) и никеля (II) с нитропроизводными резорцина и салициловой кислоты, образующимися при нитровании резорцина и салициловой кислоты в присутствии ионов указанных металлов.

Изучением реакций нитрования резорцина и салициловой кислоты установлено, что в области pH образования комплексных соединений продуктами реакций нитрования соответственно являются 2,4-динитрозорезорцин и 3-нитросалициловая кислота. Температурные условия проведения реакций нитрования указанных фенолов существенно различаются. Нитрование резорцина протекает при комнатной температуре, а максимальный выход продукта нитрования салициловой кислоты достигается лишь при  $t \sim 90^\circ\text{C}$ , что определяет условия проведения реакций никеля и кобальта с нитропроизводными резорцина и салициловой кислоты.

Изучение условий образования комплексных соединений показало, что 2,4-динитрозорезорцин образует комплекс с кобальтом и

интервале pH 2,0-5,0, в то время как 8-нитрозосалициловая кислота образует комплекс с кобальтом в области pH 4,0-5,0, а с никелем в области pH 5,0-5,5.

Методом сдвига равновесия и изомольных серий установлен состав комплексов. Кобальт образует с продуктами нитроэирования салициловой кислоты и резорцина комплексы состава  $CoL_2$ , причем комплекс с 8-нитрозосалициловой кислотой экстрагируется хлороформом, а комплекс с 2,4-динитрозорезорцином экстрагируется в хлороформ только в присутствии трибутиламина. Никель образует с продуктом нитроэирования салициловой кислоты комплекс состава  $NiL_2$ , экстрагируемый хлороформом в присутствии трибутиламина. Изучение экстракции комплексов показало, что при добавлении трибутиламина в хлороформ экстрагируются комплексы состава  $CoL_2 \cdot Am$  и  $NiL_2 \cdot Am$ .

На основании проведенных исследований разработан экстракционно-фотометрический метод определения кобальта и никеля с применением метода возникающих реагентов.

Московский госуниверситет им. М.В.Ломоносова

Ф.И.Лобанов, Н.М.Гибало

#### ЛИГАНД-ЛИГАНДНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Разнолигандные комплексные соединения открывают широкие перспективы для разработки новых селективных и чувствительных спектрофотометрических методов определения.

Важное значение при изучении разнолигандных комплексов имеет рассмотрение и учет лиганд-лигандных взаимодействий. Не

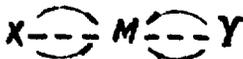
претендуя на полноту охвата всех вероятных лиганд-лигандных взаимодействий, можно выделить следующие.

1. Образование дополнительных связей между разными лигандами, приводящее к возникновению новых цепей сопряжения.



2. Гидролитическая стабилизация одним из лигандов ( вторичный лиганд ) центрального атома и, как результат, упрочнение связей между ионом металла и первичным лигандом.

3. Образование трансляционных цепей сопряжения между различными лигандами, когда транслятором является центральный атом содержащий незапаренные  $d$ -электроны.



4. Образование лиганд-лигандных ионных пар, приводящее к увеличению концентрации ионов одного из лигандов (  $PH$  ) и за счет этого получение ионных комплексов.

Обсуждаются указанные типы лиганд-лигандных взаимодействий и их влияние на поведение разнолигандных комплексов в аналитических системах.

Московский госуниверситет им. М.В.Ломоносова

В.В.Лукачина, А.Т.Пилипенко

#### МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Существующие представления о химии комплексных соединений не могут объяснить некоторые особенности образования разнолигандных комплексов. В частности, необъяснимо формирование разнолигандных комплексов, в состав которых входят лиганды, не образу-

ище комплексов с однородной координационной сферой. Нет также удовлетворительного объяснения значительных отличий спектрофотометрических характеристик ( величины молярных коэффициентов поглощения, положение полос поглощения ) некоторых ацидокомплексов и разнолигандных комплексов, содержащих в своем составе эти же ацидокомплексы ( и катионы органического основания ). Обычно полосы поглощения внешнесферных- и ацидокомплексов отличаются незначительно, если хромофором является ацидокомплекс.

Для понимания приведенных выше разнолигандных комплексов нами выдвинуты следующие гипотезы: 1) между лигандами, входящими в состав разнолигандных комплексов, может иметь место существенное взаимодействие, вплоть до образования единого ( составного ) лиганда; 2) межлигандное взаимодействие проявляется и в отсутствие центрального иона металла, если оно осуществляется между атомами комплексонов непосредственно не входящих в ближайшую координационную сферу разнолигандных комплексов.

Первое положение экспериментально подтвердилось методами ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также изучением равновесий в системе ион металла - щавелевая кислота - фенол. Второе положение нашло подтверждение при изучении систем ЭДТА - многоатомный фенол ( пирокатехин, пирогаллол, тайрон ), ЭДТА - роданид, щавелевая кислота - фенолы ( фенол, пирокатехин, пирогаллол, тайрон ). Рассчитаны константы нестойкости ассоциатов. При образовании разнолигандных комплексов имеет место корреляция между спектрохимическим рядом составных лигандов и прочностью ассоциатов в отсутствие центрального иона.

Такие факторы, как температура и ионный обмен, влияют симметрично на прочность разнолигандных и донорно-акцепторных комплексов.

Наличие данных о существовании донорно-акцепторных комплексов ЭДТА-роданид и щавелевая кислота - фенол помогло найти новые разнолигандные комплексы  $FeYH_3CN^-$ ,  $TiOC_6H_6OC_2O_4^-$  и  $Ti(C_6H_5OC_2H_4)_2^{2-}$ .

При достаточной устойчивости донорно-акцепторного комплекса (объединенного лиганда) различные лиганды входят в состав разнолигандного комплекса в том же соотношении, что и в объединенный лиганд.

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев

Л.Н.Харламова, Р.К.Чернова, В.В.Белоусова

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -ЭЛЕМЕНТОВ С  
НЕКОТОРЫМИ ОКСИПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАРИЛМЕТАНОВОГО РЯДА В  
ПРИСУТСТВИИ О-ФЕНАНТРОЛИНА

Изучено взаимодействие более 30 ионов  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементов с оксипроизводными триарилметанового ряда (пирокатехиновым фиолетовым и его аналогами) в присутствии о-фенантролина и др. аминов. Установлено, что наличие о-фенантролина и др. азотсодержащих соединений в системах приводит к понижению рН начала комплексообразования элементов, увеличению  $\epsilon_{\text{мол}}$  для комплексов  $p$ -,  $f$ - и некоторых  $d$ -элементов и сдвигу величин  $\lambda_{\text{макс}}$  комплекса  $d$ -элементов. Методом фемто-химического анализа показано, что эффект смещения значений  $\lambda_{\text{макс}}$  в присутствии азотсодержащих соединений на абсорбционных кривых сопровождается образованием разнолигандных соединений. Обсуждается роль электронной структуры металла в образовании разнолигандных комплексов.

Методами ИК- и электронной спектроскопии, ЯМР, полярогра-

фли, изучены условия образования и оценена энергия связей в комплексах гидроксимпроизводных триарилметанового ряда с алифатическими и гетероциклическими аминами, содержащими различно гибридованные атомы азота.

Изученные системы интересны для аналитической химии ввиду того, что позволяют увеличить чувствительность определений ряда  $p$ - и  $d$ -элементов, в некоторых случаях существенно сдвинуть рН начала комплексообразования в кислую область, разработать методы определения близких по свойствам элементов (  $R3E$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и др. ).

Саратовский госуниверситет им. Н.Г.Чернышевского

С.В.Елинсон

#### РОЛЬ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАЗВИТИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

1. Наряду с целенаправленным синтезом органических реагентов важным направлением в неорганическом анализе является широкое применение разнолигандных комплексов. Главное достоинство разнолигандных систем — использование их высокой координационной способности для резкого повышения селективности и чувствительности аналитических реакций. Разнолигандные комплексы играют особо важную роль в спектрофотометрии ниобия и тантала, являясь основой современных прецизионных методов определения этих веществ.

2. Спектрофотометрическое определение ниобия и тантала в составе разнолигандных комплексов с двумя различными электроотрицательными лигандами: сильными комплексообразователями ( тартрат, оксалат, фторид ионами и др. ) и металлохромными реагентами ( пи-

пиримидазосоединениями, о,о -диоксиназосоединениями, реагентами о комплексообразующими группировками, образование сложных гетерополициклоз и др. соединений ):

а) дальнейшие исследования пиримидазосоединений в качестве реагентов на ниобий и тантал. Сравнительная характеристика комплексов ниобия с реагентами ПАР, ТАР и ТААК;

б) пути повышения селективности разнолигандных комплексов ниобия с металлохромными реагентами.

3. Комплексы с двумя электроположительными атомами ( ниобий и тантал ) и электроотрицательным лигандом. Случаи, когда тантал становится трудноустраняемой помехой для определения ниобия при их совместном нахождении и способы его элиминирования, а) система Та- Nb -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; б) Та - Nb - тартрат - пиримидазо-резорцин; в) Та- Nb - тартрат.

4. Применение разнолигандных комплексов ниобия и тантала в экстракционных процессах;

а) экстракционно-фотометрические методы определения ниобия. Экстракция бинарных комплексов в присутствии гидрофобных органических оснований ( тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний ). Ниобий сульфохлорфенол-с-дифенилгуанидиний, полифенольные комплексы ниобия с четвертичными аммониевыми основаниями;

б) экстракционно-фотометрические методы определения тантала в виде разнолигандных комплексов типа ионных ассоциатов. Разнолигандные комплексы с оксазиновыми красителями ( капри голубой, голубой Мельдола и др. ).

5. В результате исследования разнолигандных комплексов ниобия и тантала с указанными группами реагентов удалось разработать прецизионные методы определения Nb и Та в различных материалах на фоне многих элементов без их разделения. Эти методы свели к

минимуму те трудности, которые существовали при анализе ниобий- и танталсодержащих материалов.

Москва

С.И.Гусев, И.Н.Глушкова, Л.А.Кетова

### АНТИПИРИЛАЗОМЕТИЛИЗОПРОПИЛФЕНОЛ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА (Ш)

Данная работа посвящена изучению экстракции хлораурат-иона с реагентом 4-(4-антипирилазо)-5-метил-2-изопропилфенолом (АНАТИМ) с целью разработки высокочувствительного и селективного метода определения микроколичеств золота.

Реагент получен путем диазотирования 4-аминоантипирина с последующим сочетанием с тимолом (т.пл. 231<sup>0</sup>С). Спектрофотометрическим методом изучено состояние реагента в водно-ацетоновых средах в широком интервале кислотности, определены его константы ионизации:  $pK_1 = 8,57$  ( $\lambda_{max}$  490 нм) и  $pK_2 = 9,9$  ( $\lambda_{max}$  370 нм).

АНАТИМ взаимодействует в кислой среде с рядом элементов, образующих ацидокомплексные анионы: Au (Ш), Tl (Ш), Sb (Ш), Hg, Zn. Более подробно изучена реакция хлораурат-иона с данным реагентом. В качестве набирательного экстрагента использована тройная смесь циклогексана-циклогексанона-хлороформа. Найдены оптимальные условия экстракции. Максимальное извлечение комплекса наблюдается из растворов 2-3 н  $H_2SO_4$  при 2-кратной экстракции, при этом наблюдается минимальное извлечение соли реагента. Окраска экстрактов хлораурат-иона с АНАТИМ развивается в течение 30 мин и устойчива 8 ч. Состав экстрагирующегося соединения соответствует соотношению  $[Au] : [R] = 1:1$ ,  $\lambda_{max}$  505 нм,  $\varepsilon_{компл} = 8,00 \cdot 10^4$ ,  $K_{равн} = 5,28$ . Закон Бера соблюдается в пределах 0,5-8 мкг/мл Au.

Изучено влияние посторонних ионов. Определению золота не мешают щелочные, щелочноземельные элементы,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cd$ ,  $Fe(III)$ ,  $Al$ ,  $Mn(II)$ ,  $Mo(VI)$ ,  $C(III)$ ,  $(VI)$ , 500-кратные количества  $Te(VI)$ ,  $Se(VI)$ ,  $Sb(III)$ , 250-кратные количества  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Ag$ ,  $V(V)$ ,  $Zn$ , 100-кратные количества  $Pt(VI)$ , мешают  $P$ ,  $H$ . Разработанный метод экстракционно-фотометрического определения золота применен к анализу искусственных смесей, имитирующих сплавы.

Пермский медицинский институт

И.М.Штокало, М.С.Островакая, В.Л.Рыженко

#### ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЦИРКОНИЙ-КСИЛЕНОЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ - ОРГАНИЧЕСКОЕ ОСНОВАНИЕ

Наше внимание привлекли комплексы циркония с ксиленоловым оранжевым (КО) и органическими основаниями. Изучены спектры поглощения соединений, образующихся в системе  $Zr$  .КО - амины для указанных в таблице органических оснований. Для большинства оснований наблюдается смещение полосы поглощения комплекса  $Zr$  .КО в длинноволновую часть спектра. Такое своеобразное поведение органических оснований свидетельствует об образовании разнолигандных соединений, в состав которых кроме циркония и КО, входят также соответствующие основания. Аналитические характеристики разнолигандных комплексов  $Zr$  -КО-А представлены в таблице.

Некоторые из этих комплексов экстрагируются органическими растворителями и поэтому представляют интерес для экстракционно-фотометрических определений [  $Zr$  -КО - риваноль;  $Zr$  -КО-папаверин;  $Zr$  , КО-ДФГ;  $Zr$  .КО-БФГА / . Другие соединения флотрируются, давая четкую пленку на поверхности двух фаз. Полученная пленка хорошо растворяется в ацетоне с образованием интенсивно

Органическое основание	$\lambda_{\text{max}}$	$\Delta\lambda$	$\epsilon \cdot 10^4$	Органическое основание	$\lambda_{\text{max}}$	$\Delta\lambda$	$\epsilon \cdot 10^4$
Риваноль	600	50	5,4	ТЭА	585	35	8,7
Пиридин	596	46	4,9	Антипирин	585	35	8,6
Папаверин	597	47	4,8	Пирамидон плато 560-590 ср. 580		30	9,5
Дипиридил	595	45	4,5	Аналгин	595	45	9,5
Пиридоксин	595	45	4,5	БТЭА	564	14	3,5
Стрептоцид	595	45	4,5	Хинолин	592	42	9,8
Этиленидиамин	560	10	4,4	Оксихинолин	592	42	9,3
Мединал	592	42	4,1	БЭГА	530	30	Уменьш. онт.пл.
Фенацетин	595	45	4,0	Хинин	585	35	"
Кофеин	592	42	3,8	Дибазол	585	35	"
Гуанидин	592	42	3,8	Фенаэтролин плато 550-590 ср. 570		20	"
Кардамин	592	42	3,7	Диантипириль- метан			Разрушение комплекса КО

ж/ Значение  $\epsilon$  рассчитывали по величине оптических плотностей и концентрации циркония при большом избытке органических оснований, принимая условно, что реакция комплексообразования прошла полностью и в указанных условиях существуют только разнолигандные комплексы.

окрашенных растворов, что предопределяет возможность повышения чувствительности и специфичности отдельных определений. Это явление интересно также с точки зрения получения аналитических концентратов. Наконец, некоторые разнолигандные соединения, будучи стабилизированы желатином, проявляют значительное усиление оптического эффекта по сравнению с соответствующими однородолиганд-

ными комплексами и с успехом могут быть использованы для улучшения метода определения циркония с КО (Zr.КО-риваноль; Zr.КО-пиридин; Zr.КО-папаверин; Zr.КО-ДФГ), а также для определения ряда лекарственных веществ. Значительное усиление окраски наблюдается также при введении в раствор комплекса Zr.КО таких органических оснований, как пиридоксин, стрептоцид, дипиридил, этилендиамин.

Аналогичные батохромный и оптический эффект имеют место для систем Zr.пирокатехинфиолетовый (ПКФ) (рН 6); Fe.ПКФ (рН 6), Al.ПКФ (рН 6) при введении в них указанных органических оснований.

Полученные результаты позволяют считать, что при помощи органических оснований можно значительно улучшить известные методы определения циркония, титана, алюминия и железа с металлохромными индикаторами КО и ПКФ. Особенно перспективны в этом отношении риваноль, пиридин, папаверин, ДФГ, пиридоксин, дипиридил, стрептоцид, этилендиамин.

Киевский технологический институт  
пищевой промышленности

М.М.Таванайко, О.П.Бдовенко

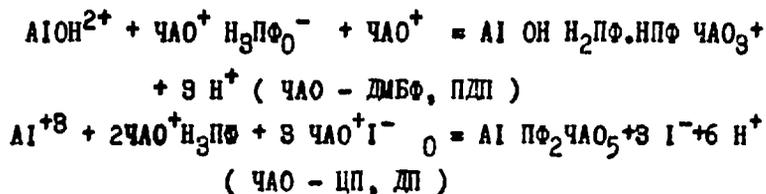
#### ИЗУЧЕНИЕ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КАК РЕАГЕНТОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

Методами распределения и спектрофотометрии изучены условия образования и экстракции н-бутанолом комплексов алюминия с пирокатехиновым фиолетовым и четвертичными аммониевыми солями цетилпиридинием (ЦП), децилпиридинием (ДП), пентадецилпиридинием (ПДП) и диметилбензиламмонием (ДМБФ) хлористым. В образующих-

ся разнолигандных соединениях ЧАО выступают как противоионы, нейтрализующие заряд сульфогрупп ПФ, а также замещающие водород гидроксильных групп реагента. Такая специфика взаимодействия способствует батохромному смещению полос поглощения по сравнению со спектром бинарного комплекса алюминия с ПФ (  $\lambda$  50 нм ) и повышает чувствительность определения  $E_{\text{макс}}$  (4,5-6,5)  $10^4$ .

Сопоставление данных показывает, что ЧАО с разветвленной структурой являются менее эффективными реагентами по сравнению с длинноцепочечными четвертичными основаниями. В ряду последних наблюдается корреляция между длиной цепи и значениями  $E_{\text{макс}}$  в ряду ЦП > ДП > ПДП.

На основании изучения распределения между водной фазой и *n*-бутанолом в зависимости от кислотности раствора установлен химизм реакции и показано образование трехкомпонентных соединений по схемам:



Рассчитаны константы экстракции комплексов, а также константы ассоциации при образовании экстрагирующихся солей ЧАО с ПФ.

На основании проведенных исследований разработан экстракционно-фотометрический метод определения алюминия в виде комплекса с ПФ и ЦП в присутствии железа(III), ванадия(V) и титана, которые осаждали в виде купфероноватов. Чувствительность метода 3 мкг Al в 10 мл экстракта.

Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

В.К.Акимов, Т.Г.Мацаберидзе, Т.В.Арешидзе,  
Л.С.Хинтибидзе

### РЕАКЦИЯ РОДАНИДА ЖЕЛЕЗА С О-ФЕНАНТРОЛИНОМ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Железо(II) с о-фенантролином в интервале pH 2-9 дает окрашенное комплексное соединение, которое не экстрагируется органическими растворителями; с другой стороны, как известно, железо (II) с роданидом не дает окрашенное соединение.

Если к раствору, содержащему железо(II) в кислой среде, добавить о-фенантролин и роданид и после этого экстрагировать органическими растворителями, то органическая фаза окрашивается в малиново-красный цвет, что указывает на образование нового комплексного соединения железа.

В работе детально изучены факторы, влияющие на образование комплекса железа с о-фенантролином и роданидом (кислотность среды, количество о-фенантролина, роданида и др.).

Из исследованных нами разных классов органических растворителей для экстракции наилучшим оказались амиловый эфир уксусной кислоты и дихлорэтан. Эти растворители почти полностью (99 - 100 %) экстрагируют смешанный окрашенный комплекс железа. Установлен состав комплекса.

На основании проведенных исследований разработан экстракционно-фотометрический метод определения микрограммовых количеств железа в природных водах и в минеральном сырье силикатного происхождения.

Закон Бера соблюдается в интервале содержания железа 0,5-20 мкг/10 мл. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса при  $\lambda = 520$  нм равен  $2 \cdot 10^4$ .

Метод опробован на искусственно составленных смесях и успешно применен при анализе природных вод Грузинской ССР.

Тбилисский госуниверситет

Л.С.Хинтибидзе, Т.Г.Мацаберидзе, Т.В.Арешидзе

**РЕАКЦИЯ СЕРЕБРА С ДИАНТИПИРИДМЕТАНОМ И ЕЕ  
АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Реакция иона серебра с раствором диантипиридиметана нами была исследована с целью разработки методов гравиметрического и турбидиметрического определения серебра. Изучено влияние различных факторов ( кислотность среды, количество реактива, температуры ) на количественное выделение серебра с диантипиридиметаном. Установлены состав комплекса и оптимальные условия определения серебра.

Разработан фототурбидиметрический метод определения серебра с применением диантипиридиметана. Закон Бера соблюдается в интервале содержания серебра 5-120 мкг/10 мл. Определению не мешают катионы первой и второй аналитических групп и ионы кобальта и никеля.

Тбилисский госуниверситет

В.А.Назаренко, Е.А.Бирюк, Р.Б.Равицкая, И.М.Грекова

**ЭКСТРАКЦИЯ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ И ЕЕ  
АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Алюминий, галлий, индий, таллий(III) и железо(III) образуют с гетероциклическими оксиазосоединениями комплексы, которые экстрагируются хлороформом в виде ассоциатов с анионами одноосновных кислот.

С 4-(2-пиридилазо-)-резорцином, содержащим оксигруппу в пара-положении к азогруппе, ассоциаты экстрагируются лишь в присутствии тяжелого органического основания (антипирина), дающего с ионами металла и оксиазосоединением разнолигандный катyon. Соотношение компонентов в экстрагирующемся комплексе  $[Me] : [R] : [Ant] : [A^-] = 1:1:8:2$ .

Тиазолилазосоединения с оксигруппой в пара-положении к азогруппе образуют комплексы анионного характера, которые экстрагируются при введении в реакционную среду более сильного основания, чем антипирин - дифенилгуанидина, образуя ассоциат с дифенилгуанидином. Соотношение компонентов в экстрагирующемся комплексе  $[Me] : [R] : [A^-] = 1:1:1$ .

Оксиазосоединения (пиридил-, антипирил-, тиазолил-) не содержащие такой оксигруппы образуют с ионами металлов однороднолигандные катионные комплексы, которые экстрагируются в виде ассоциатов с анионами простых кислот и в отсутствие антипирина. Соотношение компонентов в этих ассоциатах  $[Me] : [R] : [A^-] = 1:2:1$ , независимо от природы аниона. Для всех комплексов катионного характера, экстрагирующихся хлороформом в виде ассоциатов с анионами одноосновных кислот, не наблюдается сильно выраженное влияние природы ассоциированного аниона на оптофотометрические характеристики. Характер и максимумы светопоглощения ассоциатов в хлороформном экстракте изменяются с изменением ассоциированного аниона. Величины молярных коэффициентов поглощения ассоциатов увеличиваются с увеличением радиуса ассоциируемого аниона.

Для выяснения причин различного поведения пиридил- и тиазолилазосоединений с оксигруппой в пара-положении к азогруппе

как комплексанатов сделан квантовохимический расчет их молекул методом MO и построены молекулярные диаграммы.

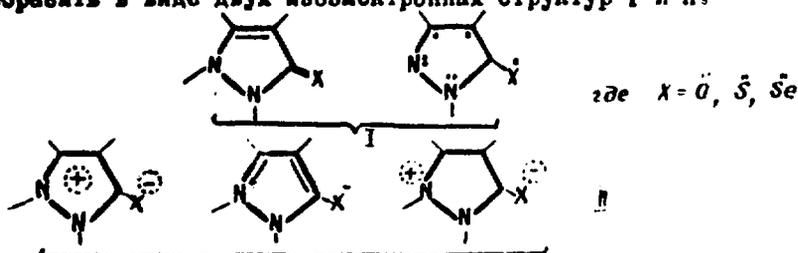
Способность комплексов изучаемых элементов экстрагироваться хлороформом в присутствии антипирина и аннона одноосновных кислот использована для определения галлия и железа в природных водах.

Лаборатория Института общей и неорганической химии  
АН УССР, Одесса

Б.Е.Зайцев, В.К.Акминов, А.И.Бусев

### ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНА-5 И ТИОПИРАЗОЛОНА-5 С МЕТАЛЛАМИ

Известно, что производные пиразолона и тиопиразолона обладают высокой способностью к образованию комплексов с металлами. Ранее [1] указывалось, что ответственным за такое свойство является  $\pi$ -электронное строение гетероцикла. Более точное объяснение комплексообразующих свойств можно дать с учетом не только особенностей гетероцикла, но также экзоциклической группы. Основываясь на квантовохимических представлениях, строение пиразолона-5 и тиопиразолона-5, так же как подобных небензольных карбонилсодержащих соединений [2], можно отобразить в виде двух изовалентных структур I и II:



На основе анализа ИК-спектров, рентгеноструктурных данных и дипольных моментов в кристаллическом состоянии и в орга-

нических растворителях эти соединения существуют в форме I. Расчет по методу МО ДКАО нами показано, что электрохимические энергии структур I и II близки между собой. Следовательно, требуется небольшая энергия активации для перехода от формы I к форме II. Это достигается следующим образом. Образование комплекса можно представить в две стадии. На первой стадии протон или катион блокирует 2 Р<sub>γ</sub> неподеленную пару электронов ( НПС ) гетероатома X, лежащей в плоскости гетероцикла. Выделяющаяся энергия достаточна для активации формы I. Происходящая при этом π-электронная перестройка приводит к изменению типа связи между металлом ( катионом ) и гетероатомом X от  $M \leftarrow X = C \leftarrow$  к  $M - X - C \leftarrow$ . Это сопровождается значительным выигрышем в энергии. Новая связь  $M - X - C \leftarrow$  образуется за счет НПС атома анионного гетероатома X<sup>-</sup>. Таким образом, направление комплексообразования, т.е. по гетероатому экзоциклической связи, а не по гетероатому цикла, объясняется образованием единой π-электронной системы в пиразолоновом и тиопиразолоновом цикле, а стабильность комплекса объясняется преобразованием связи  $M \leftarrow X = C \leftarrow$  в связь  $M - X - C \leftarrow$  за счет небольшой энергии активации двух изоэлектронных структур ( ковалентной и биполярной ). Кроме этого фактора, стабильность комплекса зависит от электроотрицательности гетероатома X и его способности к образованию π-дательной связи.

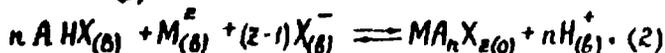
#### Л и т е р а т у р а

1. Акимов В.К. - Журн. общей химии, 1957, 37, 658.
2. Зайцев Б.Е., Шейнкер Ю.Н., Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 2070 - 2071.

Б.И.Петров, В.Н.Вилсов, Т.Б.Москвитина

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНАМИ

Известны катионные комплексы элементов с диантипирилметанами, в которых последние являются бидентатными лигандами. Механизмы реакций имеют два реакционных центра - атомы кислорода карбонильных групп в связи с чем диантипирилметаны можно отнести к жестким основаниям. Действительно, они образуют самые устойчивые соединения с жесткими кислотами ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $La$  и др.). В зависимости от pH среды экстракция катионных комплексов протекает по механизму присоединения (1) или катионного обмена (2), так как диантипирилметаны способны протонироваться (без учета полимеризации):



Способность катионных комплексов к экстракции по уравнению (1) зависит от отношения  $\beta_{[MA_n]}^z / \beta_{[MX_m]}^{z-m}$  и от степени гидратации аниона  $X^-$ .

В случае жестких катионов  $\beta_{[MX_m]}^{z-m}$  и степень гидратации аниона изменяется симбатно, поскольку вода жесткий лиганд, а для мягких катионов - в противоположных направлениях. Исходя из этого следовало ожидать максимальных величин  $K_{ex}$  для жестких катионов. Однако для них экстракция по уравнению (1) практически не реализуется из-за конкурирующего влияния гидролиза, а протекает по уравнению (2). При этом уменьшение степени гидратации аниона приводит к возрастанию  $K_{ex}(A.NX)$ , поэтому уменьшается интервал pH, в котором происходит коли-

чественное извлечение элемента и сдвиг pH полуэкстракции  $MA_nX_m$  в более кислую область. Для мягких катионов имеет место экстракция в основном по уравнению (1),  $K_{ex}$  комплексов по уравнению (2) весьма незначительны.

Нами установлено, что в отличие от галогенидных, роданидных, нитратных, сульфатных, оксалатных растворов, из которых в большинстве случаев привлекаются основные соли  $(AN)_{m-n}[M^zX_m]$  из трихлороацетатных и перхлоратных растворов экстрагируются лишь ионные ассоциаты с комплексным катионом. Вычислены  $K_{ex}$  некоторых элементов, найдены корреляции между строением реагентов и их экстракционной способностью. У диантипирилметана проявляется эффект полидентатности по сравнению с антипирином. По экстракционной способности диантипирилметан значительно превышает такой распространенный экстрагент, как трибутилфосфат.

Экстракция катионных комплексов использована для разработки методов определения  $Cu, Zn, Cd, Hg, Sr, Zr, Th, Fe$

Пермский госуниверситет им. А.М.Горького

Л.И.Савранский, Л.Л.Шевченко

#### СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИТИЗОНОМ И ДИФЕНИЛКАРБАЗОНОМ

Проведен квантовохимический расчет в  $\pi$ -электронном приближении различных модельных форм дитизона и дифенилкарбазона. Расчет проводился в полуэмпирическом приближении самосогласованного поля с учетом конфигурационного взаимодействия при анализе электронных спектров.

На основании сопоставления расчетов с экспериментально полученными спектрами поглощения различных комплексов сделаны выводы о способе координации дитизона и дифенилкарбазона.

Киевский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	стр.
<b>В.А.Волотов</b>	
Органические реагенты в экстракции . . . . .	8
<b>А.Т.Пилипенко, Л.И.Савранский</b>	
Состояние и пути развития применения органических реагентов в аналитической химии . . . . .	8
<b>И.В.Пятницкий</b>	
Комплексы типа металл-амин-монокарбоновая кислота в аналитической химии . . . . .	5
<b>И.М.Ориент</b>	
Наукометрический анализ публикаций по органическим реагентам . . . . .	6
<b>М.В.Ямпольский, А.П.Момсенко, Л.И.Гель</b>	
Электронное строение, свойства и применение ряда новых 6-замещенных - N - 2-бензтиазолил малеинаминовых кислот . . . . .	7
<b>С.И.Гусев, М.В.Звакина, И.А.Коженикова</b>	
Пиридилазотимолы как аналитические реагенты . . . . .	8
<b>С.И.Гусев, Г.А.Куреп, И.М.Шевалдина</b>	
Синтез и свойства хинолил- и тиазолил-азоаминонафта- линов . . . . .	9
<b>В.В.Белоусов, Г.С.Петрова, Л.Н.Харламова</b>	
Синтез и аналитическое применение новых оксипроизвод- ных триарилметанового ряда . . . . .	11
<b>М.Ю.Юсупов, М.А.Исраилов, Д.Н.Пачаджанов</b>	
Азопроизводные 1,2,4-триазоля-фотометрические реа- генты . . . . .	12
<b>М.Ю.Юсупов, А.Х.Алиходжаев, Д.Н.Пачаджанов</b>	
Фотометрические реагенты на основе аминонитротриазоля	12
<b>А.Г.Гусейнов, Д.Г.Гамбаров</b>	
Синтез новых моноазосоединений на основе пирогаллала и применение их в неорганическом анализе . . . . .	13
<b>В.Н.Подчайнова, И.И.Шевелина</b>	
Формаваны как аналитические реагенты на медь и серебро . . . . .	14
<b>Б.В.Долникова, Н.Н.Высокова, Г.С.Петрова</b>	
Исследование новых реагентов для спектрофотометричес- кого определения скандия . . . . .	15

Т.В.Петрова, Т.Г.Джераян	
Цветные реакции 2,7-бисазозамещенных хромотроповой кислоты с элементами в водно-органических средах . . .	16
Т.Г.Акимова, В.П.Дедкова	
Новые эффективные методы оценки качества органических реагентов . . . . .	18
О.К.Примачек, И.М.Гибало и А.А.Немодрун	
Азосоединения на основе N-окиси-8-оксихинолина и его аналогов - новый класс органических реагентов . . . . .	19
Ю.М.Дедков, Т.Ф.Рыбина	
Исследование взаимодействия молибдена (VI) с O, O' - диоксиазосоединениями . . . . .	21
Ч.Ибрагимов, Ш.Т.Талипов, Л.В.Чапрасова, Р.Х.Джиянбаева, А.Т.Ташходжаев . . . . .	
Исследование состояния ряда азосоединений и их комплексов в растворах методом МО ЛКАО Хьюккеля . . . . .	22
В.П.Живолисцев, Е.А.Селезнева, В.А.Истомина, В.Д.Зубарева, М.А.Давтян	
Антипириновые красители как аналитические реагенты на вольфрам и мышьяк . . . . .	24
В.М.Дзюмко, В.Н.Авилина, А.В.Иващенко, Л.И.Никольская	
5-этил-6-метил-2-(4-этил-3,5-ди-н-пропил-1-пиразолил)-3Н-4-пириmidинон- новый аналитический реагент для экстракционного разделения переходных металлов . . . . .	26
Е.И.Полузктова, Г.Г.Шитарева	
Сульфонафтализорезорцин как реагент для экстракционно-фотометрического определения вольфрама . . . . .	27
С.В.Елинсон, В.Т.Цветкова, Ю.М.Дедков	
Исследование монопроизводных Р-соли в качестве реагентов для дифференциально-спектрофотометрического определения ниобия . . . . .	28
С.Л.Лисиченок, А.И.Волкова, В.Я.Демченко	
Азотетиновые красители и их использование в флуоресцентном анализе . . . . .	30
А.Т.Нилипенко, Е.А.Пархоменко	
Химико-аналитические свойства авопримизодных тиазола . . . . .	31
С.А.Воздвиженская, Ф.П.Горбенко	
Исследования нового реагента - хеланта БТ с высокой экстракционной емкостью . . . . .	32
И.Н.Серебрянникова, В.Н.Подчайнова	
Асимметричные формазаны ряда бензимидазола и их применение для определения цинка и свинца . . . . .	33

<b>Ф.П.Горбенко, А.А.Надежда, Э.И.Дехович</b> Использование реагентов-хелантов для экстракционного разделения макрокомпонентов . . . . .	84
<b>Н.Н.Басаргин, Г.Е.Лунина, В.А.Голосническая, И.А. Завина, Д.Г.Розовский, А.В.Кадомцева, О.Н.Морозова, В.А.Волченкова, Л.Исламова</b> Прогнозирование некоторых аналитических свойств органических реагентов и их комплексов . . . . .	85
<b>Э.А.Кузин</b> Механизмы таутомерии и цветные аналитические реакции . . . . .	86
<b>И.М.Коренман, Г.М.Сергеев</b> Аспарагиновая кислота как селективный комплексо- метрический реагент . . . . .	87
<b>А.Я.Черкесов, Э.А.Задумина, А.А.Черкесов, А.Н. Смирнов</b> Кинетика и механизм комплексообразования некоторых металлов с органическими реагентами, содержащими кислород, азот и галоген в качестве донорных атомов <b>М.И.Громова, Е.М.Николаева, А.В.Немухин</b>	89
Изучение полидентатных хелантов на основе 8-окси- хинолина и участия их в образовании разволиганд- ных комплексов РЗЭ. . . . .	40
<b>М.А.Райхштат, С.Б.Саввин, Л.А.Грибов</b> Конформационный анализ органических реагентов группы арсеназо Ш . . . . .	41
<b>М.В.Ямпольский, Л.И.Гель, В.П.Дородных</b> Эффективность различных подходов использования квантовых расчетов в развитии теории применения органических реагентов . . . . .	44
<b>Т.Г.Ахимова, Р.Ф.Гурьева, Е.М.Сянава</b> Проявление и идентификация зон платиновых элементов о новыми реагентами при изучении поведения и разде- ления их хлоридных комплексов методом электрофореза и хроматографии . . . . .	45
<b>Г.М.Белолицева, Р.К.Чернова, Л.М.Кудрявцева, К.И.Гурьев</b> Спектрофотометрическое и квантовохимическое изучение флуоресцентных и цветных реакций азосоединений раз- личных типов с элементами Ш группы . . . . .	46
<b>К.И.Багдасаров, Г.Г.Шемелева, Н.Е.Шелепин, О.К. Рубцова, С.В.Маягина, Б.Б.Пайдак, Н.А.Волошин</b> Спектрофотометрическое изучение состояния некоторых гетерилформазанов и их аналитические возможности	47

Р.М.Драницкая, В.П.Коржкова, Ф.А.Молдавская, Л.В. Голованова Новые формы полиоксизосоединений - реагенты на ионы металлов . . . . .	49
В.Ф.Лукьянова, Е.П.Дудерова, Т.Е.Барабанова, Е.Ф.Новак, И.А.Полякова Сравнительное изучение реагентов группы арсеназо Ш и фосфоназо Ш . . . . .	50
Н.П.Комарь, П.Я.Пустовар, А.Л.Гершунс Определение констант протонизации некоторых органических реагентов и исследование их комплексообразующих свойств . . . . .	52
Х.В.Брайнина, И.А.Блум, А.В.Чернышева, Д.А.Перельман Исследование реакций электрохимического окисления - восстановления трифенилметановых красителей в связи с их использованием в инверсионной вольт-амперометрии сурьмы . . . . .	58
С.Н.Еременко, Н.С.Фрумина, С.П.Муштакова Аналитические возможности реагентов дифениламинового класса, имеющих электронофильные заместители с замкнутой $\pi$ -системой. . . . .	54
А.В.Долгорез Ацилгидразоны как аналитические реагенты . . . . .	55
Н.Г.Смегляр, В.А.Пивненко, А.А.Ходжаев Комплексообразование железа (III) с некоторыми азопроизводными антипирина и пиримидина . . . . .	57
А.П.Мартынов, В.П.Новак, Б.Е.Резник Хромазуrol S -фотокolorиметрический реагент . . . . .	58
Т.Г.Малкина, В.Н.Подчайнова, Р.И.Оглоблина Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных свойств сульфосодержащих бензимидазолдиформазинов и их комплексообразования с ионами меди(II) . . . . .	60
В.Д.Салихов Полный расчет констант равновесия аналитических систем, усложненных таутомерными процессами . . . . .	62
А.А.Черкесов Изучение 5,7-динитрозо-8-оксихинолино-бифункционального реагента с гибридными свойствами . . . . .	68
В.П.Антонович, В.А.Назаренко, Н.М.Грекова, Г.И.Ибрагимов, Е.И.Шелехина Электронное строение, спектрофотометрические характерис-	

тики и кислотно-основные свойства оксиквантовых органических реагентов . . . . .	65
В.М.Островская, В.В.Бигма, Э.Е.Мовсесов, В.М.Дзюмко, Т.Е.Жукова, С.Л.Зеличенко	
Некоторые 1,5-ди(2-карбоксиметоксиарил) фермазы как аналитические реагенты . . . . .	65
В.П.Живолисцев, А.М.Морозова, Б.И.Петров, Ф.Р.Вержбицкий, И.А.Кислицын	
Полярграфическое исследование производных диантипириметана и его комплексных соединения . . . . .	67
Т.М.Девятова, Л.И.Гень, Ч.З.Ямпольский	
Влияние некоторых факторов на таутомерные равновесия, определяющие аналитические свойства реагента . . . . .	68
М.А.Карибянц	
Особенности комплексообразования катионов металлов подгруппы скандия с фталексонами . . . . .	69
В.П.Храмов, А.А.Кольцов	
Изучение физико-химических свойств новых соединений РЗЭ с фосфорилированными комплексами . . . . .	70
В.П.Храмов, А.Л.Богачева	
Исследование некоторых комплексонов РЗЭ оксиарильного ряда . . . . .	71
С.А.Татаев, В.К.Гусейнов	
Использование производных хромотроповой кислоты для спектрофотометрического определения хрома . . . . .	72
В.Р.Осютская, М.З.Ямпольский	
Влияние заместителей в бензольной составляющей на процессе комплексообразования азопроизводных пирокатехина с галлием . . . . .	78
Л.С.Сердик, А.А.Новикова, М.В.Коротун, Л.Л.Маркова, Т.Ф.Федоренко	
Спектрофотометрическое исследование салцилфлуорон-комплексона и его борного комплекса как реагентов на редкоземельные элементы . . . . .	76
В.И.Данилова, М.Г.Сулейманова, Г.А.Голик	
Новые фосфорорганические реагенты для экстракции комплексов платиновых металлов . . . . .	77
А.Е.Ирицелог, Л.П.Шаулина, Г.Н.Королева, Н.С.Исхуентов	
Спектрофотометрическое изучение реакций образования	

Двух- и трехкомпонентных комплексных соединений редковоземельных элементов с фталоксоном-S и бромидом цетилтриметиламмония . . . . .	78
А.И.Кириллов, Л.А.Туркина, О.А.Брагина, Е.Ф.Гречкин Применение полимеров и сополимеров для спектрофотометрического определения церия (III) в смеси редковоземельных элементов . . . . .	80
Т.И.Шурупова, В.М.Иванова, А.И.Бусев Гетероциклические оксиазосоединения как реагенты на иридий . . . . .	81
В.Н.Подчайнова, Л.Ф.Дубинина, Г.Н.Липунова, Л.В.Родненко, Н.П.Беднягина Изучение 1-фенил-3-о-окси(метокси) фенил-5-тетарилформазанов как возможных реагентов на ионы ртути(II)	82
А.Е.Мартыросов, Ш.Т.Талипов, М.М.Абдурахманов Спектрофотометрическое изучение взаимодействия кобальта с N-метиланабазин- $\alpha$ -азо-диметиламинсфенолом	88
В.В.Сачко, В.Д.Аникеева, Ф.П.Горбенко Изучение комплексообразования щелочноземельных элементов с реагентом 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом методом экстракции . . . . .	84
М.Ф.Григорьева, Е.Б.Носова, И.А.Церковницкая Выяснение аналитических возможностей реагентов группы азокрасителей для определения ванадия(V) и ванадия(III) . . . . .	85
Л.И.Лузянина, Э.А.Морген, Н.А.Власов Сравнительное изучение некоторых реагентов на ванадий (V, III) . . . . .	86
В.Н.Авилина, О.В.Иванов, Л.И.Никольская, В.М.Дзиомко 3,4,5-тризамещенные пиразолы-аналитические реагенты для экстракционного разделения галлия и индия . . . . .	88
Н.И.Высокова, А.М.Лукин, Г.С.Петрова Органические реагенты для комплексонометрического и спектрофотометрического определения скандия . . . . .	89
Л.Ф.Лисенко, Г.С.Петрова Циклогексантриоксим-новый реактив на железо (II)	90
О.А.Татаев, Э.В.Борзова, Е.А.Яришева Спектрофотометрическое изучение взаимодействия церия и тория с $\alpha$ -сеназо М . . . . .	91

<b>О.В.Манджгаладзе</b>	
<b>Взаимодействие ионов циркония и стильбава . . . . .</b>	<b>92</b>
<b>Л.В.Холевинская, Г.Н.Липунова, С.Л.Мерцалов</b>	
<b>Использование гетарилформазанов для определения малых количеств кадмия и цинка . . . . .</b>	<b>98</b>
<b>Н.Н.Горюнова, Г.С.Петрова, В.А.Шевко</b>	
<b>Сравнительное изучение некоторых оксимов на основе циклогексана как реагентов на никель и палладий . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>Л.М.Подгорная, Р.И.Назарова, В.И.Григорьева, Л.П.Снагощенко</b>	
<b>Синтез и исследование комплексообразующих свойств производных бензгидроксамовой кислоты с ионами пятивалентного ванадия . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>Ю.М.Дедков, Т.Я.Калишченко, Н.Г.Кондратюк, Г.В.Кочетова</b>	
<b>О,О'-оксиаминоазосоединения как реагенты на некоторые переходные металлы . . . . .</b>	<b>96</b>
<b>О.П.Рябушко, Г.С.Мацibuра</b>	
<b>Изучение комплексообразования тиокетона Михлера с некоторыми металлами . . . . .</b>	<b>97</b>
<b>А.П.Стурис, Ю.А.Банковский</b>	
<b>Новые высокоизбирательные органические реагенты экстракционного концентрирования и фотометрического определения микроколичеств меди в природных и промышленных объектах . . . . .</b>	<b>98</b>
<b>Д.Э.Варума, М.Э.Красовска, П.И.Брусилловский</b>	
<b>Новые аналитические реагенты на основе 8-м ркаптохинолина ( тисоксина ). . . . .</b>	<b>100</b>
<b>А.М.Аришкевич, Л.М.Куценко, Т.М.Алуева, М.Н.Стовпечко, Т.Г.Федаш, А.Г.Долгая, Т.Г.Чередниченко, А.А.Белокриницкая, Т.С.Сажина</b>	
<b>Применение димеркаптопирронов в неорганическом анализе . . . . .</b>	<b>102</b>
<b>А.И.Бусев, Л.Н.Симонова, Р.М.Толотякова</b>	
<b>Нафтилависмутол как реагент для группового концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения ряда тяжелых металлов . . . . .</b>	<b>108</b>
<b>А.В.Долгарев, В.Н.Ежов, Д.Ф.Зибарова, А.П.Лукоянов</b>	
<b>Дитиопирилметан - новый реагент для определения цветных и редких элементов . . . . .</b>	<b>104</b>

<b>А.И.Лазарев, В.И.Лазарева, А.В.Долгарев</b> Определени рення с дитиопирилметаном . . . . .	106
<b>О.М.Петрухин, В.И.Шевченко, Д.А.Золотов, В.В.Рухадзе</b> Использование органических производных тиомочевин для экстракции благородных металлов . . . . .	107
<b>Г.П.Межаруп, Э.Ю.Инсон</b> Взаимодействие некоторых дитиокарбокислых кислот с ионами платиновых металлов . . . . .	108
<b>Т.В.Туйко, А.М.Аришкевич, Ф.М.Тульпа</b> Изучение димеркаптидных комплексов золота(III) потенциометрическим методом . . . . .	109
<b>Д.Г.Гамбаров, К.С.Гусейнов, Р.Фати-Заде</b> Эфиры тиогликолевой кислоты - как новые органические реагенты . . . . .	111
<b>Д.Г.Гамбаров, А.К.Бабаев</b> Бисацетилацетонэтилендиамин и его некоторые про-из- водные как аналитические реагенты . . . . .	112
<b>В.К.Акимов, А.И.Бусев, Л.Я.Клиот, Л.А.Тенякова, К.В.Кодуа, Е.В.Засорина</b> Тиопириин и его производные как аналитические реагенты . . . . .	113
<b>Э.Ю.Инсон, О.Р.Стырк</b> Исследование 2- и 4-хинолиддитиокарбоксилатов с целью их аналитического применения . . . . .	115
<b>Г.В.Мясоедова, О.П.Швоева, Л.И.Большакова, М.А.Цы- руле, Ю.А.Банковский, С.Б.Сазвин</b> Хелатные сорбенты на основе производных 8-меркапто- хинолина . . . . .	116
<b>Р.Ф.Гурьева, Н.В.Щеглова</b> Комплексообразование серебра с азозамещенными роданина . . . . .	117
<b>Р.Ф.Гурьева, Л.М.Трутнева</b> Азосоединения на основе тиопропиороданина - новые высокочувствительные реагенты на серебро, золото и платину . . . . .	119
<b>Ф.М.Тульпа, Л.П.Желтобрых, Л.Ф.Серебристая, Л.М. Овчаренко, Л.А.Дамаскина</b> Комплексные соединения серебра, меди, молибдена и осмия с карбоксидитиокарбаминатами . . . . .	121

<b>В.Ф.Торопова, Г.К.Будников, Н.А.Улахович</b> Сравнительная характеристика производных дитиокислот как аналитических реагентов по данным электрохимических методов . . . . .	122
<b>В.В.Сухан, И.В.Пятницкий, В.Б.Иценко</b> Экстракция металлов валериановой и $\alpha$ -бромвалериановой кислотами с добавками аминов . . . . .	128
<b>И.В.Пятницкий, С.Г.Пинаева, Л.Н.Демуцкая</b> Экстракция комплексов галлия и индия с галлионом три- $n$ -октиламином . . . . .	124
<b>В.М.Дедков, Т.И.Подвигина</b> Новый тип цветных реакций с участием диоксиазосоединений . . . . .	125
<b>А.С.Мясоедова, В.М.Иванов, А.И.Бусев</b> Азопроизводные пирокатехина как реагенты на вольфрам (VI) . . . . .	126
<b>В.М.Пешкова, И.П.Ефимов, А.К.Нуртаева</b> Использование ацилпроизводных фенолметилпиразолона для экстракционно-фотометрического определения редкоземельных элементов . . . . .	127
<b>И.И.Пятницкий, В.И.Симоненко</b> Влияние органических оснований на экстракцию титана, циркония и гафния $\alpha$ -броммасляной кислотой . . . . .	128
<b>В.П.Дедкова, Д.О.Джани, С.Б.Саявч</b> Способ прямого фотометрического определения фторидов . . . . .	129
<b>К.И.Григалашвили, И.В.Пятницкий, С.Г.Мамулия</b> Разнолигандные комплексы цинка с пиридилазорезорцином и дифенилгуанидином . . . . .	131
<b>Л.П.Адамович, В.М.Скоробогатов, А.Л.Гершунс</b> Использование ионно-ассоциированных комплексов для фотометрического определения меди (I) . . . . .	131
<b>М.А.Тященко, Г.И.Гараименко, Н.С.Полуэктов</b> Взаимодействие пиразолона-5 с ионами редкоземельных элементов и их использование в анализе . . . . .	133
<b>И.И.Желтвай, М.А.Тященко, Н.С.Полуэктов</b> Аналитическое использование разнолигандных соединений, включающих иминополькарибоновую кислоту и	

<b><math>\beta</math>-дикетон, для люминесцентного определения европия и тербия . . . . .</b>	<b>184</b>
<b>В.М.Пешкова, Т.В.Поленова, Ю.А.Барбалат</b> <b>Возникающие реагенты в фотометрическом анализе . . . . .</b>	<b>185</b>
<b>Ф.И.Лобанов, И.М.Гибало</b> <b>Лиганд-лигандные взаимодействия при образовании разнолигандных комплексов . . . . .</b>	<b>186</b>
<b>В.В.Лукачина, А.Т.Пилипенко</b> <b>Механизм образования некоторых разнолигандных комплексов . . . . .</b>	<b>187</b>
<b>Л.Н.Харламова, Р.К.Чернова, В.В.Белоусова</b> <b>Изучение взаимодействия р-, d - и f -элементов с некоторыми оксипроизводными триариметанового ряда в присутствии о-фенантролина . . . . .</b>	<b>189</b>
<b>С.В.Елинсон</b> <b>Роль разнолигандных комплексов в развитии аналитической химии ниобия и тантала . . . . .</b>	<b>140</b>
<b>С.И.Гусев, И.Н.Глушкова, Л.А.Кетова</b> <b>Антипирилазометилизопропилфенол как реагент для экстракционно-фотометрического определения золота (Ш) . . . . .</b>	<b>142</b>
<b>И.М.Шокало, М.С.Островская, В.Л.Рыженко</b> <b>Изучение комплексообразования в системе цирконий-ксиленоловый оранжевый - органическое основание . . . . .</b>	<b>143</b>
<b>М.М.Тананайко, О.П.Вдовенко</b> <b>Изучение длинноцепочечных четвертичных аммониевых солей как реагентов при экстракции комплексов алюминия с пирокатехиновыми флюоресцентами . . . . .</b>	<b>145</b>
<b>В.К.Акимов, Т.Г.Мацаберидзе, Т.В.Арешидзе, Л.С.Хинтибидзе</b> <b>Реакция роданида железа с о-фенантролином и его аналитическое применение . . . . .</b>	<b>147</b>
<b>Л.С.Хинтибидзе, Т.Г.Мацаберидзе, Т.В.Арешидзе</b> <b>Реакция серебра с диантипирилметаном и ее аналитическое применение . . . . .</b>	<b>148</b>
<b>В.А.Назаренко, В.А.Биржк, Р.В.Равицкая, К.М.Грекова</b> <b>Экстракция анионных и катионных комплексов трехвалентных элементов с гетероциклическими оксиазосоединениями и ее аналитическое применение . . . . .</b>	<b>148</b>

<b>Б.Б.Вайцес, В.К.Акимов, А.И.Бусев</b> Особенности комплексобразования производных пиразо- лона-5 и трипиразолона-5 с металлами . . . . .	150
<b>Б.И.Петров, В.Н.Вилисов, Т.Б.Москвитина</b> Закономерности экстракции катионных комплексов эле- ментов с диантпиририметанами . . . . .	152
<b>Л.И.Савранский, Л.Л.Невченко</b> Строение комплексов металлов с дитизоном и дифенил- карбазоном . . . . .	158



**ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ  
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Тезисы докладов IУ Всесоюзной  
конференции**

**(Киев, 21-24 апреля 1976 г.)**

**Часть I**

Печатается по постановлению ученого совета  
Института коллоидной химии и химии воды АН УССР

Редактор **А.А.Хрулев**

Художественный редактор **Н.И.Возный**

Технический редактор **И.М.Баяджиева**

Подписано в печать 7.1У 1976 г. БФ 15365. Бумага офс. № 2,  
60x84 1/16. Усл.печ.листов 9,3. Уч.-изд.листов 7,89. Тираж 700.  
Зак. № 383 . Изд.№ 88 зак. Цена 50 коп.

Издательство "Наукова думка". 252601, Киев-4, ГСП, ул.Репина, 3  
Типография ВНИИХнефтехим, Киев, просп.Академика Палладина, 46.

**50 коп.**

**„НАУКОВА ДУМКА“**