

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ОКСИКИСЛОТАМИ

*И. В. Пятницкий*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	93
2. Препартивный метод исследования . . . . .	94
3. Физико-химические методы исследования растворов комплексов . . . . .	95
4. Состав и устойчивость тартратных и цитратных комплексов . . . . .	99
5. Зависимость свойств тартратных комплексов от условий их образования . . . . .	104
6. Связь между устойчивостью комплексов и строением оксикислот-аддендов . . . . .	110
7. Применение комплексов винной и других оксикислот в анализе . . . . .	111

## I. ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения металлов с оксикислотами представляют значительный интерес для различных областей химии и химической технологии. Различные оксикислоты способны образовать такие комплексные соединения более чем с 60 элементами периодической системы. Сейчас исследование свойств этой группы соединений еще далеко до полного завершения. Тем не менее, имеется уже достаточно экспериментального материала для некоторых обобщений о закономерностях процесса комплексообразования. В настоящей статье рассматриваются только комплексные соединения оксикислот жирного ряда. Наиболее типичным и широко распространенным представителем таких оксикислот является винная кислота, поэтому главное внимание удалено тартратным комплексам металлов. В некоторых случаях для выяснения влияния строения оксикислот на химические свойства комплексных соединений привлечены также литературные данные о комплексах лимонной, триоксиглутаровой и некоторых других оксикислот.

Еще в прошлом столетии было замечено, что катионы многих тяжелых металлов в присутствии винной кислоты утрачивали способность осаждаться щелочью в виде нерастворимых гидроокисей и изменяли другие характерные аналитические свойства. Качественные исследования показали связь этих явлений с окси-группами винной кислоты. Оказалось, кроме того, что другие органические вещества, содержащие окси-группы, также проявляли аналогичное маскирующее действие, однако замещение окси-групп основными или кислотными остатками, как  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  и др., приводило к значительной потере комплексообразующей способности<sup>1,2</sup>. Таким образом, была выяснена особая роль окси-групп в процессе комплексообразования.

В дальнейшем комплексы оксикислот исследовались самыми разнообразными методами. В первое время главная роль принадлежала препартивным работам. Позже стали приобретать все большее значение физико-химические методы изучения растворов комплексов. Ниже приведена краткая характеристика особенностей исследования комплексов оксикислот различными методами.

## 2. ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Сущность метода состояла в синтезе комплексных соединений, изолировании их из раствора и последующем анализе полученных препаратов. Тартратные комплексы большинства металлов, как правило, хорошо растворимы в воде, поэтому для выделения их в твердом виде применяли осаждение спиртом. Далее проводили элементарный анализ выделенных соединений. Эти препартивные работы дали ценные результаты. Было установлено, что винная кислота (как и другие оксикислоты) образует две группы соединений с катионами металлов, в зависимости от участия в комплексообразовании карбоксильной и окси-групп. К первой группе относятся соединения типа простых солей, образованные за счет замещения водородных атомов карбоксильных групп катионами металлов; они получались, как правило, из кислых растворов. В качестве примеров можно привести тартраты марганца, кобальта, никеля состава  $MnC_4H_4O_6^{3,4}$ ,  $CoC_4H_4O_6^5$ ,  $NiC_4H_4O_6^{5,6,7}$ . Комплексный характер соединений этого типа был установлен позже при физико-химическом исследовании свойств растворов. Вторую группу составляют комплексные соединения, образование которых представляли как процесс замещения водородных атомов окси-групп катионами металлов. К этой группе относятся, например, соединения типа  $BaCuC_4H_2O_6 \cdot xH_2O^8$ ,  $NaCuC_4H_3O_6^9$ ,  $NH_4Al(OH)C_4H_3O_7^{10}$ , которые обычно выделялись только из щелочных растворов. Однако лишь в редких случаях элементарный анализ таких веществ с достоверностью устанавливал факт замещения водородных атомов окси-групп металлом. Этот вопрос долгое время оставался спорным, и многие исследователи предполагали образование в указанных случаях основных солей различного состава без участия водородов окси-групп. В этой связи интересно отметить работы<sup>11</sup> по синтезу тартрата свинца из раствора тяжелокислородной воды, которые показали, что образующееся в этих условиях соединение имеет нормальный изотопный состав и соответствует поэтому формуле  $NaPbC_4H_3O_6$ , а не формуле  $NaPb(OH)C_4H_4O_6$ .

Препартивный метод в применении к исследованию комплексов оксикислот имел крупные недостатки. Уже отмечалось, что элементарный анализ позволял установить только эмпирическую формулу соединения и не давал ответа на вопрос о строении комплекса. Тартратные комплексы только в исключительных случаях удавалось выделить в кристаллическом состоянии. Обычно при изолировании соединения из раствора получалась маслообразная масса или клейкий осадок, химическая индивидуальность которых была сомнительна. Это наблюдалось, например, при получении тартратных комплексов алюминия<sup>10</sup>, железа<sup>12</sup>, кадмия<sup>13</sup>, меди<sup>9</sup>, сурьмы<sup>14</sup> и др. Крайне сложно было получить безводные соединения, что затрудняло правильное и однозначное установление строения комплексов; водным соединениям всегда можно было приписать либо формулу основной соли, либо обычной соли с кристаллизационной водой. Молекулярный вес комплексов удавалось определить лишь в редких случаях. Поэтому обычно соединениям приписывались простейшие формулы, хотя получение вязких веществ указывало во многих случаях на явление полимеризации. Препартивный метод не давал также возможности судить о взаимных превращениях комплексов в растворе под влиянием изменения pH и концентрационных условий и об их устойчивости.

Сводка результатов синтетических работ дана ниже в табл. 1.

### 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ

*Поляриметрический метод.* Винная кислота содержит два асимметрических углеродных атома, и ее растворы вращают плоскость поляризации света. При комплексообразовании с катионами металлов угол вращения плоскости поляризации изменялся, что было связано с возникновением более оптически активных продуктов реакции. Поляриметрическим методом изучались тартратные комплексы меди<sup>15-19</sup>, берилля<sup>20</sup>, кадмия<sup>21</sup>, бора<sup>22-24</sup>, алюминия<sup>25-32</sup>, титана<sup>33</sup>, тория<sup>34</sup>, германия<sup>35</sup>, олова<sup>36</sup>, мышьяка<sup>37</sup>, сурьмы<sup>24, 37</sup>, висмута<sup>38, 39</sup>, молибдена и вольфрама<sup>40-49</sup>, урана<sup>26, 50, 51</sup>, железа<sup>26, 52</sup>, кобальта<sup>26</sup>, никеля<sup>26, 53</sup>, церия<sup>54</sup> и др.

Основные варианты методики исследования были таковы.

А. Изучение вращательной способности водных растворов тартратных комплексов различной концентрации. Целью этих опытов было установить влияние разбавления на диссоциацию комплексов. Таким путем было, например, найдено, что удельное вращение растворов тартратных комплексов берилля почти не зависит от концентрации и что, следовательно, эти соединения почти не распадаются на составные части при разбавлении. Наоборот, оказалось, что тартратные комплексы борной и мышьяковистой кислот существуют только в концентрированных растворах и легко гидролизуются при разбавлении. Тартратные соединения молибдена и вольфрама претерпевают довольно сильный гидролиз, хотя даже в сильно разбавленных растворах он не доходит до конца.

Б. Изучение вращательной способности растворов комплексных соединений в зависимости от кислотности раствора. Один из наиболее распространенных приемов — измерение угла вращения в серии растворов с постоянным молярным отношением катиона металла и оксикислоты (обычно эквимолярным) и переменным количеством щелочи. Эти опыты показали сильное влияние кислотности на поляриметрические свойства растворов комплексов (висмута, свинца и др.); удельное вращение изменяло при этом не только свою величину, но и знак. Такие явления обычно приписывали изменению состава или строения соединений, хотя в ряде случаев не удавалось найти достаточно убедительного истолкования наблюдавшимся фактам. К сожалению, в большинстве ранних работ величины pH растворов обычно не измерялись, и поэтому полученные данные имеют качественный характер.

В. Определение угла вращения плоскости поляризации в зависимости от молярного отношения реагирующих компонентов с целью установления состава тартратных соединений в растворах. В ранних работах обычно сохраняли концентрацию винной кислоты в серии опытов постоянной, варьируя лишь концентрацию соли металла; позже начали применять также метод изомолярных серий. Этот вариант метода имел особенное значение при изучении тартратных комплексов молибдена и вольфрама, для которых другие методы оказались мало пригодными. Методом изомолярных серий устанавливали состав тартратов железа, алюминия и др.

Несмотря на большое число работ область применения поляриметрического метода была ограничена. Он мог быть использован только при изучении комплексов оксикислот с асимметрическими атомами углерода. Метод не давал однозначных выводов о строении комплексов. Кроме того, часто зависимость величины удельного вращения от

молярного отношения реагирующих компонентов получалась слишком сложной, что приводило к известному произволу в истолковании экспериментальных данных. Так, изучая поляриметрическим методом тартратные комплексы железа, Парицелли<sup>52</sup> нашел, что максимум удельного вращения соответствует эквимолярному отношению растворов нитрата железа и винной кислоты, т. е. что в комплексном соединении на один атом железа приходится один остаток тартрата. Однако при найденном молярном отношении можно было предположить различные формулы строения, так как железо могло реагировать либо с карбоксильными, либо одновременно с карбоксильными и гидроксильными группами винной кислоты. В изомолярной серии растворов нитрата железа и тартрата натрия автор наблюдал минимум вращения при отношении  $\text{Na}_2\text{T} : \text{Fe}$ , равном 3 : 1 и максимумы — при отношении 1 : 1 и 9 : 1; последний максимум трудно было приписать образованию соединения с указанным соотношением компонентов. Аналогичные сложные зависимости наблюдались также при изучении тартратных комплексов других металлов. Наконец, устойчивость комплексных соединений в растворах можно было оценить весьма приближенно.

*Фотометрический и спектрофотометрический методы.* Эти методы имели небольшое распространение главным образом из-за того, что образование окрашенных соединений, поглощающих свет в видимой области спектра, мало характерно для оксикислот жирного ряда. Фотометрические измерения применялись при изучении тартратных и цитратных комплексов меди<sup>55–57</sup>, ванадия<sup>58, 59</sup>, хрома<sup>60, 61</sup>, урана<sup>62–64</sup>, железа<sup>12, 65, 66</sup>, кобальта<sup>67</sup>, никеля<sup>55, 70, 71</sup> и редкоземельных элементов<sup>68</sup>. Эти работы позволили в некоторых случаях установить не только состав комплексных соединений в растворах, но и определить соответствующие величины констант нестабильности.

Обычно для определения состава соединения измеряли оптическую плотность серии растворов с постоянной концентрацией центрального иона и переменной концентрацией оксикислоты. Применялся также метод изомолярных серий. Оба эти варианта работы были пригодны главным образом для определения состава комплексов в условиях, когда кислотность раствора была достаточна для предупреждения гидролиза соли металла. Во избежание гидролиза при более высоких pH в раствор иногда вводили вспомогательный комплексообразователь. В качестве последнего, например, при изучении тартратных и цитратных комплексов железа<sup>65, 66</sup> методом изомолярных серий пользовались раствором салицилата натрия. Однако в большинстве случаев не удавалось подобрать подходящий вспомогательный комплексообразователь, что делало невозможным применение метода изомолярных серий при высоких pH, особенно в щелочных растворах.

*Измерения электропроводности.* Иногда излом кривых кондуктометрического титрования солей металлов оксикислотами позволял установить состав комплексных соединений<sup>55</sup>. Измерения электропроводности растворов изомолярных серий применялись при определении состава тартратных комплексов алюминия<sup>69</sup>, галлия<sup>72</sup>, тория<sup>73</sup>, ванадия<sup>58</sup>. Однако в большинстве случаев этот метод служил лишь качественным критерием комплексообразования. Так было обнаружено взаимодействие в системах борная, мышьяковистая и винная кислоты<sup>23, 74, 75</sup>. При исследовании комплексообразования оксикислот и карбоновых кислот с молибденовой и вольфрамовой кислотами оказалось<sup>76–78</sup>, что смеси молибденовой кислоты с различными оксикислотами обладают значительно большей электропроводностью, чем отдельные компоненты. В то же время этот эффект не наблюдался в случае

негидроксилированных карбоновых кислот. Из этого был сделан вывод, что с молибденовой и вольфрамовой кислотами образуют комплексы только органические соединения, содержащие спирговые группы, причем продуктами реакции являются комплексные кислоты значительно большей силы, чем исходные компоненты.

*Электрохимические методы.* Полярографический и особенно потенциометрический методы оказались одними из наиболее пригодных методов для исследования комплексов оксикислот. Эти методы позволяли в большинстве случаев не только установить состав комплексов, но и определить их устойчивость в водных растворах, что имеет чрезвычайно важное значение для химической характеристики этих соединений и для их практического применения. Полярографический метод получил меньшее распространение, так как одним из условий его применимости является достаточная скорость диссоциации комплексного иона на поверхности ртутного электрода. Между тем, диссоциация комплексов оксикислот происходит нередко довольно медленно.

Полярографическим методом изучались тартратные и цитратные комплексы цинка<sup>79, 80</sup>, кадмия<sup>80, 81</sup>, индия<sup>82</sup>, свинца<sup>83</sup>, ванадия<sup>84</sup>, висмута<sup>85</sup>, железа<sup>85, 86</sup>, некоторых редкоземельных элементов<sup>87</sup>.

Наиболее перспективным оказался потенциометрический метод исследования, основанный на измерении активности ионов металла в растворе комплексного соединения. Этот метод дает возможность непосредственно оценить устойчивость комплексов.

Самой удобной оказалась методика, при которой для определения состава комплексов измеряли активность ионов металла при переменной концентрации аддента (взятого в большом избытке) и постоянной величине pH раствора. Тогда состав соединения устанавливали по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах: логарифм активности ионов металла — концентрация оксикислоты. Последующее изучение зависимости активности ионов металла от величины pH при постоянной концентрации аддента позволяло установить, какие именно группы, карбоксильные или спиртовые, принимают участие в образовании комплексных соединений.

Ограничением потенциометрического метода в ряде случаев была плохая обратимость металлических электродов (сурьма и др.).

Потенциометрический метод использовался при изучении тартратных комплексов меди<sup>74, 88, 89, 90–92</sup>, цинка<sup>79, 80</sup>, кадмия<sup>80, 93, 94</sup>, олова<sup>95</sup>, свинца<sup>79, 83, 91, 96</sup>, сурьмы<sup>91</sup>, висмута<sup>85, 97</sup>, железа<sup>65</sup>.

Меньшее значение имел метод потенциометрического pH-титрования, который применялся главным образом для установления состава комплексов. Этим методом был получен ряд данных о комплексах меди<sup>55, 98</sup>, бериллия<sup>99</sup>, алюминия<sup>100</sup>, титана<sup>36</sup>, циркония<sup>99</sup>, тория<sup>73, 101</sup>, германия<sup>36</sup>, ванадия<sup>102</sup>, сурьмы<sup>37, 103</sup>, висмута<sup>104</sup>, урана<sup>64</sup>, железа<sup>65</sup>, никеля<sup>55</sup>, кобальта<sup>55</sup>. Заслуживает внимания вариант метода изомолярных серий, основанный на измерении pH смесей растворов оксикислот и солей металлов и построении графика отклонения от аддитивности.

Методика этих определений сводилась к следующему: а) измеряли концентрацию водородных ионов в растворах соли металла различных концентраций; б) измеряли концентрацию водородных ионов в растворах винной кислоты различной концентрации; в) из полученных данных вычисляли суммарную концентрацию водородных ионов для смесей растворов соли металла и винной кислоты; г) определяли экспериментально концентрацию водородных ионов в указанных в пункте (в) смесях; д) по разности между (г) и (в) вычисляли при-

рост концентрации водородных ионов, как результат взаимодействия в системе (отклонение от аддитивности). Положение максимума на кривой (д) указывало на состав комплекса. Так были изучены комплексы бериллия<sup>105</sup>, алюминия<sup>69</sup>, индия и галлия<sup>72, 106</sup> и оценена их относительная устойчивость в водных растворах.

*Методы изучения гетерогенных равновесий.* При исследовании комплексов оксикислот применяли несколько вариантов метода растворимости. Один из них состоял в исследовании равновесия между мало растворимыми гидроокисями, сульфидами или тартратами металлов и водными растворами комплексов этих металлов с винной и другими оксикислотами. Такой способ позволял определить как состав, так и устойчивость комплексов. Сюда относятся работы по изучению тартратных и цитратных комплексов меди<sup>57, 107, 108</sup>, цинка<sup>79, 80</sup>, свинца<sup>109, 110</sup>, висмута<sup>97, 111</sup>, железа<sup>91</sup>. В некоторых работах не были получены достаточно надежные результаты вследствие неудачного выбора соединения, представляющего твердую фазу; так, сульфид и гидроокись железа<sup>91</sup> давали коллоидные растворы и изменяли свои свойства в связи с явлениями старения и др.

В ряде работ состав комплексов находили следующим образом.

К раствору соли металла прибавляли возрастающее в серии опытов количество раствора оксикислоты и затем раствор гидроокиси аммония или щелочи. Состав комплексного соединения считали соответствующим такому молярному отношению компонентов, при котором не происходило больше образования нерастворимой гидроокиси металла<sup>97, 112</sup>. Этот вариант работы имеет ограниченное значение<sup>113</sup> и иногда приводит к неправильным выводам. Было показано, что правильные результаты можно получить лишь в том случае, когда между величинами константы нестойкости комплексного соединения и произведением растворимости гидроокиси существует определенное соотношение.

В работах Бобтельского<sup>114</sup> для определения состава комплексов применяли метод гетерометрического титрования. Принцип метода состоит в измерении оптической плотности суспензий, образующихся при постепенном прибавлении оксикислоты или ее соли к раствору соли металла (или наоборот). На гетерометрических кривых отмечались критические точки начального помутнения, максимума оптической плотности суспензии и полного растворения осадков. Молярные отношения компонентов, соответствующие критическим точкам, указывали на состав растворимых и нерастворимых комплексных соединений. Так, при титровании нейтрального раствора цитрата натрия раствором нитрата свинца осадок не образовался до тех пор, пока не было достигнуто молярное отношение Pb : Ct, равное 1 : 2. Дальнейшее прибавление раствора нитрата свинца вызвало появление мути (первая критическая точка), которая усиливалась до достижения молярного отношения Pb : Ct = 3 : 2, после чего оптическая плотность суспензии не изменялась (вторая критическая точка). Из этих данных был сделан вывод о существовании в растворе соединения  $PbCt_2^{4-}$ , а в осадке — соединения  $Pb_2[PbCt_2]$ . При титровании полученного осадка  $Pb_2[PbCt_2]$  раствором цитрата натрия происходило растворение осадка, причем оптическая плотность суспензии уменьшалась. Полное исчезновение мути соответствовало молярному отношению Pb : Ct = 1 : 2, т. е. образованию растворимого соединения  $PbCl_2^{4-}$ . Аналогичные отношения наблюдались при гетерометрическом титровании щелочных растворов. Таким путем были изучены комплексы тория<sup>101, 115</sup>, свинца<sup>116</sup>, церия<sup>117</sup> и др. В последние годы получил распространение метод ионного обмена<sup>118, 119</sup>, с примене-

нием радиоактивных индикаторов для экспериментального определения распределения и сдвига равновесия под влиянием оксикислоты. Заслуживает упоминания хроматографический метод сравнительной оценки устойчивости комплексных соединений. В этом методе в качестве критерия устойчивости было предложено брать объем пропущенного через колонку раствора аддента, отвечающий максимальному содержанию данного катиона в фильтрате; чем меньше объем элюента, при котором достигается максимальная концентрация катиона металла в фильтрате, тем прочнее комплексное соединение. Концентрация вымываемых из колонки катионов определялась радиохимическим способом.

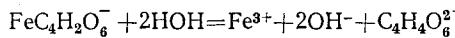
Перспективным вариантом рассматриваемого метода растворимости оказался метод экстрагирования, основанный на изучении равновесия между водным раствором комплекса металла с оксикислотой и мало-растворимым в воде соединением этого металла, находящимся в неводной фазе. Такой способ работы устраивает экспериментальные затруднения, связанные с непостоянством свойств твердой фазы в методе растворимости. Теоретические основы метода и его практическое применение для исследования комплексов оксикислот были рассмотрены в ряде работ<sup>120-123</sup>.

#### 4. СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ТАРТРАТНЫХ И ЦИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В табл. 1 приведены основные данные о составе и устойчивости тартратных комплексов металлов. Устойчивость комплексов выражена через отрицательный логарифм константы нестойкости. Физический смысл константы почти всегда ясен из состава соединения; для соединения  $M_2Cu(OH)_2C_4H_4O_6$  выражение константы нестойкости имеет следующий вид:

$$\frac{[Cu^{2+}][OH^-]^2[C_4H_4O_6^{2-}]}{[Cu(OH)_2C_4H_4O_6]^{2-}}$$

В тех случаях, когда химическая формула указывает на замещение катионом металла водородных атомов окси-групп, дается отрицательный логарифм константы гидролитической нестойкости<sup>122</sup>, соответствующий, например, для  $MFeC_4H_2O_6$  такому процессу:



В табл. 1 приняты следующие сокращения:  $C_4H_4O_6^{2-} = T$ ,  $C_4H_3O_6^{5-} = T'$ ,  $C_4H_2O_6^{4-} = T''$ ;  $M$  — щелочной металл (калий, натрий, аммоний). Методы: препаративный — Пр; поляриметрический — вращ.; фотометрический и спектрофотометрический — СФ; кондуктометрический — К; электропроводности — Э; полярографический — Поляр.; потенциометрический с измерением активности ионов металла — Пот.; потенциометрическое pH титрование — Пот. pH; гетерометрический — Гм; растворимости — Р; экстрагирования — Экстр.; ионного обмена — ИО; криоскопический — Кр.

Большинство выделенных препаративным методом соединений содержит неопределенное количество воды; поэтому содержание воды, как правило, не указывается. В графе «условия образования» приведены границы pH, в которых образуется данное соединение. Во многих более ранних работах измерение pH не производилось; тогда в этой графе помещен прочерк или указаны дыги условия эксперимента.

В табл. 2 приведены для сопоставления данные об устойчивости лимоннокислых комплексов некоторых металлов. Ст — означает ион  $C_6H_5O_7^{3-}$ , Си —  $C_6H_4O_7^{4-}$ .

ТАБЛИЦА 1

## Состав и устойчивость тартратных комплексов

Формула	Отрицательный логарифм константы нестабильности, $-lgK_H$	Метод исследования	Условия образования (кислотность)	Ссылки на литературу	
				1	2
				3	4
					5
$Cu(HT)_2$	3,3	Сф., Р.	pH 2—5	57, 107	
$M_2Cu(HT)_4$	—	Пол.	5,5—6,7	124	
$CuT$	—	К., Сф.	1—7	55	
$M_2CuT_2$	5,15; 4,94; 5,4	Р., Пот., Пол.	1—7	108, 92, 81	
$M_4CuT_3$	9,2	Пол.	7—9	81	
$MCu(OH)T$	12,45	Пот., Р., Пол.	7—9	57, 107, 15, 16	
$M_2Cu(OH)_2T$	19,14	Сф., Р.	>10	57, 107	
$M_4Cu(OH)_2T_2$	9,85	Пол.	>10	124	
$MCuT'$	—	Пр., Сф., К.	7—9	9, 55	
$M_4Cu(T')_2$	14,82	Пот.	>10	91	
$M_2CuT''$	—	Пр., Пот., Сф., Вращ.	>10	8, 125, 126 15, 16, 55	
$M_2Cu_2OT_2$	—	Пот.	CuT + МОН	74	
$Cu_2T''$	—	Пот.	Слабощелочная	91	
$M_2CuT''M_4T''$	—	Пр.	Щелочная	133, 134	
$M_3Cu_4T_2T'$	—	Пр., Пот. pH	Нейтральная	128, 129, 131, 127, 130, 132	
$Cu_8(OH)_{10}T_3$	—	Пот., pH	Нейтральная	88—89	
<i>Серебро</i>					
$Ag_2T$	—	Пр.	P—рим. 0,2 г в 100 мл	135	
<i>Бериллий</i>					
$BeT \cdot 3H_2O$	—	Пр.	$Be(OH)_2 + H_2T$	20	
$MBe(OH)T$	—	Пр.	pH 3,4	136	
$M_2Be(OH)_2T$	—	Пр.	» 9	136	
$MBe(OH)_2Be(OH)T$	—	Пр.	» 9	136	
$M_2Be_2OT_2$	—	Пр.	$Be(OH)_2 + MHT$	137	
$M_2Be_4OT_2$	—	Пр.	»	137	
$MBe_2(OH)T''$	—	Пр., Вращ.	»	137, 20	
$Be_3OT'' \cdot 7H_2O$	—	Пр.	$Be(OH)_2 + H_2T$	20	
<i>Магний, кальций, стронций, барий</i>					
$MgT \cdot 4H_2O$	—	Пр.	—	135	
$Ca(HT)_2$	—	Пр.	—	135	
$CaT \cdot H_2O$	—	Пр.	—	135	
$MCaT' \cdot H_2O$	—	Пр.	—	138	
$SrT \cdot 4H_2O$	—	Пр.	—	135	
$M_2SrT_2$	—	Пр.	—	138	
$BaT \cdot H_2O$	—	Пр.	—	135	
<i>Цинк</i>					
$ZnT \cdot 2H_2O$	4,74; 3,35	Пр., Пол., Р.	pH 4—7	139; 80	
$M_2ZnT_2$	—	Пр.	Кислая среда	140	
$MZn(OH)T$	7,62	Пот., Пол., Р.	pH 5,5—11	79	
$MZnT' \cdot 11M_2T$	—	Пр.	Щелочн. среда	140	
$M_2ZnT'' \cdot 11M_2T$	—	Пр.	Щелочн. среда	140	
<i>Кадмий</i>					
$CdT$	3,21	Пр., Пот.	pH <7	21, 80	
$M_2CdT_2$	3,38	Пр., Пол.	pH <7	81, 141, 142	
$M_4Cd_2(OH)_4T_2$	23,05	Пот.	pH 11—14	93	
$MCdT' \cdot H_2O$	—	Пр., Вращ.	Щелочная среда	21, 142	
$MCdT' \cdot xM_2T$	—	Пр.	pH 8—9,8	141	
$M_4CdT_2$	—	Вращ.	Щелочная среда	21	
$M_2CdT'' \cdot 6Me_2T$	—	Пр.	pH > 9,8	141	

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5
<i>Бор</i>				
НБОТ	—	Вращ.	Кислая среда	24
М <sub>2</sub> OT	—	Вращ.		24
M <sub>2</sub> B(OH)T <sub>2</sub>	—	Вращ.		24, 144
M <sub>3</sub> BOT; Me <sub>5</sub> BO <sub>2</sub> T <sub>2</sub>	—	Э., Кр.		145
xM <sub>2</sub> OvM O <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T*	—	Пр.		143, 146, 147
<i>Алюминий</i>				
МАl(HT) <sub>4</sub>	—	Э., Изм. pH	Слабо-кислая среда	69
МАlT <sub>2</sub>	—	То же	Нейтральная среда	63
M <sub>3</sub> AlT <sub>3</sub>	—	Вращ.	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> T	30
M <sub>2</sub> Al(OH)T <sub>2</sub>	—	Вращ.	Кислая среда	25, 26
МАl(OH)T'	—	Пр.	Аммиачная среда	10
M <sub>4</sub> Al(OH)T <sub>2</sub>	—	Вращ.	Щелочная среда	25, 26
M <sub>6</sub> AlT <sub>3</sub>	—	Пр.		148
M <sub>2</sub> Al(OH)T"	—	Вращ.	Щелочная среда	28, 29
M <sub>8</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>3</sub> T <sub>3</sub>	—	Пр.	Аммиачная среда	149
<i>Галлий, индий</i>				
GaHTX <sub>2</sub>	—	Э., изм. pH	Кислая среда	72
GaTX	—	То же	» »	72
MGaT <sub>2</sub>	—	» »	Щелочная среда	72
Ga <sub>2</sub> T <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	—	» »	pH=7	72
InHTX <sub>2</sub>	—	Э., Изм. pH	Кислая среда	106
In(HT)T	6, 8	Пол.	pH < 2, 6	82
In(OH)T)	—	Пр.	Щелочная среда	106
M <sub>2</sub> In(OH)T <sub>2</sub>	18, 51	Пол.	pH > 2, 6	82
<i>Титан</i>				
(TiO) <sub>2</sub> OT·7H <sub>2</sub> O	—	Пр.	Кислый раствор	150
MTi(HT)T	10, 54	Экстр.	pH 4, 6	122
MTiOT'	18, 2	То же	pH 5, 5—6, 2	122
M <sub>4</sub> TiOT' <sub>2</sub>	25, 39	» »	pH 9—9, 5	122
<i>Цирконий</i>				
ZrOT	—	Пр.	Кислый раствор	151
M <sub>2</sub> ZrOT <sub>2</sub>	—	То же	M <sub>2</sub> T+Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	152
M <sub>2</sub> ZrT <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	—	» »	Слабо кислый	2
Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> T <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	» »	То же	152
<i>Торий</i>				
M <sub>2</sub> ThOT <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	—	Пр.	MHT+Th(OH) <sub>4</sub>	155
M <sub>2</sub> ThOT"·4H <sub>2</sub> O	—	Пр.	Щелочная среда	155
Th <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> ·T <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	—	Пр.	M <sub>2</sub> T+Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	153, 154, 155
<i>Германий</i>				
GeOT	6, 15	Пр., Пот. pH, Вращ.	Кислая среда	36, 35, 156, 157
<i>Олово</i>				
M <sub>2</sub> SnOT <sub>2</sub>	—	Пр.	Na <sub>2</sub> T+Sn(OH) <sub>4</sub>	158
M <sub>2</sub> SnOT <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	—	Пр.	Щелочная среда	159
Sn:T=1:1 и 1:2	—	Вращ.	Кислый раствор	36
<i>Свинец</i>				
MPb(HT) <sub>3</sub>	4, 7	Пот.	pH 2, 5—5	79
PbT	2, 9	Пр., Гм., Пот.	Кислый раствор	160, 161, 116, 96
M <sub>2</sub> Pb(OH) <sub>2</sub> T	14, 1	Пот.	Щелочная среда	79
MPbT'	—	Пр., Вращ.	pH>7	161, 162

\* M=Ca, Ba, Sr, Cd и др.

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

	2	3	4	5
$M_2PbT''$	14, 38; 14, 68 13, 5	Пр. Пот. Вращ. Псл.	Щелочная среда $pH < 7$	91, 163, 83 164
$Pb_2(HT)_3X$	—	Пот.	Слабо щелочная	74
$M_2Pb_2OT_2'$	—	Вращ.	Щелочной раствор	161
$M_4Pb_2OT_2$	—	Гм.	$pH > 7$	116
$M_5Pb_2T_3''$	—	Гм.	$pH > 7$	116
$M_3Pb_2T''T''$	—	Гм.	$pH 8-9, 5$	116
$Pb_2T''$	—	Гм.	$pH > 7$	116
$M_4Pb_4T_3''$	—	Гм.	$pH > 7$	116
<i>Ванадий</i>				
$VO(HT)X$	—	Э., Сф.	$pH < 3$	58
$M_2VOT_2$	—	Э., Сф.	$pH > 6$	58
$M_2VOT''$	—	Пр., Пот. pH	Щелочной раствор	165, 166, 102
<i>Ниобий</i>				
$H_4Nb(OH)T_2''$	—	Пр.	Кислый раствор	167, 168
<i>Мышьяк</i>				
$MAsOT$	—	Кр., Вращ., Э.		74, 75, 37
$MAsO_2T$	—	Пр.		169
<i>Сурьма</i>				
$Sb(HT)_3$	—	Пр.	Кислый раствор	14
$Sb(OH)(HT)_2$	—	Пр.	» »	14
$MSbOT$	11	Пр., Пот.	Щелочной раствор	170, 91, 171, 172
$SbT'$	—	Пр.	Щелочная среда	173
$M_2SbOMT''$	—	Пр.	—	14
$Sb_2T_3$	—	Пр.	—	74
$M_2Sb_2O_2T_2$	—	Кр., Э.	—	
<i>Бисмут</i>				
$MBi(HT)_4$	8, 3	Пот., Р.	$pH < 4$	97
$Bi(HT)T$	—	Пр.	Кислая среда	75, 39, 1
$BiTX$	—	Пр.	Кислая среда	75, 39
$M_2Bi(OH)_3T$	31	Пот., Р.	Щелочная среда	97
$BiT'$	19, 66	Пот., Р.	$pH 3, 5-5, 5$	92, 111
$MBiT''$	—	Пот., Р.	Щелочная среда	175
$M(BiO)_3T'$	—	Пр.	—	176
$M(BiO)_3T''$	—	Пр., Вращ.	Щелочной раствор	75, 39, 3
<i>Молибден и вольфрам</i>				
$M_2MoO_3T$	—	Пр., Вращ.	$K_2T + H_2MoO_4$	41, 49
$M_2MoO_2T_2$	—	» »		44
$M_2WO_3T$	—	» »	$K_2T + H_2WO_4$	41, 49
$M_2WO_2T_2$	—	» »		44
<i>Уран</i>				
$U : T = 1:1, 1:2, 1:3$	—	Сф.		62
<i>Марганец</i>				
$MnT$	—	Пр.		3, 4
$M_2MnT_2$	2, 52	Пр., Р.	$pH 5-7$	177, 178, 179
<i>Железо</i>				
$FeTX$	7, 34	Сф.	$pH 1-3$	180
$M_3FeT_3$	—	Пр., Вращ., Пол.	$Fe(NO_3)_3 + Na_2T$	181, 52
$M_6FeT_3$	—	Пр., Вращ.	—	12, 52
$M_4FeT'T''$	—	Экстр.	$pH 12$	121
$MFeT''$	28, 48	Пр., Сф., Пот., Пол.	$pH 4-6$	182, 183, 12, 52, 86, 65

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5
$M_6Fe_4O_3T''_3$	—	Пр.	Слабо щелочной раствор	184
$M_4Fe_4(OH)_4T''_3$	—	Пр.	То же	185
<i>Кобальт</i>				
$CoT$	—	Пр.	$Na_2T + CoSO_4$	5
$M_2CoT_2$	—	Пр.	Слабо щелочная среда	186, 187
$MCoT'$	—	Пр	среда	186, 187
$M_2CoT''$	—	Пр.	Щелочная среда	186, 187
<i>Никель</i>				
$NiT$	—	Пр.	Кислая среда	6, 5, 7
$M_2NiT_2$	—	Пр.		6, 5, 7
$M_2NiI''$	—	Пр.		5, 188
<i>Церий</i>				
$Ce_2T_3$	—	Пр., Вращ.	pH 3,5—5,5	54, 189, 190
$CeT'$	—	Пр.	pH 6,8	190
$MCeT''$	—	Пр.	pH 6,8—10,7	190

ТАБЛИЦА 2  
Устойчивость цитратных комплексов металлов

Формула	$-lgK_H$	Метод исследования	Условия образования (кислотность)	Ссылки на литературу
$MCuH_2CitHCit$	4	Сф., Р.	pH 3—5	107, 57
$MCuCit$	2,95	Сф., Пот., Пол.	pH <7	55
$M_2Cu(OH)Cit$	16,35	Сф., Р.	pH 7—11	107, 57
$M_4Cu(OH)_2Cit_2$	18,77	Сф., Р.	pH >12	107, 57
$M_2CuCi$	13,22	Пот., pH	Щелочная раствор	191
$BeH_2CitX$	1,4	ИО	pH 3—4	192
$BeHCit$	2,22	»	pH 3—4	192
$MBeCit$	4,52	»	pH 3—4	192
$ZnH_2CitX$	3,0	Пот., pH	pH 3—4,3	193
$ZnHCit$	4,9	»	pH 4—7,3	193
$MZnCit$	4,25	»	Кислый раствор	191
$M_2Zn(OH)Cit$	9,4; 10,92	Пот., Пол., Р	pH 5,5—11	79, 194
$M_2ZnCi$	7,5; 7,44	Пот., pH	pH 7,3—8,5	193
$CdHCit$	3,25	Пот.	pH <7	94, 195
$MCdCit$	3,38	Пот., pH	Кислый раствор	191
$M_2CdCi$	6,23	»	Слабо щелочной	191
$M_3TiO(HCit)Cit$	11,92	Экстр.	pH 5—6	123
$M_3Sn(OH)Cit$	20,0	Пот.	pH >7	95
$MPtCit$	6,5	—	pH 6,95—7,45	196
$M_2Pb(OH)Cit$	13,72	Пот.	pH 9—13	197
$M_3BiCit_2$	14,4	Пот., Пол.	pH 3—6	85
$M_2MnCi$	8,72	Р.	Нейтральный и слабо щелочн.	198
 $FeHCitX$	 6,3	 Пот., pH	 раствор	 199
$FeCit$	11,85; 14,55	» Сф.	» »	199, 66
$MFe(OH)Cit$	9,4; 9,1	Пот., pH, Пол.	pH 4—6,5	199
$M_2Fe(OH)_2Cit$	1,9; 2,6	» »	pH 6,5—7,5	199
$MFeCi$	21,6	Сф.	pH 4—6	66
$MCoCit$	4,41	Пот., pH	Кислый раствор	191
$M_2CoCi$	7,08	То же	Слабо щелочной	191
$MNiCit$	4,99	» *	Кислый раствор	191
$M_2Ni(OH)Cit$	13,32	Пот., pH	Щелочная среда	200
$M_2NiCi$	5,27	То же	Слабо щелочная	191
$M_3YbCit_2$	8,0	» »	pH 3—6	201
$MYb(OH)Cit$	16,0	» »	pH 5—6	201
$M_3Yb(OH)_3Cit$	36,0	» »	» »	201
$MYbCi$	8,0	» »	» »	201

## 5. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ТАРТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Анализ приведенных литературных данных позволяет установить на примере винной кислоты основные закономерности образования комплексов оксикислот.

*Состав и строение комплексов.* Рассмотрим прежде всего изменение состава комплексов в зависимости от концентрационных условий. Табл. I показывает большое разнообразие состава соединений, тем не менее, здесь можно вывести некоторые общие положения.

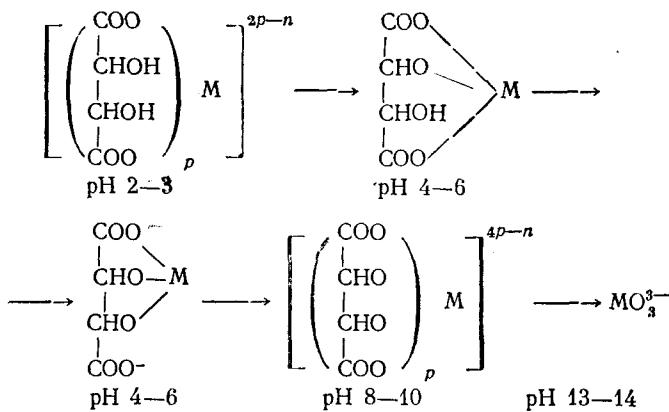
При небольшой концентрации аддента обычно образуются соединения, в которых на один ион металла приходится один остаток винной кислоты. В качестве примера можно привести соединения  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и др. Это вещества типа простых солей, но они имеют комплексный характер, так как отличаются малой диссоциацией в растворах. Увеличение концентрации винной кислоты или тартрата натрия в системе приводит к координированию центральным ионом металла еще одного, а иногда и нескольких аддендов. Так, при концентрации тартрата до  $0,2 \text{ M}$  в растворе находится малодиссоциированный  $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6^{80}$ , а в области концентраций аддента от  $0,2$  до  $1,0 \text{ M}$  происходит присоединение второго остатка винной кислоты и образуется комплекс  $\text{M}_2\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^{81}$ . Аналогичные явления наблюдаются в ряде других случаев. При неблагоприятном соотношении концентраций центрального иона металла и аддента, когда последнего нет в достаточном избытке, при некотором промежуточном значении  $\text{pH}$  нередко образуются более сложные соединения, в которых на один ион металла приходится меньше одного остатка винной кислоты. Это, в частности, соли с молярным отношением металла к тартрату, равным  $4:3$ . К ним относятся, например, соединения  $\text{M}_3\text{Cu}_4\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_{18}^{127-129}$ ,  $^{131}, ^{132}$ ,  $\text{M}_6\text{Al}_4\text{O}_3\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{18}^{149}$ ,  $\text{M}_6\text{Fe}_4\text{O}_3\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{18}^{184}$  и др. Химическая индивидуальность этих солей доказана не во всех случаях, и, возможно, здесь имеет место выделение смеси нескольких веществ. Однако, по крайней мере для меди, существование соединений такого типа не вызывает сомнений. Было получено  $^{128-130}$  много солей с комплексным анионом  $\text{Cu}_4\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_{18}^{3-}$ , в которых место щелочного металла занимают сложные комплексные аммиакаты кобальта и некоторых других металлов. Заслуживает упоминания полученный Розенгеймом  $^{75}, ^{39}$  тартрат висмута  $\text{K}(\text{BiO})_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с отношением висмута к тартрату  $3:1$ .

Главное влияние на состав и строение комплексных тартратов оказывает  $\text{pH}$  раствора. В кислой среде диссоциация окси-групп винной кислоты сильно затруднена и в этих условиях образуются преимущественно комплексные соединения с участием только карбоксильных групп. Примерами таких соединений являются  $\text{Cu}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^{57, 107}$ ,  $\text{M}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^{140}$ ,  $\text{MAl}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4^{69}$ ,  $\text{ZrOC}_4\text{H}_4\text{O}_6^{151}$ ,  $\text{MPb}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3^{79}$  и многие другие. Из таблицы видно, что все они образуются в кислой среде. Повышение  $\text{pH}$  приводит к ослаблению связи между водородными и кислородными атомами окси-групп и способствует процессу частичного или полного замещения этих водородов катионами металлов. Таким образом получаются комплексные соединения, в которых металл непосредственно связан с кислородом как окси-, так и карбоксильной группы. Для иллюстрации приведем формулу так называемой железовинной кислоты  $\text{HFeC}_4\text{H}_2\text{O}_6$ , полученной Паира  $^{182}$  препартивным путем. Ионы железа замещают здесь водородные атомы обеих окси-групп и одной карбоксильной группы. Щелочные соли этой кислоты хорошо растворимы и их поведение в растворах изучалось мно-

гими авторами<sup>65, 86</sup>; эти физико-химические исследования подтвердили правильность приведенной выше формулы.

Замещение атомов водорода окси-группы металлом происходит в некоторых случаях еще в слабокислой среде. Это характерно, например, для катионов железа<sup>65, 52</sup>, висмута<sup>92, 111</sup>, сурьмы и других легко гидролизующихся катионов металлов. Однако, как общее правило, такое замещение происходит легче всего в щелочных растворах, где комплексные соединения указанного типа образуют катионы большинства металлов. В области pH от 10 до 14 обычно получаются соединения, в которых металл связан уже только с кислородными атомами окси-групп. Примерами таких соединений могут служить соли состава  $M_2CuC_4H_2O_6 \cdot xH_2O$ <sup>8, 15, 16, 55, 125, 126</sup>,  $M_2Al(OH)C_4H_2O_6$ <sup>28, 29</sup>,  $MTiOC_4H_3O_6$ <sup>122</sup>,  $M_2SnOC_4H_2O_6 \cdot 5H_2O$ <sup>159</sup>,  $M_2PbC_4H_2O_6$ <sup>83, 91, 163</sup>,  $M_2VOOC_4H_2O_6$ <sup>102, 165, 166</sup>.

Таким образом, общая картина изменения состава и строения комплексов винной кислоты при увеличении pH раствора может быть представлена, например, для катиона трехвалентного металла, такой схемой:



Последняя стадия процесса — образование при высоких значениях pH растворимых гидроксокомплексов, как будет показано ниже, нередко имеет место для катионов металлов с амфотерными свойствами.

Некоторые авторы<sup>107</sup> ставили под сомнение способность водородных атомов окси-групп винной кислоты замещаться катионами металлов. Они рассматривали соединения, образующиеся в щелочных растворах, как основные соли, например, состава  $M_2Cu(OH)_2C_4H_4O_6$ . Следует указать, что такие соли почти никогда не удавалось получить в безводном состоянии, и поэтому формулу  $M_2CuC_4H_2O_6 \cdot 2H_2O$  всегда можно было представить в виде  $M_2Cu(OH)_2C_4H_4O_6$ . Элементарный анализ обычно не дает возможности провести различие между обеими этими формулами, вследствие чего в литературе долгое время существовали две противоположные точки зрения на реакции комплексообразования оксикислот. В соответствии с одной из них комплексы образуются за счет вытеснения металлом водородных атомов окси-групп. Другие авторы, наоборот, придерживались мнения об образовании в данных условиях основных солей. Однако сейчас есть достаточно убедительные прямые и косвенные доказательства правильности представления о замещении металлом водородных атомов окси-групп. К числу их относятся следующие. а) Для ароматических оксикислот и спиртов замещение водородных ионов окси-групп установлено вполне определено<sup>202</sup>. Принципиальной разницы между оксисоединениями ароматиче-

ского и жирного ряда в этом отношении нет, хотя кислотный характер оксигрупп выражен в последнем случае в меньшей степени из-за отсутствия ароматического радикала; в ряде случаев несомненно, что соответствующие  $pK > 14$ . Поэтому водород окси-группы будет замещаться металлом у оксикислот жирного ряда несколько труднее, чем у соответствующих ароматических соединений. б) Производные оксикислот жирного ряда, содержащие вместо гидроксильных амино- и другие группы<sup>2, 10</sup>, утрачивают способность к комплексообразованию. в) На факт замещения водородов окси-групп металлом указывает элементарный анализ некоторых комплексов; так, анализ железовинной кислоты показал<sup>182</sup>, что она содержит 27,56% железа и 23,68% углерода, что отвечает формуле  $HFeC_4H_2O_6$ . г) Синтез тартрата свинца и некоторых других тартратных комплексов в растворах тяжелокислородной воды показал<sup>11, 203</sup>, что выделяющиеся комплексы не содержат тяжелого кислорода и что, следовательно, металл не соединяется с гидроксильными группами воды. д) Диметоксиянтарная кислота  $COONCHOCH_3CHOCOON$  отличается от винной кислоты отсутствием комплексообразующего действия на катионы свинца, титана, меди, алюминия в щелочных растворах, она иначе ведет себя также по отношению к катионам железа, образуя с ними комплексные соединения с совсем другими свойствами<sup>180</sup>. Эти опыты прямо указывают на роль водорода окси-группы в образовании комплексов.

**Устойчивость комплексов.** Из табл. 1 видно, что константы нестабильности определены только для немногих тартратных комплексов металлов. Между тем, константа нестабильности является наиболее важной термодинамической характеристикой комплексного соединения, и знание этой величины необходимо для большинства областей применения комплексных соединений. Ниже сделана попытка дать качественную характеристику изменения устойчивости тартратных комплексов металлов в зависимости от кислотности раствора, свойств катиона-комплексообразователя и его положения в Периодической системе элементов. Для такой характеристики использованы прежде всего приведенные в табл. 1 данные о константах нестабильности. Кроме того, приняты во внимание литературные данные об относительной устойчивости тартратных комплексов ряда металлов<sup>204-209</sup>.

Влияние кислотности раствора на устойчивость тартратных комплексов проявляется по-разному, в зависимости от свойств центрального иона. В этом смысле все элементы целесообразно разделить на два класса. К первому классу относятся вольфрам, молибден, бор, мышьяк и др., окислы которых имеют более или менее ясно выраженный кислотный характер. Количественные характеристики устойчивости для тартратных комплексов этих элементов отсутствуют. Имеющиеся в литературе качественные наблюдения указывают на уменьшение устойчивости комплексов с увеличением  $pH$  раствора. Тартраты молибдена, бора, вольфрама, мышьяка образуются преимущественно в кислой среде и распадаются на составные части в щелочных или в нейтральных растворах<sup>37, 49, 210</sup>. Такое своеобразное поведение этих комплексов находится в связи со способностью указанных элементов образовать катионные формы только в сравнительно кислой среде. При увеличении  $pH$  раствора значительно облегчается замещение водородов окси-групп винной кислоты катионами металлов; однако в еще большей степени возрастает тенденция превращения катионных форм этих элементов в анионные формы, которые уже не могут вступать во взаимодействие с винной кислотой. Было, например, установлено, что к образованию комплексов с молибденом и вольфрамом наи-

более склонна свободная винная кислота<sup>41-43</sup>; кислые тартраты занимают промежуточное положение, а двухзамещенный щелочной тартрат не взаимодействует уже с молибдатами и вольфраматами. Аналогичное явление наблюдается также при образовании тартратных комплексов мышьяка. Поляриметрическими измерениями было показано, что при нейтрализации комплекса щелочью он распадается на свои составные части<sup>37, 210</sup>.

Ко второму классу принадлежат элементы с основными свойствами — медь, кобальт, никель, железо, висмут и др. Здесь увеличение рН раствора вызывает возрастание устойчивости, что связано с изменением строения комплексов. Как правило, при переходе из кислой в щелочную среду начинается замещение катионами металлов водородных атомов окси-групп, диссоциация которых в щелочных растворах сильно облегчена. Это главная причина более полного связывания катионов металлов в комплексные соединения при повышении рН раствора.

Промежуточное положение занимают элементы с амфотерными свойствами — цинк, алюминий, свинец и др. Здесь сначала с повышением рН устойчивость тартратных комплексов возрастает. Однако в зависимости от индивидуальных свойств катиона-комплексообразователя при некотором промежуточном значении рН начинается превращение тартратного комплекса в гидроксосоль. Так, уже при  $\text{pH} \sim 12$  цинк находится в тартратсодержащем растворе в виде цинката<sup>80</sup>; однако тартратный комплекс свинца существует даже в растворах с  $\text{pH} > 13$ <sup>83</sup>.

При сравнении численных характеристик устойчивости тартратных комплексов различных элементов возникают затруднения, связанные с тем, что величины констант нестойкости относятся нередко к соединениям различного состава и строения и их нельзя поэтому сравнивать непосредственно. Кроме того, как указывалось выше, константы нестойкости для многих соединений вообще не определены. В табл. 3 критерием для сравнения устойчивости приняты логарифмы степеней связывания катиона металла в тартратный комплекс<sup>204</sup>, т. е. логарифмы отношения концентрации связанных к концентрации несвязанных в комплексе ионов металлов при некоторых стандартных условиях кислотности; концентрация аддента — винной кислоты во всех случаях принята равной единице. Эти числа определены экспериментально<sup>204-207, 211</sup>, или вычислены из величин констант нестойкости.

Приводимые числовые данные в сочетании с некоторыми качественными наблюдениями, имеющимися в литературе, позволяют проследить изменение устойчивости в пределах групп и периодов системы Д. И. Менделеева. Большинство данных относится к щелочным растворам, где наиболее резко проявляется специфическое комплексообразующее действие винной кислоты, обусловленное связью катиона металла с кислородом окси-группы. Устойчивость тартратных комплексов при высоких рН представляет также интерес с практической точки зрения, так как многие случаи маскирования основаны именно на образовании комплексов в щелочных растворах. Числа в кружках обозначают логарифмы степеней связывания при  $\text{pH} \sim 13$ , в квадратах — при  $\text{pH} 10$ ; для цинка и кадмия приведены логарифмы степеней связывания комплексов в кислой среде ( $\text{pH} 5$ ).

Изменение устойчивости в пределах первой группы Периодической системы нельзя характеризовать количественно из-за отсутствия экспериментальных данных. Степень связывания меди довольно велика; по-видимому, серебро дает менее устойчивый комплекс, так как из тар-

таратных растворов при действии щелочи выделяется гидроокись серебра. Во второй группе сопоставление констант показывает, что комплекс цинка несколько устойчивее комплекса кадмия. В третьей группе наиболее устойчив комплекс галлия, а комплексы индия, таллия и алюминия отличаются меньшей и почти одинаковой устойчивостью. В первой подгруппе четвертой группы устойчивость падает при переходе от титана к цирконию и далее к гафнию<sup>209</sup>; во второй подгруппе — от олова (II) к свинцу. В пятой группе наблюдается аналогичное явление — комплексы висмута менее устойчивы, чем комплексы сурьмы. Из этих, еще очень неполных, данных все же можно сделать общий вывод, что в пределах отдельных групп периодической системы устойчивость тартратных комплексов уменьшается при переходе сверху вниз. Это можно поставить в связь с размерами радиусов ионов. Вероятно, общим правилом является уменьшение устойчивости комплексов с возрастанием радиусов катионов-комплексообразователей.

**ТАБЛИЦА 3**  
**Изменение устойчивости тартратных комплексов**  
**в пределах групп и периодов**

			Al 20,05					
				Ti 17,5	V 13,7	Cr 9	Mn 22,65	Fe 10,2
Cu 12,85	Zn 3,35	Ga 22,08				Co 27,8		Ni 10,2
			Zr < 12					
Ag (8,5)	Cd 3,2	In 20,0		Sn(II) 14,0	Sb(III) 31 (37)			
Au		Ti (III) 20,65		Pb 6,7	Bi 19 (28)			

Числа табл. 3 позволяют также проследить изменение устойчивости в пределах четвертого периода. Сравнение устойчивости при pH 13 (числа в кружках) показывает резкое увеличение степени связывания при переходе от марганца к трехвалентному железу и дальнейшее уменьшение при переходе к кобальту и никелю. Далее при переходе к меди устойчивость снова увеличивается. Сопоставление устойчивости тартратов алюминия, титана, железа и четырехвалентного ванадия при pH~10 показывает прежде всего значительно большую прочность тартратного комплекса железа по сравнению с тартратным комплексом титана. Это по-видимому, объясняется различным зарядом обоих ионов — титанила и железа.

Для сравнения устойчивости комплексов в пятом и шестом периодах имеется мало данных. Можно указать только на увеличение устойчивости в ряду кадмий — сурьма, олово — сурьма, свинец — висмут. Таким образом, изменение устойчивости тартратов в пределах периодов связано главным образом с величиной заряда ионов. При одинаковых

зарядах и радиусах ионов устойчивость комплексов можно поставить в связь с величиной ковалентной характеристики, предложенной Яцимирским<sup>212</sup>. Параллелизм между этими величинами для марганца, кобальта, никеля и меди\* виден из следующих данных.

	Mп	Co	Ni	Cu
Ковалентная характеристика	85	93	97	137
Логарифм степени связывания	9,0	10,2	10,2	12,85

Необходимо указать далее, что устойчивость комплексов металлов с винной кислотой определяют, по-видимому, те же факторы, от которых зависит прочность связи катиона металла с гидроксильными группами. Ряд растворимости гидроокисей металлов во многих случаях аналогичен с рядом устойчивости тартратных комплексов металлов. Высказанное положение иллюстрируют следующие данные<sup>204</sup>, где сопоставлены pH начала осаждения гидроокисей металлов и логарифмы степеней связывания этих же металлов в тартратных комплексах:

	Fe	Cu	Co	Ni	Mп
pH начала осаждения	1,6	4,2	6,8	6,8	7,4
Логарифм степени связывания	27,3	12,85	10,2	10,2	9,0

Аналогичный параллелизм наблюдается также для тартратных комплексов алюминия, железа, галлия, индия и таллия<sup>205, 207</sup>, цирратных и триоксиглутаратных комплексов марганца, кобальта, никеля и меди<sup>206</sup>. Легко гидролизующиеся катионы трехвалентной сурьмы образуют значительно более прочные тартратные комплексы, чем катионы висмута, менее склонные к гидролизу. Устойчивость тартратных комплексов убывает также от циркония к гафнию<sup>209</sup> в соответствии с уменьшающейся в этом же направлении склонностью катионов указанных металлов к гидролизу.

Рассмотренную выше параллель между устойчивостью тартратных комплексов и склонностью катионов соответствующих металлов к гидролизу можно объяснить аналогией между действием неорганических и органических реагентов, развивающейся в работах Кузнецова<sup>214</sup>. Гидролиз солей металлов есть проявление тенденции к образованию связи M—OH при действии воды. Процесс же комплексообразования металлов с органическими реагентами, содержащими —OH-группу, в частности, с оксикислотами, состоит, по Кузнецкову, в проявлении тенденции к образованию связи M—OR при действии реагента H—OR. Такой реагент можно рассматривать как производное воды, в которой один атом водорода замещен органическим остатком. Поэтому оба процесса формально аналогичны, хотя замена водорода воды сложным органическим радикалом может также отразиться на свойствах продукта реакции. В частности, эта аналогия не учитывает образования замкнутых циклических группировок с участием катиона металла и

\* Такая зависимость наблюдается, по-видимому, не всегда. Так, при близких радиусах ионов ковалентная характеристика ртути (226) значительно больше соответствующей величины для меди, однако качественные опыты показывают, что тартратный комплекс ртути мало прочен.

органического радикала; этих группировок нет при реакции катиона металла с водой. Тем не менее, указанной закономерностью можно пользоваться для приближенной качественной оценки устойчивости тарtrатных комплексов.

## 6. СВЯЗЬ МЕЖДУ УСТОЙЧИВОСТЬЮ КОМПЛЕКСОВ И СТРОЕНИЕМ ОКСИКИСЛОТ-АДДЕНДОВ

Различные оксикислоты проявляют неодинаковое комплексообразующее действие по отношению к катионам металлов. Устойчивость комплексов и другие их свойства зависят от количества карбоксильных и окси-групп в молекуле оксикислоты и их взаимного расположения, от способности этих групп к диссоциации с отщеплением ионов водорода, длины углеродной цепи и т. д. Так, в кислой среде, где комплексообразование обусловлено, как правило, взаимодействием катиона металла с карбоксильными группами,— количество окси-групп должно мало сказываться на свойствах комплексов. Наоборот, в щелочных растворах наиболее важное значение должно иметь количество и взаимное расположение окси-групп и т. д. Сейчас имеется еще слишком мало экспериментального материала для всестороннего учета всех этих факторов и полной оценки их влияния на свойства образующихся комплексов. Тем не менее, в литературе есть немногочисленные данные по этому вопросу, рассмотрение которых является предметом настоящего раздела.

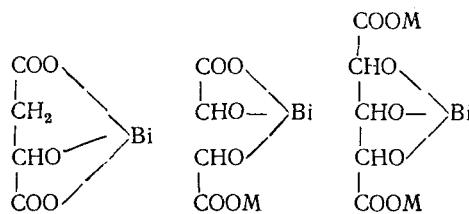
Сопоставление устойчивости комплексов винной и лимонной кислот можно провести на основании данных табл. 1 и 2. Физический смысл констант нестойкости комплексов обеих оксикислот различен, и поэтому их нельзя сравнивать непосредственно. Лучше, как и в предыдущем разделе, пользоваться в качестве критерия устойчивости величинами степеней связывания.

Рассмотрим сначала соотношение устойчивости комплексов в кислых растворах. В работе<sup>123</sup> было проведено с использованием этого критерия сравнение устойчивости цитратных и тарtrатных комплексов титана. Оказалось, что устойчивость цитратного комплекса титана при  $\text{pH} \sim 5$  приблизительно на два порядка больше устойчивости тарtrата титана, причем разница в устойчивости убывает с повышением  $\text{pH}$  раствора. Аналогичные явления наблюдались для тарtrатных и цитратных комплексов железа<sup>65, 66</sup>, висмута<sup>92, 85, 111</sup>, марганца<sup>215</sup>, иттрия и церия<sup>216</sup>. Маскирующее действие лимонной кислоты при осаждении катионов бериллия, ванадия, сурьмы, кобальта, никеля органическими осадителями также выражено в кислых растворах значительно более резко, чем маскирующее влияние винной кислоты<sup>217</sup>. Таким образом, из этих данных следует вывод о большей устойчивости цитратных комплексов по сравнению с тарtrатными. Это можно поставить в связь с количеством карбоксильных групп в молекулах рассматриваемых оксикислот, которые в кислых растворах играют главную роль в процессе комплексообразования. В случае лимонной кислоты катион металла (например трехвалентного), соединяясь с тремя атомами кислорода карбоксильных групп, способен замкнуть два семичленных кольца, а в случае винной кислоты — только одно, что, естественно, сказывается на устойчивости комплексов.

Другая зависимость имеет место для щелочных растворов. Здесь, как правило, лимонная кислота образует менее устойчивые комплексные соединения, чем винная кислота. Маскирующее действие тарtrата натрия по отношению к реакциям осаждения оксихинолинатов берил-

лия, титана, свинца, висмута, железа  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолатов меди, этилксантогената свинца, диэтилдитиокарбаминатов индия и висмута<sup>217</sup> проявляется гораздо сильнее, чем аналогичное действие цитрата натрия. Было также показано<sup>211</sup>, что степень связывания железа в тартратном комплексе приблизительно в 900 раз больше этой величины в цитратном комплексе. Еще более прочные комплексы дает в этих условиях триоксиглутаровая кислота, содержащая три окси-группы. Аналогичная зависимость наблюдается при сопоставлении устойчивости меди, кобальта и висмута в ряду триоксиглутаровая — винная — яблочная кислоты<sup>218</sup>. Устойчивость комплексов всех этих трех металлов падает при переходе от триоксиглутаровой кислоты к винной и далее к яблочной.

Эти явления были объяснены<sup>211, 218</sup> с точки зрения возможности образования большего или меньшего числа замкнутых пятичленных циклов с участием катионов металла и окси-групп рассматриваемых оксикислот. Такие замкнутые циклы, по-видимому, обладают большей устойчивостью, чем аналогичные циклы, образованные катионами металла и карбоксильными группами. Поэтому в щелочных растворах, где комплексообразование идет по окси-группам, наиболее устойчивы комплексы оксикислот с большим числом этих групп. Так, состав комплексов висмута с яблочной, винной и триоксиглутаровой кислотами можно представить следующими формулами строения:



Из этих формул видно, что наибольшая устойчивость триоксиглутаратного комплекса висмута может быть обусловлена образованием двух замкнутых колец с участием трех окси-групп. Тартратный комплекс висмута менее устойчив, так как две окси-группы винной кислоты способны дать только одну замкнутую группировку с ионом висмута. В случае малатного комплекса такой замкнутой группировкой, образованной только окси-группами, вообще нет, и поэтому комплекс отличается наименьшей устойчивостью. В цитратном комплексе железа исключена возможность образования замкнутого цикла с участием окси-групп; окси-группы винной кислоты могут уже образовать с катионами железа один замкнутый цикл, а в случае триоксиглутаровой кислоты возможно образование двух таких колец. В соответствии с этим изменяется также устойчивость комплексов.

## 7. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВИННОЙ И ДРУГИХ ОКСИКИСЛОТ В АНАЛИЗЕ

Оксикислоты образуют комплексные соединения за счет замещения катионами металлов водородных атомов карбоксильных или окси-групп. При этом изменяется кислотность среды и нередко существуют простые стехиометрические отношения между количеством освобождающихся водородных ионов и количеством связывающихся в комплексе ионов металлов. Указанное свойство используется в аналитической химии для прямого определения ряда металлов по методу кислотно-ос-

новного титрования. Некоторые случаи аналитического применения основаны на изменении спектральной характеристики катионов металлов, обусловленном процессом комплексообразования, хотя для этой цели чаще используются оксикислоты ароматического ряда. Однако главная область применения связана со способностью винной и лимонной кислот образовывать с катионами различных металлов комплексные соединения неодинаковой устойчивости и оказывать таким образом дифференцирующее действие на разнообразные свойства элементов. Это дифференцирующее действие используется для разделения редкоземельных элементов на хроматографической колонке, для разделения элементов химическим путем, для аналитического определения смеси катионов нескольких металлов электрохимическими методами и т. д.

*Использование кислотно-основных свойств комплексов.* Описаны методы определения цинка<sup>219, 220</sup>, кадмия<sup>221</sup>, алюминия<sup>112, 222</sup>, титана и циркония<sup>223</sup>, церия<sup>224</sup>, олова<sup>225, 226</sup>, свинца<sup>213</sup>, хрома<sup>227</sup>, железа<sup>228–230</sup>, марганца<sup>231</sup>, кобальта<sup>232</sup>, основанные на титровании кислоты, выделяющейся при взаимодействии перечисленных катионов металлов со щелочными солями винной и других оксикислот. Интересны методы определения бериллия и алюминия<sup>233, 234</sup>, основанные на титровании щелочи, выделяющейся при взаимодействии тартратных комплексов указанных элементов с раствором фторида натрия. Реакция происходит так:  $M_2BeC_4H_2O_6 + 2H_2O + 4M \rightleftharpoons M_2BeF_4 + M_2C_4H_4O_6 + 2MOH$ . В отдельных специальных случаях эти методы обладают рядом преимуществ; в частности, необходимо указать на значительную экономию времени при их использовании. Однако они не очень точны. Нередко реакции идут не вполне стехиометрически и поэтому необходимо пользоваться при расчете результатов анализа различными эмпирическими коэффициентами. Изменение окраски индикатора в точке эквивалентности обычно происходит недостаточно резко. Кроме того, прямое определение нельзя производить в растворах, содержащих свободную кислоту. Все эти обстоятельства в значительной степени ограничивают широкое распространение этих методов для аналитического определения элементов.

*Образование окрашенных соединений.* Окрашенные комплексные соединения с винной и лимонной кислотами дают катионы меди, ванадия, хрома, железа, кобальта и никеля. Эти комплексы характеризуются небольшим молярным коэффициентом погашения и мало пригодны для использования в колориметрии. Тем не менее, в литературе описаны методы колориметрического определения катионов некоторых металлов посредством винной и лимонной кислот. Была предложена<sup>235</sup> методика спектрофотометрического определения железа в ультрафиолетовой области спектра при помощи винной кислоты и разработан способ определения железа в горных породах этим методом. Никель, кобальт и медь при совместном присутствии можно определить<sup>236</sup> в щелочном тартратном растворе, измеряя светопоглощение комплексов в различных областях спектра. Интенсивно синяя окраска цитрата ванадия была использована<sup>237</sup> для колориметрического определения этого элемента. Винную, лимонную и некоторые другие оксикислоты можно количественно определить<sup>238</sup> по ослаблению ими окраски раствора роданистого железа.

*Применение оксикислот в качестве маскирующих средств.* Некоторые примеры маскирующего действия оксикислот общезвестны. Так, осаждение железа сероводородом из щелочного раствора при маскировании титана и алюминия винной кислотой служит для отделения железа. Наоборот, железо маскируют винной кислотой при его отделении

от никеля, который осаждают диметилглиоксимом. Алюминий маскируют тартратом натрия при осаждении висмута сернистым аммонием. Предложено<sup>239, 240</sup> применять цитрат натрия для более четкого разделения катионов хлоридной подгруппы четвертой аналитической группы один от другого, для удержания титана в растворе при осаждении фосфора молибдатом аммония<sup>241</sup>, при комплексонометрическом определении железа в присутствии алюминия и цинка для устранения влияния последних<sup>242</sup>. Разработана методика<sup>243</sup> отделения бериллия от алюминия, железа, меди и хрома посредством осаждения бериллия гидрокисью аммония из тартратного раствора. Маскирование винной кислотой применялось при отделении ниобия и tantalа от титана<sup>244, 245</sup>, tantalа от ниobia<sup>246</sup>.

*Применение оксикислот в электрохимических методах анализа.* Следует указать прежде всего на большое значение оксикислот в гальваностегии и электроанализе, где они применяются для улучшения качества покрытия и получения плотных осадков металла на электродах. Это действие оксикислот обычно связывают с образованием комплексов с катионами осаждаемых металлов. Указанный эффект наблюдается при электролитическом покрытии медью и серебром<sup>247</sup>. Цитратные растворы было предложено использовать для гальванического выделения кобальтово-вольфрамово-молибденовых сплавов<sup>248</sup>. Маскирование винной кислотой применяется при электролитическом разделении олова и сурьмы<sup>249</sup>, никеля и цинка<sup>250</sup>.

При полярографическом определении неорганических ионов винную и лимонную кислоты часто применяют в качестве фона для связывания этих ионов в комплексы с целью получения раздельных волн ионов, находящихся в сложной смеси и имеющих одинаковые или близкие потенциалы полуволн. Определения потенциалов полуволн катионов металлов на фоне оксикислот показали<sup>251, 252</sup>, что введение растворов оксикислот приводит к неодинаковому сдвигу потенциалов различных ионов в более отрицательную сторону и создает условия для совместного определения нескольких ионов. Виннокислый фон оказался пригодным для полярографического определения при совместном присутствии<sup>253</sup> меди и висмута, которые в растворе азотной или серной кислот имеют почти одинаковые потенциалы полуволн, определения примесей меди, висмута, кадмия, свинца и цинка в металлическом олове<sup>254</sup>, меди и железа<sup>255</sup>. Лимонная кислота применялась как фон при полярографическом анализе алюминиевых, магниевых и фосфористых бронз<sup>256</sup>. В виннокислых и лимоннокислых растворах получены раздельные волны никеля и кобальта<sup>257</sup>, железа и титана<sup>258</sup>, проведено определение титана в алюминиевых сплавах<sup>259</sup>. Растворы тартрата и цитрата натрия использовались также в качестве фона при полярографическом определении индия<sup>260</sup>, молибдена<sup>261, 262</sup>, олова<sup>263, 265</sup>, висмута<sup>266</sup>.

*Применение оксикислот в хроматографии.* Главное применение оксикислот в хроматографии состоит в использовании их для разделения редкоземельных элементов. Эта проблема приобрела в последнее время большое техническое значение в связи со все более увеличивающимся потреблением редкоземельных элементов в металлургии<sup>267, 268</sup> и других областях промышленности.

Процесс хроматографического разделения редкоземельных элементов основан в значительной степени<sup>269</sup> на различной устойчивости цитратных комплексов этих элементов. При промывании хроматографической колонки раствором лимонной кислоты легче всего переходят в раствор элементы с большим атомным весом, так как они способны

образовать более прочные цитратные комплексы, чем элементы с меньшим атомным весом. Так, при элюировании празеодима и неодима ионы последнего реагируют с лимонной кислотой в первую очередь и из колонки вытекает чистый или значительно обогащенный раствор цитрата неодима, в то время, как весь или большая часть празеодима остается адсорбированной катионитом.

Количественную теорию извлечения катионов редкоземельных элементов из хроматографической колонки цитратными растворами разрабатывал Спэддинг<sup>270</sup>. Ряд работ<sup>271–273</sup> по разделению редкоземельных элементов опубликован в иностранной печати. Было показано, например, что<sup>274</sup> из смеси эрбия, иттербия и туллия последний может быть выделен элюированием раствором лимонной кислоты. Аналогичный прием применяется для разделения самария и ниобия<sup>275</sup>, циркония и гафния<sup>276</sup> и др.

\* \* \*

Исследование комплексных соединений металлов с оксикислотами нельзя считать окончательно завершенным. Существует много вопросов, которые должны быть изучены глубже. Так, необходимо получить более полные данные об устойчивости комплексных соединений, о зависимости между их свойствами и положением центральных атомов в Периодической системе, а также строением оксикислот и др. В некоторых других направлениях исследования до сих пор почти совершенно не проводились. Например, ряд данных указывает на то, что в некоторой промежуточной области pH образуются коллоидные растворы, особенно при значительной концентрации центрального иона и недостаточно большом избытке оксикислоты. В этом случае соли оксикислот являются пептизаторами по отношению к нерастворимым гидроокисям металлов. Эти явления изучены мало, и процессы взаимного превращения коллоидных частичек в комплексные молекулы представляют большой интерес для понимания химизма комплексообразования. Далее было обнаружено<sup>277</sup>, что при некоторых условиях в растворах получаются комплексные соединения с двумя различными центральными атомами металлов; образование таких тройных тартратных соединений известно пока только для меди и алюминия. По-видимому, другие оксикислоты и другие центральные атомы также способны давать соединения этого типа и их интересно изучить более подробно. Наконец, в последнее время обнаружена способность тартратных и цитратных комплексов некоторых металлов экстрагироваться органическими растворителями в присутствии замещенных органических аминов<sup>278</sup>. Эта область совершенно не изучена и заслуживает большого внимания.

Более обстоятельные исследования в указанных направлениях несомненно приведут к открытию новых интересных фактов, ценных в теоретическом и практическом отношении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Roszkowski, *Ztschr. anorg. Chem.*, **14**, 1 (1897).
2. A. Mandl, Там же, **37**, 252 (1903).
3. A. Fleischer, *Ber.*, **5**, 350 (1872).
4. L. Dobbins, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 934 (1919); *C.*, **1919**, III, 702.
5. O. Tower, Там же, **22**, 501 (1900); *C.*, **1900**, II, 743.
6. O. Tamm, *Ztschr. phys. Chem.*, **74**, 496 (1910).
7. G. Werther, *J. prakt. Chem.*, (1), **32**, 400 (1844); *Beilsteins Handb.*, 4 Aufl., **3**, 506 (1921).
8. W. Traube, F. Kuhbier, *Ber.*, **69**, 2655 (1936).

9. М. Е. Цимблер, Н. С. Просяник, Укр. хим. ж., **19**, 282 (1953).
10. J. Ganus, O. Quadrat, Ztschr. anorg. Chem., **63**, 306 (1909).
11. М. Е. Цимблер, Ж. неорг. химии, **1**, 1991 (1956).
12. W. Franke, Ann., **486**, 242 (1931).
13. В. К. Золотухин, В. Ф. Черняк, Укр. хим. ж., **19**, 267 (1953).
14. F. Clarke, Ch. Evans, Ber., **16**, 2381 (1883).
15. H. Grossmann, Z. ver. Rübenzuck. Ind., **1906**, 1024; C., **1907**, I, 25.
16. H. Grossmann, A. Loeb, Z. ver. Dtsch. Zuckerind., **1908**, 994; C., **1908**, II, 1996.
17. Yey-Ki-Heng, Bull. Soc. chim., **3**, 993 (1936); C., **1937**, I, 326.
18. J. Giuntini, C. r., **191**, 778 (1930); C., **1931**, I, 254.
19. J. Gaskin, Analyst, **67**, 213 (1942); C., **1942**, II, 2824.
20. A. Rosenheim, H. Itzig, Ber., **32**, 3424 (1899).
21. H. Pariselle, G. Barbier, C. r., **196**, 114 (1933).
22. H. Hädrich, Ztschr. phys. Chem., **12**, 494 (1893).
23. G. Magnanini, Там же, **6**, 67 (1890).
24. H. Grossmann, L. Wieneke, Там же, **54**, 385 (1906).
25. H. Pariselle, C. r., **185**, 130 (1927).
26. H. Grossmann, A. Loeb, Ztschr. phys. Chem., **72**, 93 (1910).
27. H. Pariselle, C. r., **197**, 1214 (1933); C., **1934**, I, 1636.
28. H. Pariselle, C. r., **196**, 918 (1933).
29. O. Quadrat, J. Koresky, Collect. trav. chim., Tchecoslov., **2**, 169 (1930); C., **1930**, I, 3537.
30. Yey-Ki-Heng, C. r., **196**, 259 (1933).
31. S. Govel, B. Vaishya, J. Indian. Chem. Soc., **12**, 193 (1935); C., **1936**, I, 525.
32. S. Govel, J. Chim. Phys., **33**, 356 (1936); C., **1937**, II, 1121.
33. V. Caglioti, G. Sartori, Congr. Int. Quim. pura apl., 9.IV.537 (1934); Rom. Univ., C., **1936**, II, 3532; Gazz., **66**, 741 (1936); C., **1937**, I, 3779.
34. E. Darmois, Yey-Ki-Heng, C. r., **194**, 703 (1932); C., **1932**, I, 2453; **1929**, I, 355.
35. O. Vartapetian, A. Tchakirian, C. r., **236**, 81 (1953); РЖХим., **1953**, 184.
36. G. Mattock, J. Chem. Soc., **1954**, 989.
37. H. Britton, P. Jackson, Там же, **1934**, 1048.
38. H. Grossmann, Z. d. Vereins. d. Deutsch. Zucker Ind., **55**, 973 (1905); Цит. по Ztschr. anorg. Chem., **48**, 205 (1906).
39. A. Rosenheim, V. Vogelsang, Ztschr. anorg. Chem., **48**, 205 (1906).
40. D. Gernez, C. r., **104**, 783 (1887); **105**, 803 (1887); **106**, 1527 (1888).
41. A. Rosenheim, H. Itzig, Ber., **33**, 707 (1900).
42. H. Itzig, Ber., **34**, 1372 (1901).
43. P. Klasson, J. Köhler, Ber., **34**, 3946 (1901).
44. H. Grossmann, H. Pötter, Ber., **38**, 3874 (1905).
45. A. Mazzucchelli, C. Ranucci, A. Sabatini, Gazz., **43**, 1126 (1913); C., **1913**, II, 1369.
46. Yey-Ki-Heng, J. chim. Phys., **33**, 356 (1936); C., **1937**, II, 1121.
47. M. Murgier, M. Cardier, C. r., **213**, 729 (1941); C., **1942**, I, 3181.
48. M. Murgier, M. Cardier, C. r., **213**, 836 (1941); C., **1942**, II, 2888.
49. H. Britton, P. Jackson, J. Chem. Soc., **1934**, 1055.
50. P. Walden, Ber., **30**, 2889 (1897).
51. H. Grossmann, Ztschr. Zucker Ind., **55**, 1070 (1905); C., **1905**, II, 1625.
52. H. Pariselle, J. L. Delsal, C. r., **198**, 83 (1934).
53. J. P. Mathieu, C. r., **197**, 56 (1933); C., **1934**, I, 688.
54. R. Raman, B. L. Vaishya, J. Indian Chem. Soc., **11**, 179 (1934); C., **1934**, II, 1760.
55. M. Bobtelsky, J. Jordan, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1824 (1945).
56. C. Heitner, J. Elieser, Bull. soc. chim., **1**, 174 (1956); РЖХим., **1956**, 46645.
57. О. Д. Талалаева, А. С. Тихонов, ЖОХ, **23**, 2067 (1953).
58. В. Л. Золотавин, Н. И. Синцов, ЖОХ, **26**, 34 (1956).
59. В. Л. Золотавин, Н. И. Калугина, ЖОХ, **26**, 1355 (1956).
60. J. Mathieu, C. r., **193**, 1079 (1931); C., **1932**, I, 791.
61. J. Mathieu, C. r., **195**, 1017 (1932); C., **1933**, I, 918.
62. J. Feldmann, J. Havill, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2114 (1954); РЖХим., **1955**, 18562.
63. C. Heitner, M. Bobtelsky, Bull. Soc. chim., **3**, 356 (1954); РЖХим., **1955**, 7349.
64. J. Feldmann, J. Havill, W. Neuman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4726 (1954); РЖХим., **1956**, 9589.
65. И. В. Пятницкий, А. И. Горбатая, Укр. хим. ж., **21**, 182 (1955).
66. И. В. Пятницкий, Наукові записки КДУ, Хім. збірник, **1956**, № 7, 283.
67. П. К. Мигаль, А. Я. Сычев, Ж. неорг. химии, **1**, 786 (1956).

68. В. М. Пешкова, М. И. Громова, Ж. неорг. химии, **2**, 1356 (1957).
69. Г. С. Савченко, Изв. сектора физ. хим. анализа ИОНХ АН СССР, **25**, 303 (1954); РЖХим., **1955**, 34043.
70. Т. Ф. Францевич-Заблудовская, А. И. Заец, В. Т. Барчук, Ж. прикл. химии, **32**, 842 (1959).
71. И. Д. Музыка, Ж. неорг. химии, **4**, 695 (1959).
72. Г. С. Савченко, Е. В. Гончаров, Там же, **1**, 1804 (1956).
73. H. Britton, W. Battick, J. Chem. Soc., **1933**, 5.
74. Z. Kahlenberg, Ztschr. phys. Chem., **17**, 577 (1895).
75. A. Rosenheim, Ztschr. allg. anorg. Chem., **200**, 173 (1931).
76. H. Grossman, H. Krämer, Ber., **36**, 1606 (1903); Ztschr. anorg. Chem., **41**, 43 (1904).
77. A. Rosenheim, A. Bergtheim, Ztschr. anorg. Chem., **34**, 427 (1903).
78. E. Rimbach, C. Neizert, Там же, **52**, 397 (1907).
79. Н. К. Витченко, А. С Тихонов, Труды Воронеж. ун-та, **32**, 129 (1953); **42**, 57 (1956); РЖХим., **1955**, 20995; **1957**, 7780.
80. И. В. Пятницкий, Ж. анал. химии, **6**, 119 (1951).
81. П. Н. Коваленко, Сообщ. ВХО им. Д. И. Менделеева, **1955**, № 1, 12; РЖХим., **1956**, 12648.
82. D. Cozzi, S. Vivarelli, Ztschr. Elektroch., **58**, 907 (1954).
83. И. В. Пятницкий, Ж. анал. химии, **3**, 331 (1948).
84. В. Л. Золотовин, Т. А. Соболева, ЖФХ, **11**, 1950 (1954).
85. И. В. Пятницкий, Укр. хим. ж., **22**, 320 (1956).
86. В. Ф. Торопова, ЖОХ, **15**, 603 (1945).
87. В. А. Заринский, ЖФХ, **24**, 662 (1950).
88. Ch. Morton, Trans. Faraday Soc., **28**, 84 (1932); C., **1932**, I, 2003.
89. Ch. Morton, Quart. J. Pharm. Pharmacol., **4**, 161 (1931); C., **1931**, II, 3569.
90. P. Souchay, J. Lefevre, C. r., **243**, 1626 (1956); РЖХим., **1957**, 44290; C. r., **243**, 1416 (1956); РЖХим., **1957**, 10863.
91. K. Jellineck, H. Gordon, Ztschr. phys. Chem., **112**, 207 (1924).
92. И. В. Пятницкий, А. П. Костышина, Укр. хим. ж., **22**, 679 (1956).
93. А. С. Тихонов, Труды Воронеж. ун-та, **28**, 38 (1953); РЖХим., **1955**, 34262.
94. Sh. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, **73**, 92 (1952); C., **1953**, 7491.
95. А. С. Тихонов, Н. С. Куролап, Труды Воронеж. ун-та, **42**, 61 (1956); РЖХим., **1957**, 26467.
96. Sh. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, **72**, 741 (1952); C. A., **46**, 6028 (1952).
97. А. С. Тихонов, ЖОХ, **24**, 37 (1954); Труды Воронеж. ун-та, **28**, 32 (1953).
98. C. Smith, J. Biol. Chem., **92**, 233 (1931).
99. H. Britton, J. Chem. Soc., **1926**, 269; C., **1926**, I, 3396.
100. J. Cadarini, РЖХим., **1956**, 19475.
101. M. Bobtelsky, B. Graus, Bull. Res. Council Israel, **3**, 82 (1953); РЖХим., **1955**, 7353.
102. L. Dukret, Ann. Chim., **6**, 705 (1951).
103. K. Samatora, R. Rao, S. Pon, J. Ind. Chem. Soc., **32**, 165 (1955); **32**, 197 (1955); РЖХим., **1956**, 39300.
104. Ch. Morton, Quart. J. Pharm. Pharmacol., **4**, 1 (1931); C., **1932**, I, 3145.
105. И. В. Тананаев, Е. П. Шеглова, Ж. неорг. химии, **2**, 1365 (1957).
106. Г. С. Савченко, Е. В. Гончаров, Там же, **4**, 1558 (1959).
107. А. С. Тихонов, В. П. Бельская, ЖОХ, **1953**, сб. 2, 1211.
108. И. В. Пятницкий, Укр. хим. ж., **22**, 434 (1956).
109. В. Е. Панова, Ж. неорг. химии, **1**, 422 (1956).
110. В. Е. Панова, Там же, **2**, 330 (1957).
111. И. В. Пятницкий, Укр. хим. ж., **24**, 631 (1958).
112. А. В. Павлинова, Ж. прикл. химии, **9**, 1682 (1936); **10**, 732 (1937).
113. И. В. Пятницкий, Наукові записки КДУ, **16**, вып. 15, Хім. збірник, **1957**, № 8, 117.
114. M. Bobtelsky, B. Graus, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4172 (1953).
115. M. Bobtelsky, B. Graus, Там же, **76**, 1536 (1954); РЖХим., **1955**, 18554.
116. M. Bobtelsky, B. Graus, Bull. Res. Council Israel, **4**, 69 (1954); РЖХим., **1955**, 39943.
117. M. Bobtelsky, B. Graus, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1990 (1955); РЖХим., **1956**, 22207.
118. С. Ю. Елович, Н. Н. Моторина, ЖФХ, **30**, 383 (1956).
119. М. М. Сенявин, Л. И. Тихонова, Ж. неорг. химии, **1**, 2772 (1956).
120. А. П. Зозуля, В. М. Пешкова, Усп. химии, **29**, 234 (1960).
121. И. В. Пятницкий, Укр. хим. ж., **23**, 593 (1957).
122. И. В. Пятницкий, Изв. ВУЗов СССР, Химия и хим. техн., **1958**, № 6, 20.
123. И. В. Пятницкий, А. П. Костышина, Изв. ВУЗов СССР, Химия и хим. техн., **3**, 794 (1960).

124. L. Meites, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3269 (1949).
125. F. Bullnheimer, E. Seitz, Ber., **33**, 817 (1900).
126. G. Werther, Jahresber., **23**, 432 (1844); J. prakt. Chem., **32**, 389 (1844); Beilsteins Handb. 4 Aufl., **3**, 495 (1921).
127. O. Masson, B. Steele, J. Chem. Soc., **75**, 725 (1899).
128. А. В. Аблов, Г. А. Попович, ЖОХ, **24**, 974 (1954).
129. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. неорг. химии, **1**, 251, 2469 (1956).
130. А. В. Аблов, Г. А. Попович, Там же, **4**, 2697 (1959).
131. E. Wark, J. Wark, J. Chem. Soc., **1930**, 2474; С., **1931**, I, 754.
132. Г. А. Попович, Укр. хим. ж., **23**, 27 (1957).
133. F. Bullnheimer, E. Seitz, Ber., **32**, 2347 (1899).
134. F. Marre, C., **1905**, III, 615.
135. A. Räthlein, Arch. Pharm., **241**, 412 (1903), С., **1903**, II, 1026.
136. В. К. Золотухин, Ж. неорг. химии, **1**, 2676 (1956).
137. A. Rosenheim, P. Wogge, Ztschr. anorg. Chem., **15**, 283 (1897).
138. М. Е. Цимблер, ЖОХ, **1953**, Сб. I, 330, 337.
139. J. P. Mathieu, C. r., **198**, 251 (1934).
140. Ф. С. Шпилев, Труды Воронеж. ун-та, **10**, вып. 4, 83 (1939).
141. Г. И. Попов, Укр. хим. ж., **17**, 597 (1951).
142. М. Е. Цимблер, Там же, **18**, 278 (1952).
143. Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш, Ж. неорг. химии, **2**, 1757 (1957).
144. E. Bovalini, M. Riazzì, Ann. chimica, **48**, 234 (1958); РЖХим., **1959**, 694.
145. Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш, Ж. неорг. химии, **4**, 1835 (1959).
146. Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш, Там же, **4**, 82, 85 (1959).
147. Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш, М. Л. Зильбер, Изв. АН ЛатвССР, **1958**, № 4, 123; РЖХим., **1958**, 76918.
148. H. Goldmann, Bioch. Ztschr., **133**, 459 (1922); С., **1923**, III, 298.
149. А. В. Павлинова, ЖОХ, **17**, 3 (1947).
150. A. Rosenheim, O. Schütte, Ztschr. anorg. Chem., **26**, 257 (1901).
151. R. Hognberger, Ann., **188**, 232 (1877); Цит. по Ber., **40**, 807 (1907).
152. A. Rosenheim, P. Frank, Ber., **40**, 807 (1907).
153. P. Cleve, Bull. Soc. chim. France (2), **21**, 116 (1874).
154. L. Haber, Monatsh., **18**, 687 (1898).
155. A. Rosenheim, V. Samter, J. Davidson, Ztschr. anorg. Chem., **35**, 422 (1903).
156. O. Vartapetian, Ann. chim., **2**, 916 (1957); РЖХим., **1958**, 70320.
157. A. Pflugmacher, J. Rohrmann, Angew. Chem., **69**, 778 (1957); РЖХим., **1958**, 46224.
158. C. Henderson, T. Orr, R. Whithead, J. Chem. Soc., **75**, 554 (1899).
159. A. Rosenheim, H. Aron, Ztschr. anorg. Chem., **39**, 170 (1904).
160. F. Auerbach, H. Weber, Ztschr. allg. anorg. Chem., **147**, 68 (1925).
161. H. Pariselle, C. r., **202**, 1173 (1936); С., **1936**, I, 4544.
162. М. Е. Цимблер, Укр. хим. ж., **19**, 289 (1953).
163. А. В. Думанский, А. П. Бунтина, ЖРФХО, **60**, 933 (1928).
164. T. Meites, L. Meites, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1161 (1951).
165. G. Barbieri, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, (5), **23**, 11, 47; С., **1914**, II, 1427.
166. A. Rosenheim, H. Mong, Ztschr. allg. anorg. Chem., **148**, 25 (1925).
167. T. Edmister, G. Alibritton, J. Am. Chem. Soc., **54**, 438 (1932); С., **1932**, I, 2301.
168. F. Fairbrother, J. Taylor, J. Chem. Soc., **1956**, 4944; РЖХим., **1957**, 50984.
169. J. Pelouze, Ann. Chim. Phys., **6**, 63 (1842); Цит. по J. Chem. Soc., **1934**, 1048.
170. N. Berlin, Arch., **102**, 258 (1847); Beilsteins Handb., 4 Aufl., **3**, 500 (1921).
171. J. Bougault, C. r., **142**, 585 (1905); С., **1906**, I, 1238.
172. H. Reihlen, E. Hezel, Ann., **487**, 213 (1931); С., **1931**, II, 1402.
173. M. Girard, C. r., **239**, 1386 (1954).
174. H. Telle, Arch. Pharm., **246**, 485 (1908); С., **1908**, II, 1583.
175. M. Girard, C. r., **273**, 1702 (1953); РЖХим., **1955**, 5469.
176. W. Gettingen, J. Ischikawa, J. Am. pharmac. Assoc., **17**, 124 (1928); С., **1928**, I, 2498.
177. J. Schabus, Jahresber., **1854**, 396.
178. А. В. Павлинова, А. И. Шнаревич, Наук. зап. Чернів. ун-та, Серія хім., **33**, 85 (1959).
179. А. И. Шнаревич, Сб. научн. работ Чернов. мед. ин-та, **10**, 311 (1959).
180. И. В. Пятницкий, С. М. Гендлер, ЖОХ, **26**, 2137 (1956).
181. G. Baudgap, Ann. Chim. Phys., **19**, 536 (1900); С., **1900**, I, 965.
182. A. Paira, Ber., **47**, 1773 (1914).
183. М. Е. Цимблер, Укр. хим. ж., **17**, 394 (1951).
184. А. В. Павлинова, ЖОХ, **19**, 238 (1949).

185. D. R. Ferrand, C. r., **210**, 299 (1940).
186. М. Е. Цимблер, Укр. хим. ж., **17**, 587 (1951).
187. М. Е. Цимблер, ЖХХ, **24**, 1175 (1954).
188. O. Tower, J. Am. Chem. Soc., **24**, 1012 (1902); C., **1902**, II, 1358.
189. L. Lortie, Ann. Chim., (10), **14**, 407 (1930); C., **1931**, I, 1258.
190. В. К. Золотухин, В. В. Ошаповский, Укр. хим. ж., **26**, 510 (1960).
191. И. К. Мигаль, А. Я. Сычев, Ж. неорг. химии, **3**, 314 (1958).
192. J. Feldmann, T. Fagiberga, J. Havill, W. Neuman, J. Am. Chem. Soc., **77**, 878 (1955).
193. A. Okáč, Z. Kolařík, Chem. listy, **51**, 2247 (1957); РЖХим., **1958**, 80968.
194. К. Н. Коваленко, Л. И. Вистяк, Ж. неорг. химии, **4**, 801 (1959).
195. R. Pattapauak, S. Pan, J. Ind. chem. Soc., **34**, 673 (1957); РЖХим., **1958**, 35662.
196. S. S. Kety, J. Biol. Chem., **142**, 181 (1942).
197. А. С. Тихонов, Труды Воронеж. ун-та, **49**, 79 (1958).
198. А. В. Павлинова, А. И. Шнаревич, Ж. неорг. химии, **5**, 2759 (1960).
199. R. Hamm, Ch. Shall, D. Graut, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2111 (1954).
200. В. Н. Цеханович, Труды Воронеж. ун-та, **57**, 81 (1959); РЖХим., **1960**, 8624.
201. М. М. Сенявин, А. М. Сороцан, Ж. неорг. химии, **3**, 301 (1958).
202. А. К. Бабко, ЖХХ, **15**, 745 (1945); **17**, 443 (1947).
203. М. Е. Цимблер, Ж. неорг. химии, **4**, 1081 (1959).
204. И. В. Пятницкий, Там же, **1**, 2368 (1956).
205. И. В. Пятницкий, А. П. Костышина, Там же, **3**, 292 (1958).
206. И. В. Пятницкий, О. Р. Малоштан, Наук. зап. КДУ, **16**, Хім. збірник, **1957**, № 8, 125.
207. И. В. Пятницкий, А. П. Костышина, Ж. неорг. химии, **4**, 1341 (1959).
208. В. К. Золотухин, А. С. Молоткова, Там же, **5**, 879 (1960).
209. Д. И. Рябчиков, А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, Н. Н. Маров, Там же, **4**, 1814 (1959).
210. H. Landolt, Beg., **6**, 1077 (1873).
211. И. В. Пятницкий, Автореферат докторской диссертации, Киевский гос. университет, 1958.
212. К. Б. Яцимирский, Ж. анал. химии, **6**, 209 (1951).
213. Н. А. Анохин, Труды Воронеж. ун-та, **9**, 88 (1937); **10**, 2130 (1937).
214. В. И. Кузнецов, Ж. анал. химии, **2**, 67 (1947).
215. А. И. Шнаревич, Автореферат кандидатской диссертации, Одесский гос. университет, Черновцы, 1961.
216. А. И. Субботина, Труды по химии и хим. технологии, Изд. Горьковского университета, **1958**, вып. 1, 72; РЖХим., **1959**, 4147.
217. И. В. Пятницкий, Укр. хим. ж., **25**, 516 (1959).
218. И. В. Пятницкий, А. П. Костышина, Укр. хим. ж., **25**, 125 (1959).
219. Ф. С. Шпилев, Ж. прикл. химии, **10**, 2130 (1937).
220. А. В. Павлинова, Б. И. Бернштейн, Наук. зап. Чернівецьк. ун-та, **11**, 107 (1955); РЖХим., **1956**, 16369.
221. Г. И. Попов, Труды Дагестанск. с.-х. ин-та, **9**, 163 (1956); РЖХим., **1957**, 41448.
222. И. И. Червяков, Э. Н. Дейчман, Зав. лаб., **4**, 503 (1953).
223. А. С. Молоткова, В. К. Золотухин, Наук. зап. Львівськ. ун-та, **34**, 125 (1955); РЖХим., **1956**, 61830.
224. В. В. Ошановский, Укр. хим. ж., **22**, 383 (1956).
225. В. К. Золотухин, ЖХХ, **19**, 983 (1949).
226. В. К. Золотухин, Ж. анал. химии, **6**, 300 (1951).
227. Р. Л. Дремлюк, В. Н. Ермилова, Труды Одесск. ун-та, Сер. хим., **146**, № 5, 51 (1956). РЖХим., **1957**, 23436.
228. Р. Л. Дремлюк, Труды Одесск. ун-та, Сб. хим. фак., **3**, 61 (1953); РЖХим., **1955**, 2252.
229. А. В. Павлинова, Ж. анал. химии, **3**, 7 (1948).
230. А. В. Павлинова, Н. П. Софронкова, Труды комиссии по анал. химии АН СССР, **5** (8), 229 (1954).
231. А. И. Шнаревич, Наук. зап. Чернівецьк. ун-та, **17**, 66 (1955); РЖХим., **1957**, 51561.
232. И. М. Аршанский, Л. О. Альбота, Наук. зап. Чернівецьк. ун-та, **11**, 118 (1955).
233. В. К. Золотухин, Труды комиссии по анал. химии АН СССР, **5** (8), 224 (1954).
234. В. К. Золотухин, Зав. лаб., **18**, 549 (1952).
235. Иокосука, Танака, Морикава, Japan Analyst, **4**, 434 (1955); РЖХим., **1956**, 43525.
236. M. Bobtelsky, C. Neffet, Bull. Soc. chim., **18**, 502 (1951).
237. А. В. Павлинова, Г. М. Элиосаф, Наук. зап. Чернівецьк. ун-та, **17**, 72 (1955)..

238. Z. Szabo, M. Beck, Analyt. Chem., **25**, 103 (1953).  
 239. A. Mukhergi, A. Sinha, A. Dey, Analyt. chim. acta, **12**, 501 (1955).  
 240. A. Mukhergi, A. Dey, Ztschr. analyt. Chem., **145**, 93 (1955).  
 241. Р. Б. Голубцова, Зав. лаб., **18**, 167 (1952).  
 242. D. Lydersen, O. Gjems, Ztschr. analyt. Chem., **138**, 249 (1953).  
 243. H. Miller, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **9**, 221 (1937).  
 244. И. П. Алимарин, Е. М. Степанюк, Зав. лаб., **22**, 1149 (1956).  
 245. И. П. Алимарин, И. М. Гибало, ДАН, **109**, 1137 (1956).  
 246. И. М. Гибало, К. Л. Маляров, Сб. Методы анализа редких и цветных металлов. М., МГУ, 1956, стр. 105; РЖХим., 1957, 44817.  
 247. В. В. Михайлов, Усп. химии, **20**, 194 (1951).  
 248. R. F. McElwee, M. L. Holt, J. Electroch., Soc., **99**, 48 (1952).  
 249. К. И. Багдасаров, Автореферат кандидатской диссертации. Гос. университет, Ростов на Дону, 1953.  
 250. G. Voritapp, Monatsh., **14**, 546 (1893).  
 251. E. Breda, L. Meites, Th. Reddy, Ph. West, Analyt. Chim. acta, **14**, 390 (1956).  
 252. И. М. Колтгоф, Дж. Лингейн, Полярография, ГХИ, М., 1948.  
 253. J. Lingane, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 147 (1944).  
 254. С. А. Плетнев, Т. В. Арефьева, Э. М. Толь, Э. И. Дубовицкая, Зав. лаб., **12**, 38 (1946).  
 255. J. Dolezal, P. Hoffmann, Chem. listy, **48**, 1325 (1954).  
 256. L. Meites, Analyt. Chem., **24**, 1374 (1952).  
 257. П. Н. Коваленко, Л. С. Надеждина, Зав. лаб., **17**, 1286 (1951); Уч. зап. Ростовск. н. Д. ун-та, **25**, 45 (1955).  
 258. V. Vandenberg, Ind. chim. Belge, **16**, 668 (1951).  
 259. R. P. Gracham, A. Hitchen, Analyst, **77**, 533 (1952).  
 260. G. Rienäker, E. Haschek, Ztschr. allg. anorg. Chem., **268**, 260 (1952).  
 261. E. Parr, M. Jakubik, Analyt. Chem., **26**, 1294 (1954).  
 262. L. Meites, Там же, **25**, 1752 (1953).  
 263. L. Lingane, J. Am. Chem. Soc., **65**, 866 (1943).  
 264. Ф. К. Баев, П. Н. Коваленко, Уч. Зап. Ростовск. н. Дону ун-та, **25**, 109 (1955).  
 265. Ф. К. Баев, П. Н. Коваленко, Труды комисс. по анал. химии АН СССР, **7** (10), 119 (1956).  
 266. D. Schwinhart, A. Cartrett, W. Max-Nevin, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **15**, 729 (1943).  
 267. H. Evans, Metal Ind., **85** (18), 365, 374 (1954).  
 268. Л. Н. Комиссарова, В. Е. Плющев, в кн. Редкоземельные элементы, ИЛ, М., 1957, стр. 5.  
 269. Д. И. Рябчиков, Вступ. статья к книге Д. Иоста, Г. Рэсселя, К. Гарнера, Редкоземельные элементы и их соединения, М., ИЛ, 1949.  
 270. F. H. Spedding, E. Powell, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2550 (1954).  
 271. G. Vays, J. Schubert, A. Adamson, Там же, **69**, 2818 (1947).  
 272. F. Spedding, J. Powell, J. Metals, **6** (10), 1131 (1954).  
 273. F. Spedding, J. Powell, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2545 (1954).  
 274. J. Lorie, C. r., **242**, 261 (1956).  
 275. L. Mazza, N. Gatelli, Ann. chimica, **45**, 781 (1955).  
 276. J. Benedict, W. Schumb, Ch. Corvell, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2036 (1954).  
 277. H. Flaschka, J. Butcher, R. Speights, Talanta, **8**, 400 (1961).  
 278. M. Ziegler, Naturwiss., **46**, 492 (1959).

Киевский гос. ун-т  
им. Т. Г. Шевченко,  
каф. аналитической химии

4544