

УДК 543.062 : 543.066

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛОНА КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

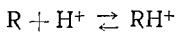
А. И. Бусев, В. К. Акамбов, С. И. Гусев

ОГЛАВЛЕНИЕ

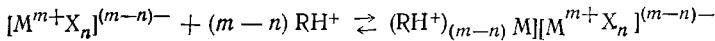
I. Общие замечания	565
II. Элементы I группы Периодической системы	566
III. Элементы II группы Периодической системы	567
IV. Элементы III группы Периодической системы	570
V. Элементы IV группы Периодической системы	571
VI. Элементы V группы Периодической системы	572
VII. Элементы VI группы Периодической системы	574
VIII. Элементы VII группы Периодической системы	575
IX. Элементы VIII группы Периодической системы	575

I. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Из органических соединений, образующих катионы и используемых в аналитической химии, широкое применение в последнее время нашли многочисленные производные пиразолона — антипирин, пирамидон и соединения, получающиеся при конденсации антипирина с некоторыми альдегидами и кетонами (в дальнейшем мы их будем называть, включая и пирамидон, производными антипирина) *. Среди последних для определения многих элементов применялись: диантипирилметан, диантипирилметилметан, диантипирилпропилметан, диантипирилфенилметан, диантипирил-*o*-оксифенилметан, диантипирил-*p*-оксифенилметан, диантипирил-*o*-нитрофенилметан, диантипирил-*p*-диметиламинофенилметан, диантипирил-*p*-толилметан, диантипирилфурилметан, диантипирил-*m*-метокси-*p*-оксифенилметан, а также диметиламинодифенилантинтирилметан и тетраметилдиаминодифенилантинтирилметан. Все эти соединения в кислых растворах способны образовывать сложные органические катионы:

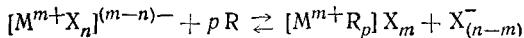


В виде этих катионов они дают соединения со многими анионами, особенно комплексными, в состав которых входит металл:



где *M* — металл, *X* — электроотрицательный лиганд, *R* — органический катион.

В нейтральных же или близких к нейтральным средам, в которых равновесие $R + H^+ \rightleftharpoons RH^+$ сдвинуто влево, антипирин и его производные способны образовывать соединения типа аминатов:



* В обзоре не рассматриваются пикролоновая кислота, 1-фенил-3-метилпиразолон-5 и др., не являющиеся, строго говоря, производными антипирина, а также изопропилантинтирин, антипиринметиленамин и др., не нашедшие пока широкого применения в аналитической химии.

Соединения этого типа получены для многих металлов с антипирином, пирамидоном и диантипирилметаном¹⁻²¹. В случае других производных антипирина образование таких соединений, очевидно, затруднено вследствие большого размера молекулы амина, что проявляется уже и при комплексообразовании с диантипирилметаном¹⁹.

Образование тех или иных соединений в системе R—M—X зависит от кислотности среды, от прочности связей M—X, M—R и R—H, а также от геометрических размеров молекулы органического катиона.

Образующиеся комплексы как первого, так и второго типа в ряде случаев обладают ценными свойствами — малой растворимостью (что обеспечивает высокую чувствительность реакции), характерной окраской, способностью извлекаться несмешивающимися с водой органическими растворителями и т. д. Это позволило разработать гравиметрические, титриметрические, фотометрические и другие методы определения, а также методы разделения многих элементов.

В качестве аналитических реагентов предложены также некоторые красители с антипириновыми ядрами: диметиламинодифенилантинирилкарбинол, тетраметилдиаминодифенилантинирилкарбинол, бис-(*p*-метилбензиламинофенил)-антинирилкарбинол.

В кислых растворах они дают крупные органические катионы интенсивно красного цвета. Многие комплексные анионы, в состав которых входит металл, образуют с ними малорастворимые осадки. Характерной особенностью этих реакций является изменение окраски раствора в процессе комплексообразования: красная окраска, свойственная реагенту, изменяется на ярко-синюю с последующим выделением сине-фиолетового осадка и обесцвечиванием раствора. Этот цветовой эффект использован для разработки титриметрических методов определения элементов, образующих малорастворимые соединения с красителями.

В ряде случаев образующиеся соединения хорошо экстрагируются бензолом, эфиром, толуолом. Окраска экстрактов пригодна для фотометрического определения. Метод отличается высокой чувствительностью, а в некоторых случаях и селективностью.

Антинирин и перечисленные его производные (в том числе и красители с антипириновыми ядрами) применялись для определения или разделения K, Cu, Ag, Au, Ca, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ga, In, Tl, лантанидов, Si, Ti, P, V, As, Sb, Te, Bi, W, U, Re, F, Cl, Br, I, Fe, Co, Ni, Pd, Os, Ir, Pt. В большинстве случаев в основу методов определения, а также разделения, положены реакции образования ониксовых соединений.

Ниже кратко рассматриваются сущность и возможности предложенных методов.

II. ЭЛЕМЕНТЫ И ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (K, Cu, Ag, Au)

Калий. Описан лишь косвенный метод определения K с помощью антипирина, основанный на образовании окрашенного в зеленый цвет нитрозоантинирина²². Калий предварительно выделяют в виде $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, осадок растворяют и к раствору добавляют антипирин. По интенсивности образовавшейся окраски находят содержание калия. Реакция образования нитрозоантинирина применяется для определения антипирина и нитритов²³⁻³⁴.

Медь в кислых растворах в присутствии ионов Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- дает с антипирином и его производными соединения типа солей аммония, из которых были выделены и проанализированы соединения с антипирином и пирамидоном³⁵. Предложен метод обнаружения Cu

по образованию малорастворимого желтого осадка с антипирином или пирамидоном в присутствии KI^{36, 37}.

В кислой среде Cu образует с антипирином в присутствии SCN⁻ соединение, экстрагирующееся хлороформом с образованием фиолетового до коричнево-фиолетового экстракта. Реакция характеризуется высокой чувствительностью и селективностью и рекомендована для обнаружения Cu³⁸.

Аналогичную реакцию дает пирамидон³⁸. Колтгофф и Хамер³⁹ нашли, что пирамидон образует с солями Cu в присутствии SCN⁻ осадок от серо-голубого до фиолетового цвета. Обнаруживаемый минимум 1 мг/мл Cu²⁺. При небольших содержаниях Cu раствор окрашивается в фиолетовый цвет⁴⁰⁻⁴³ (происходит окисление пирамидона).

Показана возможность определения Cu путем осаждения и взвешивания в виде (C₁₃H₁₇ON₃ · H)[Cu(SCN)₂]³⁵. Получены также соединения Cu с антипирином и пирамидоном типа аминатов^{3, 4, 6, 7, 9, 44}, однако аналитического применения они еще не нашли.

Серебро. AgNO₃ окисляет пирамидон с образованием фиолетового окрашивания, характерного для продукта окисления пирамидона, и выделением серовато-черного осадка металлического серебра³⁰⁻³³. Реакция может быть использована для обнаружения Ag, а также пирамидона.

Золото. Описан метод обнаружения небольших количеств (0,01 мг) Au в виде малорастворимого хлорауата антипирина⁴⁵. Получен также хлораурат диантипирилметана, выделяющийся из кислых растворов в виде красно-коричневых кристаллов⁴⁶.

III. ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (Ca, Zn, Cd, Hg)

Антипирин и его производные не применялись для определения Mg, Sr и Ba, хотя соединения (типа аминатов) антипирина и пирамидона с этими элементами известны^{4, 6, 7, 8}.

Для кальция описан косвенный метод определения с помощью антипирина⁴⁷. В основу положена реакция образования нитрозоантипирина. Ca предварительно выделяют в виде K₂CaNi(NO₂)₆. В полученном осадке фотометрически определяют нитрит антипирином.

Цинк в кислых растворах в присутствии SCN⁻ образует с антипирином и его производными малорастворимые соединения типа (RH)₂[Zn(SCN)₄]. Соединение с антипирином было предложено для качественного определения Zn^{39, 48, 49}. Осадок заметен еще при содержании 100 мг/мл Zn.

При осаждении пирамидоном удается обнаружить 6—7 мг/мл Zn в присутствии Ba, Ca, Mg, Sr, Al, Mn, As, а также Cd, если реакцию проводят в уксуснокислой среде⁵⁰⁻⁵².

Живописцев⁵³ установил, что соединение Zn (II) с пирамидоном (C₁₃H₁₇ON₃ · H)₂[Zn(SCN)₄] изоморфно аналогичному соединению кобальта (C₁₃H₁₇ON₃ · H)₂[Co(SCN)₄]. В присутствии Co осадок Zn окрашивается в голубой цвет за счет изоморфно соосадившегося Co. В этом случае удается обнаружить 0,2 мг Zn.

Соединение Zn с пирамидоном легко получается в чистом виде, имеет постоянный состав и применялось для установки титра растворов комплексона III⁵⁴.

Реакцию осаждения Zn пирамидоном использовали также для микрокристаллоскопического обнаружения пирамидона⁵⁵. Диантипирилметан применяли для очистки солей Ni, Mn, Al и Cr от Zn⁵⁶.

Соединение Zn с диантипирилметаном хорошо растворяется в хло-

роформе. Это обстоятельство использовали для определения Zn в никеле высокой чистоты после предварительного извлечения хлороформом (Ni остается в водной фазе) ⁵⁷.

Гусев и Битовт ⁵⁸⁻⁶¹ нашли, что соединение Zn с диантипирилметилметаном образует при pH 2—2,5 белую устойчивую муть, позволяющую осуществлять нефелометрическое определение 0,12—2 μg Zn в присутствии катионов I и II аналитических групп, а также Al, Mn, Fe^{III}, Cu, Ni и Co соответственно.

Метод применялся для определения Zn в воздухе промышленных предприятий, сплавах, пищевых продуктах, в крови и других объектах.

Для обнаружения малых количеств (0,1—0,28 $\mu\text{g}/\text{мл}$) Zn Живописцев ⁶² предложил реакцию осаждения ионов $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ тетраметилдиаминодифенилантинипирилметаном.

Малорастворимые, ярко-синего цвета осадки $(\text{R})_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$ дает Zn в кислых растворах с диметиламино- и тетраметилдиаминодифенилантинипирилкарбинолом (обнаруживаемый минимум 0,2—0,3 μg и 2—3 μg Zn соответственно) ^{63, 64}. Показана возможность гравиметрического определения Zn в виде $(\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4)_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$. Погрешность определения 5—20 μg Zn не превышает 3—4% ⁶⁵.

Определение Zn можно закончить фотометрическим путем после растворения осадка в 1 N HCl. Погрешность определения 2—4% ⁶⁶.

Разработан титриметрический метод определения Zn при помощи тетраметилдиаминодифенилантинипирилкарбинола ⁶⁷. Погрешность определения 0,001—0,03 μg Zn составляет 2—3%.

В нейтральных или близких к нейтральным растворах Zn образует соединение типа аминатов $\text{Zn}(\text{R})_2(\text{SCN})_2$.

Живописцев ⁶⁸ разработал титриметрический метод определения Zn при помощи пирамидона. Метод был применен для определения Zn в сплавах типа «электрон».

Кадмий в кислых растворах дает малорастворимые соединения $(\text{RH})_2[\text{CdX}_4]$ с антипирином * и его производными уже не только в присутствии ионов SCN^- , как Zn, но и в присутствии ионов Br^- и I^- .

Осаждение антипирином в присутствии ионов Br^- и I^- было предложено для обнаружения Cd и антипирина ^{36, 37, 69, 70}. При выполнении реакции в присутствии бромидов можно обнаружить 50 $\mu\text{g}/\text{мл}$ Cd. Гусев ⁷⁰ разработал гравиметрический метод определения Cd в виде $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{H})_2[\text{CdBr}_4] \cdot 2\text{CuH}_{12}\text{ON}_2$. Коренман с сотрудниками ^{71, 72}, изучая полноту осаждения Cd в виде тетрабромокадмия антипирина ** и возможность соосаждения с осадком Cd ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , установили, что осаждение Cd идет не количественно и что с осадком соосаждаются Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} .

Определение Cd можно закончить, помимо взвешивания осадка, иодометрическим методом или титрованием щелочью по метилоранжу после растворения осадка тетрабромокадмия антипирина ⁷³.

Иодометрический метод основан на образовании иодопирина. Избыток иода оттитровывают тиосульфатом.

Соединение Cd с пирамидоном $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3 \cdot \text{H})_2[\text{CdI}_4]$ рекомендовано для обнаружения Cd ($>3,64 \mu\text{g}/\text{мл}$) и пирамидона (обнаруживаемый минимум 5 μg пирамидона в капле раствора) ^{51, 55}. Осадок пригоден также для гравиметрического определения Cd в присутствии небольших количеств Zn ³⁵.

* В случае антипирина образуется соединение $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{H})_2[\text{CdBr}_4] \cdot 2\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$.

** Мы пользуемся такой терминологией ввиду того, что она распространена в литературе, хотя правильней было бы сказать «..антинипирина».

Диантипирилметан количественно осаждает Cd из 0,5—2,0 N по H_2SO_4 растворов в виде $(C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H)_2[CdBr_4]$. Реакция образования тетрабромокадмийона диантипирилметана была положена в основу гравиметрического^{74—77}, потенциометрического⁷⁸ и амперометрического⁷⁹ определения Cd.

В присутствии иодидов образуется еще менее растворимое соединение Cd с диантипирилметаном; оно использовалось для определения малых количеств (0,002—0,0001%) Cd в никеле высокой чистоты⁸⁰.

Диантипирил-*o*-оксифенилметан также количественно осаждает Cd в форме $(C_{29}H_{26}O_3N_4 \cdot H)_2[CdBr_4]$. Осадок имеет строго определенный состав и пригоден для гравиметрического определения Cd⁸¹.

Красители — диметиламино- и тетраметилдиаминодифенилантинтирилкарбинол — образуют с Cd в кислой среде в присутствии SCN^- или I^- малорастворимые соединения, пригодные, как и в случае Zn, для качественного и количественного определений Cd^{64, 67}.

Разработан метод обнаружения Cd в присутствии Cu, а также Al, Mn, Cr, Ni, Co, Fe, As, щелочных и щелочно-земельных металлов при помощи *bis*-(*p*-метилбензиламинофенил)-антинтирилкарбинола, дающего с Cd в кислой среде осадок $(C_{40}H_{39}ON_4)_2[CdBr_4]$ ⁸². Капельным методом удается обнаруживать 0,01 μg Cd.

Для определения Cd использовались и соединения типа аминатов. Разработан гравиметрический метод определения Cd путем осаждения и взвешивания $[Cd(C_{13}H_{17}ON_3)_2](SCN)_2$ ⁸³.

Попель⁷⁹ получил хорошие результаты при амперометрическом титровании Cd раствором $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ в присутствии антипирина или пирамидона.

Предложен метод амперометрического определения Cd, основанный на образовании при pH 2—5 в присутствии избытка пирамидона малорастворимого осадка $(C_{13}H_{17}ON_3)_2CdI_2$. Титрование ведется раствором KI по катодному току Cd.

Показана возможность последовательного определения Bi (титрование в 4,5—6 N H_2SO_4) и Cd (титрование при pH 2—5). Метод опробован на сплавах, содержащих Cd и Bi и соответственно Cd, Zn, Al и Mn⁸⁴.

Ртуть. Для качественного и количественного определений Hg применяли антипирин, пирамидон, диметиламино- и тетраметилдиаминодифенилантинтирилкарбинолы.

Антипирин и пирамидон образуют соединения с Hg^{II} и Hg^{I} в присутствии Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_3^- , SCN^- ^{85—92}. Из кислых растворов в присутствии KI ртуть осаждается антипирином в виде $(C_{11}H_{12}ON_2 \cdot H)_2[HgI_4]$ (чувствительность 4 $\mu g/мл$ Hg⁹³, предельное разбавление 1 : 200 000^{36, 37}).

В разбавленных растворах образуется устойчивая муть, пригодная для нефелометрического определения Hg⁹³.

Тетраиодомеркуроат антипирина хорошо экстрагируется хлороформом из 0,3—1,3 N по H_2SO_4 , HCl или HNO_3 растворов. По окраске экстрактов можно фотометрически определить 1—80 $\mu g/5 ml$ Hg ($\lambda = 330 m\mu$)⁹⁴.

В присутствии бромидов образуется соединение $(C_{11}H_{12}ON_2 \cdot H)_2[HgBr_4] \cdot 2C_{11}H_{12}ON_2$. С осадком соосаждаются Cd, Zn и Fe^{III} , но в ряде случаев соосаждение невелико и не может повлиять на точность гравиметрического определения Hg в форме тетрабромомеркуроата антипирина^{72, 95}.

Соосаждение Cd с осадком Hg можно использовать для выделения малых количеств (20—70 μg) Cd из растворов солей Zn и Cu⁹⁶.

Антипирин-роданидный комплекс Hg, как показал Судо⁹⁷, количественно экстрагируется из слабокислых (pH 1,8—2,3) растворов смесью 3:1 амилового спирта с этилацетатом. Оптическая плотность экстрактов ($\lambda=325 \text{ мкм}$) пропорциональна концентрации Hg в пределах 5—40 $\mu\text{г}/\text{мл}$.

Живописцев⁹⁸ разработал титриметрический метод определения Hg при помощи тетраметилдиаминодифенилантанилкарбинола, основанный на осаждении $[\text{HgI}_4]^{2-}$ красителем из 0,7—1,5 N по HCl растворов. Метод позволяет определять 0,003—0,06 г Hg с погрешностью 3—4%.

Для определения Hg можно применить также и диметиламинодифенилантанилкарбинол, образующий с $[\text{HgI}_4]^{2-}$ еще менее растворимое соединение (обнаруживаемый минимум 0,6 $\mu\text{г}$ Hg)⁶⁴.

Следует отметить также метод обнаружения Hg при помощи пирамидона, основанный на окислении пирамидона двухвалентной ртутью (в результате реакции образуется окрашенный в сине-фиолетовый цвет продукт окисления пирамидона). Обнаруживаемый минимум 20 $\mu\text{г}$ Hg⁹⁹. Реакцию можно использовать для различия катиона Hg_2^{2+} от катиона Hg^{2+} .

IV. ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (Ga, In, Tl, ЛАНТАНИДЫ)

Галлий осаждается из кислых растворов в присутствии Cl^- , Br^- и I^- диантипирилметаном, диантипирилпропил- и диантипирилфенилметаном. Разработан гравиметрический метод определения Ga в виде $(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})\text{GaCl}_4$ ¹⁰⁰.

Соединение Ga с диантипирилфенилметаном количественно экстрагируется хлороформом. Это было использовано для экстракционного отделения Ga от Al, Zn, Cd, Pb, Bi, As, Fe, Cu, In и Ge¹⁰¹.

С красителями Ga взаимодействует с образованием соединений RGaCl_4 , хорошо экстрагирующихся толуолом и хлороформом¹⁰². Для фотометрического определения Ga предложен бис-(*p*-метилбензиламинофенил)-антанилкарбинол. Ga извлекается из 6 N HCl на 90%. Чувствительность 0,2 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Ga.

Метод применяли для определения Ga в бокситах, глиноземах и в медно-цинковых рудах.

Индий в сернокислых растворах (~0,5 N) в присутствии SCN^- образует с антипирином, пирамидоном и диантипирилметаном малорастворимые соединения $[\text{In}_2(\text{R})_3](\text{SCN})_6$ ¹⁰³. Соединение с антипирином имеет состав $[\text{In}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3](\text{SCN})_3$. Наименее растворимо соединение с диантипирилметаном. Показана возможность гравиметрического определения In в виде $[\text{In}_2(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4)_3](\text{SCN})_6$.

Для определения микрограммовых количеств (0,5—1,0 $\mu\text{г}/\text{мл}$) In разработан нефелометрический метод.

Трехвалентный таллий в кислой среде в присутствии ионов Cl^- , Br^- , I^- образует с антипирином и его производными малорастворимые соединения $(\text{RH})[\text{TlX}_4]$. Соединение TlBr_4^- с антипирином имеет состав $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{H})[\text{TlBr}_4] \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$.

Соединение с диантипирилметаном, $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})[\text{TlBr}_4]$, было использовано для гравиметрического определения Tl^{III} в присутствии Cu, Zn, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , а также Fe, Bi (после переведения их в комплексоны) и Sb (предварительно переводилась в виннокислый комплекс)¹⁰⁴. Метод был применен для определения Tl^{III} в сплавах с Sb, As или P¹⁰⁵.

Определение Tl^{III} в виде $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})[\text{TlBr}_4]$ можно закончить титриметрическим путем¹⁰⁵.

Диантипирилпропилметан рекомендован для осаждения Tl^{III} из со-

лянокислых (1—6 *N*) растворов¹⁰⁶. Осадок имеет строго определенный состав, отвечающий формуле $(C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot H)[TiCl_4]$, мало растворим ($5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и пригоден для гравиметрического определения Ti^{III} . Метод был применен для определения Ti^{III} в кадмии.

Тетраиодоталлаты диантипирил- и диантипирилпропилметана хорошо экстрагируются бензолом с образованием окрашенных в желтый цвет ($\lambda = 400$ —405 $m\mu$, $\epsilon = 12\,000$) экстрактов¹⁰⁷. Экстракционно-фотометрическое определение Ti^{III} возможно в присутствии Fe , Bi , Cu , Zn , Cd , Pb , Ga , In . Минимально определяемое количество 0,3 $\mu g/ml$ Ti .

Предложен также экстракционно-фотометрический метод определения Ti^{III} при помощи тетраметилдиаминодифенилантипирилкарбинала¹⁰⁸. В основу метода положена реакция образования хорошо экстрагирующегося смесью 2:3 бензола и CCl_4 соединения $TiCl_4^-$ с красителем.

В слабокислых растворах Ti^{III} окисляет пирамидон с образованием сине-фиолетового соединения. Через 30 мин. окраска раствора (рН 3,5—4,5) переходит в красную ($\lambda = 510 m\mu$), которая сохраняется в течение 50—100 мин. Камэмото¹⁰⁹ использовал это обстоятельство для фотометрического определения Ti^{III} . Метод позволяет определять 0,5—4,5 mg Ti в 50 ml раствора.

Лантаниды образуют с антипирином и пирамидоном соединения типа аминатов^{5, 10, 11}. Соединения различаются по растворимости и скорости образования. Марш^{110, 111} использовал это обстоятельство для разделения лантанидов методом дробной кристаллизации и показал, что в виде соединений $[M(C_{11}H_{12}ON_2)_6]I_3$ хорошо разделяются Lu и Ti , Lu и Er , Lu и Yb , Y и Ho , хуже Ho , Dy и Tb и совсем не наблюдалось разделение в случае Pr и Nd .

V. ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (Ti , Si , Ge , Sn , Pb)

Титан в солянокислых (0,5—6 *N*) или сернокислых растворах образует с диантипирилметаном соединение желтого цвета ($\lambda = 385 m\mu$, $\epsilon = 15\,000$). Молярное отношение Ti и диантипирилметана в комплексе равно 1:3¹¹². По своему характеру соединение относится к типу аминатов*. Так, в 0,01—2 *N* по HCl растворах существует комплекс $[Ti(C_{23}H_{24}O_2N_4)_3]^{4+}$ ¹¹⁴.

Растворы подчиняются закону Бера при содержании 1—3 $\mu g/ml$ Ti . Возможно фотометрическое определение Ti в присутствии Fe^{II} , Al , Cd , Hg , Zn , щелочных и щелочно-земельных металлов; определению не мешают также фториды и фосфаты¹¹⁵. Метод в 20 раз чувствительнее перекисного и выгодно отличается от хромотропового тем, что не требует строгого соблюдения условий проведения реакции (рН и т. д.). Применялся для определения малых содержаний Ti (0,0001—0,00005%) в алюминии и магнии¹¹⁶, а также для определения Ti в присутствии V в жаропрочных сплавах на никелевой и железной основе¹¹⁷.

В присутствии роданидов Ti дает с диантипирилметаном комплекс, хорошо экстрагирующийся из солянокислых растворов хлороформом. На этой основе был разработан метод отделения Ti от Al и Fe с последующим определением в виде TiO_2 ¹¹⁸.

* Из хлороформных растворов были выделены и проанализированы соединения типа солей аммония: $(C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H)_2[TiCl_6]$; $(RH)_2[Ti(SCN)_6]$. Из водно-спиртовых растворов выделены $(RH)[TiO(SCN)_5]$. (R =диантипирилпропил-, диантипирилизо-бутил- и диантипирилфенилметан¹¹³).

Состав комплекса, образующегося при избытке SCN^- , соответствует формуле $[\text{Ti}(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4)(\text{SCN})_4]$ ^{114, 119}. Хлороформные экстракты ($\lambda=420 \text{ мкм}, \epsilon=60\,000$) пригодны для фотометрического определения 2—20 $\mu\text{г}$ Ti в 25 мл экстракта¹²⁰.

С диантамирил-*o*-оксифенилметаном Ti^{III} и Ti^{IV} дают в солянокислых или сернокислых растворах хорошо растворимые внутрикомплексные соединения. Соединение Ti^{III} окрашено в интенсивно желтый цвет. Растворы пригодны для качественного и количественного определения Ti¹²¹. Минимально обнаруживаемое количество 0,35 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Ti. Фотометрическим методом можно определять 2—30 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Ti.

Соли диантамирил-*o*-оксифенилметанового комплекса Ti^{IV} с NO_3^- , ClO_3^- , SCN^- , ClO_4^- малорастворимы и выделяются в виде характерных кристаллических осадков, пригодных для качественного обнаружения Ti^{122—124}.

Следует отметить также применение антипирина для осаждения танинового комплекса Ti. Антипиринтаниновым методом определялись небольшие количества (0,1—0,01 г) Ti в присутствии Fe, Al и Cr¹²⁵. Реакция была предложена для обнаружения Ti калельным методом¹²⁶.

Кремний в форме кремниймolibденовой и кремнийвольфрамовой кислот осаждается антипирином и пирамидоном из кислых растворов в виде малорастворимых соединений: $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3)_3\text{H}_8\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{127, 128}, $4\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$; $3\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ ¹²⁹. Был разработан гравиметрический метод определения Si в форме пирамидон-кремниймolibдата¹²⁸. Остальные соединения применялись для амперометрического^{129—132} и титриметрического¹³³ определения антипирина и пирамидона. Разработанные при этом методы, вероятно, с неменьшим успехом можно применить и для определения Si или W.

Германий осаждается из кислых растворов в виде малорастворимого антипирин- или пирамидонгерманомолибдата¹³⁴. Отмечена возможность гравиметрического определения Ge в виде соединения с антипирином. Пирамидонгерманомолибдат можно использовать для разработки ванадатометрического метода определения Ge путем оттитровывания избытка пирамидона после отделения осадка. Ванадатометрический метод определения пирамидона позволяет определять 0,004—0,02 г пирамидона с погрешностью $\pm 3\%$ ¹³⁵.

Олово и свинец дают с антипирином и его производными малорастворимые соединения^{36, 37, 52, 56, 57, 62, 136—140}. Соединение Sn с антипирином, образующееся в присутствии KI, применяли для обнаружения Sn после отделения сгс от мешающих элементов в виде сульфида¹⁴¹.

VI. ЭЛЕМЕНТЫ В ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(P, V, As, Sb, Bi)

Фосфор. Из кислых растворов фосфорномолибденовая или фосфорновольфрамовая кислоты осаждаются антипирином и пирамидоном. Соединения использовались для фотометрического^{142—144} и амперометрического^{130, 131} определения антипирина и пирамидона, а также для обнаружения фосфорной кислоты¹⁴⁵.

Гусев¹⁴⁶ предложил нефелометрический метод определения фосфатов, основанный на образовании устойчивой муты при добавлении к азотнокислому (~2 N) раствору фосфатов молибдата аммония и антипирина. Метод позволяет определять 0,05 $\mu\text{г}/\text{мл}$ P с погрешностью $\pm 10\%$.

Ванадий определяли при помощи диантамирилфенилметана путем осаждения и взвешивания в форме $(\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4)_2\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$ (или в виде V_2O_5 после прокаливания осадка)¹⁴⁷.

Соколова¹⁴⁸ предложила фотометрический метод определения V с помощью пирамидона. Метод основан на образовании синей окраски раствора при взаимодействии пирамидона с V и фосфорновольфрамовой кислотой в растворе Na_2CO_3 . Обнаруживаемый минимум 0,3 $\mu\text{g}/\text{мл}$ V. Закон Бера соблюдается в пределах 0,6—30 $\mu\text{g}/\text{мл}$.

Пятивалентный мышьяк образует в азотнокислых растворах с антипирином в присутствии молибдата аммония устойчивую муть, пригодную для нефелометрического определения As¹⁴⁹. Метод позволяет определять 0,1—2 $\mu\text{g}/\text{мл}$ As с погрешностью $\pm 10\%$.

Трехвалентная сурьма дает с антипирином в кислой среде в присутствии KI желтый осадок^{141, 150—153}. Чувствительность 25 $\mu\text{g}/\text{мл}$ Sb, предельное разбавление 1:20 000 (по Кореиману 1:40 000^{36, 37}). В разбавленных растворах (0,2 N по HCl) образуется устойчивая муть, пригодная, как показал Гусев¹⁵⁴, для нефелометрического определения 2,5 $\mu\text{g}/\text{мл}$ Sb в присутствии 75 $\mu\text{g}/\text{мл}$ Sn^{2+} . Погрешность определения не превышает $\pm 5\text{--}6\%$.

Комплекс Sb с антипирином хорошо экстрагируется хлороформом. По окраске экстрактов ($\lambda=345 \text{ m}\mu$) можно фотометрически определить 1—100 μg Sb¹⁵⁵.

Диантипирилметан количественно осаждает Sb даже при небольшой концентрации KI в растворе (0,1 моль/л); из очень разбавленных растворов сурьма количественно соосаждается с малорастворимым иодидом диантипирилметана. Это было использовано для выделения и последующего полярографического определения микрограммовых количества (5·10⁻⁹ г/л) Sb¹⁵⁶.

Трехвалентный висмут в кислых растворах в присутствии Cl^- , Br^- , I^- и SCN^- образует с антипирином и его производными малорастворимые в воде соединения $(\text{RH})[\text{BiX}_4]$. Реакции характеризуются высокой чувствительностью. Так, при осаждении BiI_4^- антипирином можно обнаруживать Bi при разбавлении 1:2 000 000, при осаждении пирамидоном — 1:48 000^{36, 37, 157, 158}.

Реакция образования тетраиодовисмутата пирамидона положена в основу нефелометрического¹⁵⁹, амперометрического¹⁶⁰ и гетерометрического (по Бобтельскому и Коэну)^{161, 162} методов определения Bi, а также титриметрического определения пирамидона¹⁶³.

Нефелометрический метод, основанный на образовании в разбавленных азотнокислых растворах устойчивой муты, позволяет определять 0,5 $\mu\text{g}/\text{мл}$ Bi в присутствии 0,1 $\mu\text{g}/\text{мл}$ Sb, 0,015 $\mu\text{g}/\text{мл}$ Pb, 10 $\mu\text{g}/\text{мл}$ Sn с погрешностью $\pm 3\text{--}7\%$.

Амперометрическое определение проводят путем титрования сернокислых (2,5 M по H_2SO_4) растворов соли Bi иодидом калия в присутствии пирамидона по катодному току Bi на капельном ртутном электроде.

При гетерометрическом титровании азотнокислых (~0,5 N) растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ раствором пирамидона (в присутствии KI) или раствором KI (в присутствии пирамидона) можно определять ~1 μg Bi.

Титриметрическое определение пирамидона при помощи иодовисмутата калия заключается в осаждении пирамидона титрованным раствором KBiI_4 и последующем оттитровании избытка Bi комплексоном III до исчезновения желтой окраски раствора иодовисмутата калия. Реакцию образования малорастворимого соединения с диантипирилметаном ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}$) BiI_4 использовали Живописцев и Паркачева¹⁶⁴ для разработки титриметрического метода определения Bi. Метод позволяет определять 80—50 μg Bi с погрешностью 2—3%.

Предложен гравиметрический метод определения Bi при помощи

диантипирилметана путем осаждения и взвешивания в форме $(C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H)BiCl$ ¹⁶⁵. Осаждение ведут из солянокислых (0,5—2,0 N) растворов; погрешность определения 2—3%.

Соединения Bi с антипирином и диантипирилметаном хорошо экстрагируются некоторыми органическими растворителями с образованием окрашенных экстрактов, пригодных для фотометрического определения Bi.

Судо^{94, 155} разработал экстракционно-фотометрический метод определения Bi при помощи антипирина в присутствии SCN^- или I^- . В первом случае Bi экстрагируется из слабокислого раствора (рН1,8—2,3) смесью 1:4 амилового спирта с этилацетатом. Оптическая плотность экстрактов измеряется при 325 мк. Метод позволяет определять 1—100 мкг Bi в 5 мл раствора.

Во втором случае (в присутствии KI) экстрагирование производится хлороформом. Измеряя оптическую плотность экстрактов при 500 мк, можно определять 1—50 мкг Bi в 5 мл раствора.

В присутствии диантипирилметана ионы BiI_4^- хорошо экстрагируются хлороформом в широком интервале кислотности (до 3 N по HCl или H_2SO_4) исходного раствора¹⁶⁶. По окраске экстрактов можно определять 20—30 мкг висмута в 25 мл.

VII. ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (Te, W, U)

Для определения Cr и Mo антипирин и его производные пока не применялись. Получены соединения Cr^{III} с антипирином^{6, 7} и Cr^{VI} (в виде $Cr_2O_7^{2-}$) с диантипирилфенилметаном¹⁶⁷. Раствор бихромата калия окрашивается при добавлении раствора пирамидона в темно-зеленый, а затем в винно-красный цвет^{168, 169}.

Четырехвалентный теллур образует в кислых растворах с производными антипирина — диантипирилметаном, диантипирилпропилметаном, диантипирилфенилметаном — соединения типа $(RH)_2TeCl_6$ и $(RH)_2TeBr_6$, хорошо экстрагирующиеся дихлорэтаном с образованием окрашенных экстрактов¹⁷⁰.

На основе этого разработан экстракционно-фотометрический метод определения теллура. Метод позволяет определять 10—100 мкг/мл Te.

Se^{IV} , в отличие от Te^{IV} , не экстрагируется из солянокислых растворов дихлорэтаном в присутствии диантипирилпропилметана. Это использовалось для экстракционного разделения Se и Te. При однократной экстракции удается практически полностью разделить 0,05—2 мкг Se и Te¹⁷¹.

Вольфрам образует в кислых растворах малорастворимые соединения с антипирином^{172—176}, пирамидоном^{177—180}, диантипирилфенилметаном¹⁸¹, диантипирил-*o*-оксифенилметанол¹⁸² и некоторыми другими производными антипирина. Перечисленные реагенты использовались для гравиметрического определения W. Во всех случаях определение заканчивается прокаливанием осадков и взвешиванием образующейся WO_3 . Предложенные методы по точности не уступают классическому цинхониновому методу, а по быстроте выполнения и доступности реактивов превосходят его.

Уран в виде уранилнитрата взаимодействует в солянокислой среде в присутствии SCN^- с антипирином и некоторыми его производными, образуя малорастворимые соединения непостоянного состава¹⁸³. При малых содержаниях U соединение с диантипирил-*p*-диметилфенилметаном дает устойчивую муть, пригодную для нефелометрического определения.

ления U. Метод позволяет определять 0,5—5 μg UO_2^{2+} в присутствии 2,5 mg La^{3+} .

В присутствии бромидов уранилнитрат взаимодействует с диантипирил-*m*-метокси-*p*-оксифенилметаном с образованием окрашенного в желтый цвет соединения. Максимальное развитие окраски наблюдается при pH 2—3. Экстракционно-фотометрическим методом можно определять 5—60 $\mu\text{g}/\text{мл}$ UO_2^{2+} , в присутствии значительных количеств Th^{4+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} . Погрешность определения составляет $\pm 3,5\%$. Метод применяли для определения урана в некоторых минералах (самарсит, эшинит, урановая чернь и др.).

VIII. ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (Mn, Re, F, Cl, Br, I)

Марганец. Получены соединения типа аминатов Mn^{II} с антипирином⁶. Для определения Mn они не применялись.

Рений. Отмечено, что Re в форме перрената и хлорорената образует малорастворимые соединения с антипирином¹⁸⁴.

Фтор. Челеховский и Голер¹⁸⁵ разработали фотометрический метод определения фторидов, основанный на обесцвечивании красного раствора комплекса Fe^{III} с антипирином в присутствии фторидов. Метод позволяет определять 35—300 μg F в 25 мл раствора. Погрешность определения 3,1—4,6%.

Хлор, бром и иод окисляют пирамидон с образованием сине-фиолетового окрашивания¹⁸⁶. Реакция с I рекомендована для обнаружения пирамидона¹⁸⁶.

В присутствии ионов I^- , а также Br^- , SCN^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, происходит разрушение медно-пирамидонового комплекса с образованием соли Cu с соответствующим анионом; раствор окрашивается в фиолетовый цвет продуктом окисления пирамидона⁴³. Реакция рекомендована для обнаружения иодидов. Чувствительность 3,2 $\mu\text{g}/\text{мл}$ I^- (пределное разбавление 1 : 12 500).

Антипирин использовался также при иодатометрическом определении иодидов для связывания выделившегося иода¹⁸⁷.

IX. ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (Fe, Co, Ni, Pd, Os, Ir, Pt)

Трехвалентное железо в солянокислых, сернокислых, уксуснокислых, а также нейтральных растворах образует с антипирином хорошо растворимое в воде соединение красного цвета. Это заметил уже Кнорр²³, впервые получивший антипирин. Реакция достаточно чувствительна (пределное разбавление по Кнорру 1 : 100 000) и пригодна для качественного и количественного определения Fe и антипирина^{24, 26, 28, 30—33, 188, 189}. Образующийся комплекс относится к соединениям типа аминатов. Получено в кристаллическом состоянии соединение $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3\text{FeCl}_3$ ¹⁹⁰. При добавлении к раствору, содержащему Fe^{3+} и антипирин, раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ тотчас выделяется темно-красный осадок $[\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Аналогичные соединения получены и с другими комплексными анионами: $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{2-}$ ^{191, 192}. Это свидетельствует о том, что в растворе Fe^{III} с антипирином образуется комплексный катион $[\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3]^{3+}$.

Другие авторы¹⁸⁹ отмечают образование катиона $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3]^{6+}$. Получены в кристаллическом состоянии соединения, подтверждающие возможность образования такого катиона: $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]_3 \cdot [\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3]$ ¹⁹¹, $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3 \cdot 2\text{FeCl}_3$ ^{32, 33, 193, 194}.

В присутствии SCN^- выделяется малорастворимое соединение красного цвета $[Fe(C_{11}H_{12}ON_2)_3](SCN)_3$ ^{191, 194, 195}.

Судо¹⁹⁶ установил, что комплекс Fe^{III} с антипирином хорошо экстрагируется из слабокислых (рН 2,5) растворов в присутствии SCN^- некоторыми органическими растворителями. Лучшим из них является смесь 4:1 этилацетата с изобутиловым спиртом. Окрашенные в красный цвет экстракты пригодны для фотометрического определения Fe.

Метод был применен для определения малых количеств (до 0,0002%) Fe в металлических алюминии, магнии, цинке и свинце. Погрешность определения <5%¹⁹⁷.

Дик¹⁹⁸ нашел, что из уксуснокислых растворов в присутствии избытка роданид-ионов Fe^{III} количественно осаждается в виде $[Fe(C_{11}H_{12}ON_2)_3](SCN)_3$. Чувствительность реакции 0,2 μg Fe.

С $K_4[Fe(CN)_6]$ антипирин образует в кислой среде малорастворимое соединение $(C_{11}H_{12}ON_2 \cdot H_2[Fe(CN)_6])$ ^{190, 199, 200}. Феррицианиды таких соединений не дают. Это обстоятельство использовали для идентификации $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в присутствии $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ²⁰¹.

Реакцию $K_4[Fe(CN)_6]$ с антипирином использовал Гусев⁵¹ для титриметрического определения антипирина путем оттитровывания избытка $K_4[Fe(CN)_6]$, после отделения осадка, раствором $KMnO_4$.

Диантипирилметан, так же как и антипирин, взаимодействует с Fe^{III} в солянокислых растворах с образованием окрашенного в красный цвет комплекса. Количество молекул диантипирилметана, входящее в состав образующегося соединения, зависит от кислотности среды²⁰². Так, при рН 1—2 образуется комплекс $Fe(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2^{3+}$. В 1 N по HCl растворах доминирует катион $Fe(C_{23}H_{24}O_2N_4)^{3+}$. Растворы комплекса ($\lambda = 440$ — 460 $m\mu$), образующегося при рН 2,2—2,5, пригодны для фотометрического определения Fe²⁰³. Чувствительность реакции 0,08 $\mu g/ml$ Fe.

Живописцев и Челнокова²⁰⁴ нашли, что из солянокислых (5—7 N по HCl) растворов Fe^{III} количественно экстрагируется хлороформом в присутствии диантипирилметана. В этом случае, вероятно, образуется уже соединение Fe^{III} с диантипирилметаном типа солей аммония. Авторы²⁰⁴ разработали метод количественного отделения и последующего определения (по окраске экстрактов — в случае малых количеств, или в виде Fe_2O_3 после реэкстракции водой — для больших количеств) Fe от Ti, Cr, Ni, Al, Mn и Mg при помощи диантипирилметана и хлороформа.

В присутствии ионов SCN^- образуются окрашенные соединения $Fe(C_{23}H_{24}O_2N_4)_3(SCN)_3$ (рН 2, $\lambda = 455$ $m\mu$, $\epsilon = 10\,000$); $(C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H)_3[Fe(SCN)_6]$ (1 N HCl, $\lambda = 475$ $m\mu$, $\epsilon = 35\,000$), хорошо экстрагирующиеся хлороформом²⁰². На этом основан предложенный Живописцевым²⁰⁵ экстракционно-фотометрический метод определения Fe. Обнаруживаемый минимум 0,04—0,05 μg Fe. В присутствии Co определение Fe можно закончить, после реэкстракции ацетатным буферным раствором (рН 5,37), при помощи *o*-фенантролина²⁰⁶.

В виде диантипирилметан-роданидного комплекса Fe количественно соосаждается с роданистоводороднокислой солью диантипирилметана. Это использовали для очистки солей Ni, Mn, Al, Cr от Fe⁵⁶. Так, после осаждения в никеле содержится <0,0002% Fe.

Диантипирилфенилметан, в отличие от антипирина, осаждает из солянокислого раствора ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и не дает осадка с $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Осадок имеет строго определенный состав, отвечающий формуле $(C_{29}H_{28}O_2N_4 \cdot H)_3[Fe(CN)_6]$, и пригоден для гравиметрического определения феррицианидов в присутствии ферроцианидов, а также ферроцианидов после окисления до $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ¹⁶⁷.

Тетраметилдиаминодифенилантинирилметан образует с Fe^{III} в кислой среде в присутствии SCN^- малорастворимое соединение⁶². Реакция очень чувствительна (0,02—0,03 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Fe).

Фурилдиантинирилметан дает в кислой среде с $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ малорастворимый в воде, но хорошо растворяющийся в ацетоне осадок красного цвета. Ацетоновые растворы пригодны для фотометрического определения 0,3—1 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Fe²⁰⁷.

Следует отметить также возможность определения Fe с применением пирамидона. В основу предложенных методов положена реакция окисления пирамидона Fe^{III} с образованием интенсивной сине-фиолетовой окраски. Обнаружаемый минимум 0,1 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Fe^{188, 208}. В интервале кислотности 0,1—0,2 N HCl окраска раствора мало зависит от кислотности и возможно фотометрическое определение 0,5—3,0 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Fe²⁰⁹.

Реакция использовалась также для идентификации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в присутствии $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ^{210, 211} и определения пирамидона^{30—33, 47, 212}.

Двухвалентный кобальт в кислых растворах в присутствии SCN^- образует с антипирином* и его производными малорастворимые в воде, но хорошо растворимые в некоторых органических растворителях соединения $(\text{RH})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, окрашенные в голубой цвет. Соединение с антипирином имеет состав $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)^{215}$.

Реакция образования тетрагиданокобальтиата антипирина рекомендована как чувствительная и селективная для обнаружения Co^{38, 48, 215, 216}.

Тетрагиданокобальтиат антипирина хорошо экстрагируется из слабокислых растворов (рН 1,8—2,2) смесью 5:1 этилацетата и бензола²¹⁷. По окраске экстрактов ($\lambda=630 \text{ м}\mu$, $\epsilon=3156$) можно фотометрически определять 1—100 $\mu\text{г}$ Co в 5 мл.

Реакция образования тетрагиданокобальтиата пирамидона характеризуется высокой чувствительностью (обнаруживаемый минимум 1 $\mu\text{г}$ Co) и использовалась для обнаружения Co в никеле^{218, 219}, а также для идентификации пирамидона⁵⁵. Живописцев²²⁰ предложил проводить реакцию в присутствии ионов Zn^{2+} , который дает с пирамидоном соединение $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3 \cdot \text{H})_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$, изоморфное соединению $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3 \cdot \text{H})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. В этом случае соединение Co не образует пересыщенных растворов (что имеет место при малых содержаниях Co^{2+}), и чувствительность обнаружения повышается: белый осадок Zn окрашивается в голубой цвет уже в присутствии 0,4 $\mu\text{г}$ Co^{2+} .

Соединение Co с диантинирилметаном $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ рекомендовано Живописцевым для обнаружения⁷⁴ и количественного определения²²¹ Co. Капельным методом можно обнаружить 0,06 $\mu\text{г}$ Co в присутствии Cr, Ni, Fe^{II}, Mn, Al, Zn, щелочных и щелочно-земельных металлов. Комплекс хорошо экстрагируется хлороформом с образованием голубого экстракта. По окраске экстрактов возможно фотометрическое определение Co в присутствии указанных выше элементов. Погрешность определения 1 $\mu\text{г}$ при содержании $\text{Co} < 10 \mu\text{г}/\text{мл}$ и 2 $\mu\text{г}$ при содержании Co 10—50 $\mu\text{г}/\text{мл}$. Метод применяли для определения небольших количеств (0,1—1,25%) Co в стальях, содержащих до 20%²²².

В присутствии Fe или Cd, также хорошо экстрагирующихся в виде соединений с диантинирилметаном, определение Co можно закончить, после реэкстракции ацетатным буферным раствором, при помощи нит-

* Описан капельный метод обнаружения Co^{2+} при помощи антипирина, основанный на образовании сине-зеленой или бледно-зеленой (в зависимости от содержания Co) окраски, развивающейся при высушивании полоски фильтровальной бумаги, смоченной раствором Co^{2+} , а затем 20—30%-ным раствором антипирина^{213, 214}.

розо-R-соли. Таким методом определяли 0,0007% Со в чистом никеле²⁰⁶. Сравнительное изучение диантамирилметанового метода определения Со и метода с нитрозо-R-солью провел Икрамов²²³.

Диантамирилметан использовался также для обнаружения SCN⁻ (обнаруживаемый минимум 0,13 мг/мл)²²⁴.

Столь же чувствительными реагентами на Со в присутствии SCN⁻ являются диантамирилметилметан, диантамирилпропилметан, диантамирил-*o*-оксифенилметан и диантамирил-*p*-оксифенилметан (чувствительность 7,5 мг Со в 2 мл); менее чувствительны диантамирил-*p*-толилметан (10 мг Со); диантамирил-*o*-нитрофенилметан (15,0 мг Со) и диантамирил-*p*-диметиламинофенилметан (20,0 мг Со)²²⁵. Все перечисленные реагенты, как и диантамирилметан, пригодны для фотометрического определения кобальта по голубой окраске бензольного экстракта. Оптимальная кислотность 0,02 N H₂SO₄. Погрешность определения 0,06—0,1 мг Со в 2—5 мл экстракта не превышает $\pm 10\%$. Метод применяли для определения Со в бронзе и чугуне.

Предложен титриметрический метод определения Со при помощи пирамидона, основанный на образовании при pH 5—6 малорастворимого в воде комплекса Co(C₁₃H₁₄ON₃)₂(SCN)₂²²⁶.

Двухвалентный никель осаждается из уксуснокислых растворов в присутствии пирамидона и NH₄SCN в виде [Ni(C₁₃H₁₇ON₃)₂](SCN)₂. Осадок практически нерастворим в растворе, содержащем избыток²²⁷ реагентов, и пригоден для гравиметрического определения Ni, а также пирамидона^{228, 229}. Чувствительность 10 мг/мл Ni.

Двухвалентный палладий образует в кислых растворах с антипирином и диантамирилметаном комплексы, хорошо экстрагирующиеся хлороформом с образованием окрашенных экстрактов. Судо⁹⁴ разработал на основе этого фотометрический метод определения Pd при помощи антипирина. Оптимальная кислотность раствора 0,3—1,5 N по HCl, H₂SO₄ или 0,3—1,0 N по HNO₃. Метод позволяет определять 1—20 мг Pd в 5 мл экстракта.

Креймер с сотрудниками²³⁰ предложили вместо антипирина антипирилметан. Оптическая плотность экстрактов изменялась при 450 м μ . Чувствительность 0,43 мг/мл Pd. Метод применяли для определения 0,01—0,05% Pd в продуктах никелевого производства, содержащих до 40% Ni, 20% Cu и 5% Fe.

Палладий хорошо экстрагируется из солянокислых (0,5—5 N HCl) растворов дихлорэтаном в присутствии диантамирилпропилметана (при 6-кратном избытке реагента процент экстракции Pd > 99%). Это использовали для отделения Rh от следовых количеств Pd^{231, 232}.

Получены также соединения Pd с антипирином и пиридиноном: (C₁₁H₁₂ON₂ · H)₂[Pd(CN)₄]; (C₁₃H₁₇ON₃ · H₂)₂[Pd(SCN)₄]; (C₁₁H₁₂ON₂ · H)₂[PdCl₄] · 2H₂O^{233—235}. Однако практического применения эти соединения не нашли.

Осмий в форме OsCl₆²⁻ и OsBr₆²⁻ образует в кислых растворах с антипирином, диантамирилметаном, диантамирилпропилметаном и диантамирилфенилметаном соединения (RH)₂OsCl₆ и (RH)₂OsBr₆²³⁶. Предложен гравиметрический метод определения осмия путем осаждения и взвешивания в форме (C₂₃H₂₄O₂N₄ · H)₂OsBr₆ и (C₂₆H₃₀O₂N₄ · H)₂OsCl₆²³⁷. Метод позволяет определять 5—13 мг Os с погрешностью $\pm 3\%$.

Os^{IV} хорошо экстрагируется дихлорэтаном с образованием окрашенных экстрактов из солянокислых и бромистоводороднокислых растворов (0,5—5 N) в присутствии диантамирилметана, диантамирилпропилметана и диантамирилфенилметана. На основе этого разработан экст-

ракционно-фотометрический метод определения Os при помощи диантипирилпропилметана^{238, 239}.

Os^{IV} экстрагируется из солянокислых (0,5—5 N) растворов 0,1%-ным раствором реагента в дихлорэтане. Оптическая плотность экстрактов ($\lambda=346 \text{ } m\mu, \epsilon=10\ 500$; $\lambda=378 \text{ } m\mu, \epsilon=8000$) измеряется относительно раствора реагента, насыщенного 1 N HCl. Метод позволяет определять 2—20 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Os в присутствии 40 мг Ru с погрешностью $\pm 10\%$.

Иридий в виде IrCl₆³⁻ и IrBr₆³⁻ дает в кислых растворах с антипирином, диантипирилметаном, диантипирилпропилметаном и диантипирилфенилметаном соединения (RH)₂IrCl₆ и (RH)₂IrBr₆²⁴⁰.

Соединение иридия с диантипирилпропилметаном плохо растворимо в воде (растворимость в 0,5 N HCl составляет $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и использовалось для гравиметрического определения иридия путем осаждения и взвешивания в форме (C₂₆H₃₀O₂N₄ · H)₂IrCl₆. Погрешность определения 5—13 мг Ir составляет $\pm 3\%$.

Комплекс Ir^{IV} с диантипирилпропилметаном хорошо экстрагируется дихлорэтаном с образованием окрашенного экстракта (процент экстракции при 10-кратном избытке реагента составляет 98,5%). На основе этого разработан экстракционно-фотометрический метод определения 4—40 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Ir при помощи диантипирилпропилметана.

Разработан экстракционный метод отделения Rh от следовых количеств Ir при помощи диантипирилпропилметана^{231, 232}.

Четырехвалентная платина хорошо экстрагируется дихлорэтаном из солянокислых (0,5—6 N) растворов в присутствии диантипирилпропилметана (процент экстракции при 6-кратном избытке реагента составляет $>99\%$)^{231, 232}. Это использовалось для экстракционного отделения следовых количеств Pt от Rh.

Получены также соединения Pt с антипирином, пирамидоном и диантипирилметаном (C₁₁H₁₂ON₂ · H)₂[PtCl₆]¹⁹⁹; (C₁₁H₁₂ON₂ · H)₂[PtCl₄]; (C₁₁H₁₂ON₂ · H)₂[Pt(CN)₄]^{234, 235}; (C₁₃H₁₇ON₃ · H)₂[PtCl₆]²³⁹; (C₂₃H₂₄O₂N₄)H₂[PtCl₆]⁴⁶, однако аналитического применения эти соединения еще не нашли.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Kolb, Ztschr. anorg. Chem., **60**, 123 (1908).
2. А. Kolb, Там же, **83**, 144 (1913).
3. P. Pfeiffer, F. Wittka, Ber., **48**, 1308 (1915).
4. P. Pfeiffer, F. Wittka, Ber., **48**, 1289 (1915).
5. E. Wilke-Dorfurt, O. Schliephake, Ztschr. anorg. Chem., **170**, 129 (1928).
6. E. Wilke-Dorfurt, O. Schliephake, Там же, **183**, 301 (1929).
7. O. Wilke-Dorfurt, H. G. Mureck, Там же, **184**, 121 (1929).
8. H. P. Kaufmann, Archiv Pharmazie, **278**, 449 (1940).
9. P. Souchay, Bull. Soc. chim. France [5], **7**, 809 (1940).
10. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, ДАН, **51**, 287 (1946).
11. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, **44**.
12. В. И. Кумов, ЖОХ, **19**, 1236 (1949).
13. В. И. Кумов, ЖОХ, **21**, 1965 (1951).
14. В. П. Живописцев, Кандидатская диссертация, Пермский Гос. ун-т, Пермь, 1951.
15. Т. Е. Гуляева, ЖОХ, **20**, 1412 (1950).
16. N. K. Dutt, H. G. Mukherjee, J. Indian Chem. Soc., **30**, 272 (1953).
17. N. K. Dutt, N. Goswami, Там же, **30**, 275 (1953).
18. С. Е. Буркат, ЖОХ, **26**, 1379 (1956).
19. А. К. Бабко, М. М. Тананайко, Укр. хим. журн., **24**, 499 (1958).
20. В. Н. Толмачев, Л. Н. Серпухов, В. П. Самойлов, Уч. зап. ХГУ, **76**, Труды хим. ф-та научн.-исслед. ин-та химии ХГУ, **15**, 73 (1956).
21. В. Н. Толмачев, Л. Н. Серпухов, В. П. Самойлов, Ж. неорг. химии, **2**, 2078 (1957).
22. E. J. Welcher, Organic Analytical Reagents, N. Y., 1947, стр. 109.
23. L. Knorr, Ber., **17**, 1032 (1884).

24. F. Hofmeister, W. Lenz, *Ztschr. anal. Chem.*, **24**, 468 (1885).
25. M. C. Schuyten, *Chem.-Ztg.*, **20**, 722 (1896).
26. P. Hoffmann, *C.*, **1900**, I, 519.
27. C. Reichardt, *Chem.-Ztg.*, **28**, 339 (1904).
28. O. Tummann, *Apoth.-Ztg.*, **32**, 441 (1917), цит. по С., **1917**, II, 499.
29. A. Mooghofer, *C.*, **1918**, I, 1196.
30. М. М. Кацнельсон, Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов, М., Гостехиздат, 1923, стр. 249.
31. Б. А. Бродский, Я. М. Перельман, Анализ готовых лекарственных форм, М.—Л., Медгиз, 1938, стр. 177.
32. Берль-Лунгэ, Химико-технические методы исследования, т. 3, вып. 2, Л.—М., 1941, стр. 386.
33. П. Л. Сенов, Курс фармацевтической химии, М., Медгиз, 1954.
34. Ф. М. Шемякин, А. Н. Карпов, А. Н. Брусянцов, Аналитическая химия, I, М., Медгиз, 1957, стр. 324.
35. P. Souchay, *Bull. Soc. chim. France* [5], **7**, 797 (1940).
36. И. М. Коренман, Фарм. журнал (укр.), **1934**, № 3, 98.
37. И. М. Коренман, *Ztschr. anal. Chem.*, **99**, 402 (1934).
38. A. Okas, J. Celechovsky, *Chem. listy*, **43**, 7 (1949).
39. J. M. Kolthoff, H. Hamer, *Pharm. Weekblad*, **61**, 1222 (1924); цит. по С., **1925**, I, 262.
40. A. Eschaich, *J. Pharm. chim.* [7], **20**, 49 (1949); цит. по С., **1919**, IV, 973.
41. L. Rosenthaler, *Mikrochemie*, **2**, 121 (1924); цит. по С., **1924**, II, 2539.
42. R. H. Muller, A. T. Burtseil, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **28**, 209 (1940); цит. по С. А., **34**, 7776 (1940).
43. А. П. Красиков, Изв. высших учебных заведений, Химия и хим. технологии, **1958**, № 1, 59.
44. M. C. Schuyten, *Bull. roy. Belgique*, [3], **37**, 140 (1898); цит. по С., **1899**, II, 37.
45. R. Coguoin, *C. r. Soc. biol.*, **93**, 584 (1925); цит. по С., **1925**, II, 2178.
46. A. Schuftan, *Ber.*, **28**, 1180 (1895).
47. J. Mellan, *Organic Reagents in Inorganic Analysis*, Philadelphia, 1941, стр. 300.
48. C. Gutzeit, *Helv. Chim. Acta*, **12**, 829 (1929).
49. C. Gutzeit, Там же, **12**, 713 (1929).
50. A. Martini, *Publ. inst. investigaciones microquim. Univ. nacl. litoral (Rosario, Argentina)*, **4**, 97 (1940); цит. по С. А., **36**, 1257 (1942).
51. С. И. Гусев, Ж. аналит. химии, **1**, 114 (1946).
52. З. А. Битовт, Там же, **4**, 173 (1949).
53. В. П. Живописцев, Ученые записки Пермского ун-та, **6**, вып. 3, 22 (1951).
54. Ю. Ю. Кайлес, Аптечное дело, **8**, № 3, 25 (1959).
55. С. Е. Буркат, Там же, **5**, № 3, 26 (1956).
56. В. П. Живописцев, Ж. прикл. химии, **26**, 335 (1953).
57. Л. М. Шварц, А. И. Гранфельд, Зав. лаб., **25**, 946 (1959).
58. С. И. Гусев, З. А. Битовт, Гигиена и санитария, **1953**, № 11, 48.
59. С. И. Гусев, З. А. Битовт, Вопросы питания, **12**, № 2, 83 (1953).
60. С. И. Гусев, З. А. Битовт, Л. К. Хорьков, Биохимия, **18**, 348 (1953).
61. С. И. Гусев, З. А. Битовт, Ж. аналит. химии, **13**, 323 (1958).
62. В. П. Живописцев, Ученые зап. Пермск. ун-та, **13**, вып. 3, 43 (1959).
63. В. П. Живописцев, Там же, **8**, вып. 8, 43 (1954).
64. В. П. Живописцев, Изв. высших учебн. заведений. Химия и хим. технологии, **1958**, № 1, 65.
65. З. А. Абрамова, В. П. Живописцев, Ученые зап. Пермского ун-та, **9**, вып. 4, 167 (1954).
66. В. П. Живописцев, Г. В. Фоминых, Там же, **19**, 93 (1961).
67. В. П. Живописцев, Труды комиссии по аналит. химии, **11**, 52 (1960).
68. В. П. Живописцев, Изв. Естеств.-научн. ин-та при Пермском ун-те, **12**, вып. 3, 401 (1949).
69. P. Dugueneois, *Anal. chim. acta*, **1**, 50 (1947).
70. С. И. Гусев, Ж. аналит. химии, **4**, 175 (1949).
71. И. М. Коренман, А. А. Туманов, Труды по химии и хим. технологии, **1958**, вып. 1, 125.
72. И. М. Коренман, А. А. Туманов, З. И. Глазунова, З. В. Крайнова, М. Н. Барышникова, Ж. неорг. химии, **1**, 863 (1956).
73. В. И. Кумов, Ж. аналит. химии, **9**, 229 (1954).
74. В. П. Живописцев, ДАН, **73**, 1193 (1950).
75. В. П. Живописцев, Зав. лаб., **16**, 1186 (1950).
76. L. Sluzewska, *Roczn. Państw. zakl. hig.*, **1953**, № 3, 246. Цит. по РЖХим., **1955**, 5789.
77. L. Sluzewska, H. Mazur, *Roczn. Państw. zakl. hig.*, **5**, № 2, 171 (1954); цит. по РЖХим., **1955**, 3932.

78. В. П. Живописцев, Ученые зап. Пермского ун-та, **8**, вып. 1 (1953).
79. А. А. Попель, Ученые зап. Казанского ун-та, **115**, кн. 3, 69 (1955).
80. С. Е. Креймер, Н. В. Тужилина, В. А. Головина, Р. А. Тябина, Зав. лаб., **24**, 262 (1958).
81. В. И. Кумов, Ж. аналит. химии, **7**, 301 (1952).
82. В. П. Живописцев, М. Н. Челюкова, Ученые зап. Пермского ун-та, **19**, вып. 1, 87 (1961).
83. J. Dick, J. Ristic, Studii si cercetari stiint. Acad. RPR, Baza Timisoara, ser. 1, **4**, № 1—2, 55 (1957).
84. А. К. Жданов, В. А. Хадеев, Е. К. Макрицкая, Зав. лаб., **22**, 1286 (1956).
85. M. C. Schuylten, Maandbl. naturw., **19**, 93 (1895); цит. по С., 1895, II, 34.
86. M. C. Schuylten, Bull. roy. Belgique [3], **33**, 821 (1897); цит. по С., 1897, II, 615.
87. M. A. Moulin, Bull. Soc. chim. France [3], **29**, 201 (1903).
88. P. N. Raikow, Chr. Kulumow, Oster. Chem. Ztg., [2], **8**, 445 (1905); цит. по С., 1905, II, 1595.
89. Ch. Astre, G. Bécamel, Bull. Soc. chim. France [3], **33**, 1084 (1905).
90. A. W. Hanson, Assoc. J. Official Agricult. Chemists, **7**, 29 (1923); цит. по С., 1924, II, 2415.
91. J. Golse, Bull. soc. pharm. Bordeaux, **66**, 206 (1928); цит. по С., 1929, I, 2087.
92. M. Ribere, J. pharm. chim., [8], **12**, 444 (1930); цит. по С. А., **25**, 1183 (1931).
93. С. И. Гусев, Ж. аналит. химии, **5**, 375 (1950).
94. E. Sudo, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **77**, 1446 (1956).
95. И. М. Коренман, А. А. Туманов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), **1959**, вып. 2, 406.
96. И. М. Коренман, А. А. Туманов, Ж. аналит. химии, **11**, 430 (1956).
97. E. Sudo, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **74**, 918 (1953).
98. В. П. Живописцев, Ученые зап. Пермского ун-та, **9**, 163 (1955).
99. В. А. Зайцев, Аптечное дело, **6**, № 3, 59 (1957).
100. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Ж. аналит. химии, **15**, 698 (1960).
101. А. И. Бусев, Л. М. Скребкова, Там же, **17**, 56 (1962).
102. А. И. Бусев, Л. М. Скребкова, В. П. Живописцев, Там же, **17**, 685 (1962).
103. И. М. Коренман, А. А. Туманов, В. Я. Янаева, Труды по химии и хим. технол. (Горький), **1960**, вып. 1, 86.
104. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Ж. аналит. химии, **14**, 28 (1959).
105. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Изв. высших учебн. заведений. Химия и хим. технол., **1960**, № 1, 69.
106. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Ж. аналит. химии, **15**, 291 (1960).
107. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Там же, **14**, 550 (1959).
108. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Научн. докл. высшей школы. Химия и хим. технол., **1959**, № 1, 105.
109. J. Kamemoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **78**, 604 (1957).
110. J. K. Marsh, J. Chem. Soc., **1950**, 577.
111. J. K. Marsh, J. Chem. Soc., **1951**, 1337.
112. А. А. Минин, С. А. Ерофеева, Ученые зап. Пермского ун-та, **19**, 97 (1961).
113. А. А. Минин, Там же, **15**, 96 (1958).
114. А. К. Бабко, М. М. Тананайко, Ж. неорг. химии, **7**, 562 (1962).
115. А. А. Минин, Ученые зап. Пермского ун-та, **9**, 177 (1955).
116. В. А. Зинченко, С. И. Рудина, Зав. лаб., **27**, 956 (1961).
117. Л. Я. Поляк, Ж. аналит. химии, **17**, 206 (1962).
118. В. П. Живописцев, А. А. Минин, Зав. лаб., **26**, 1346 (1960).
119. А. К. Бабко, М. М. Тананайко, Ж. неорг. химии, **7**, 571 (1962).
120. М. М. Тананайко, С. Л. Небылицкая, Зав. лаб., **28**, 263 (1962).
121. С. И. Гусев, Р. Г. Бейлес, Труды комиссии по аналит. химии, **5** (8), 68 (1954).
122. Р. Г. Бейлес, Ученые записки Горно-Алтайского пед. ин-та, 1956, вып. 1, 137.
123. Р. Г. Бейлес, ЖОХ, **28**, 1581 (1958).
124. Р. Г. Бейлес, Зав. лаб., **22**, 1296 (1956).
125. L. Moser, K. Neumaier, K. Winter, Monatsh., **55**, 85 (1930).
126. М. В. Гапченко, О. Г. Шейнцис, ЖОХ, **7**, 1427 (1937).
127. M. Jayallier, Bull. Sci. pharmacol., **19**, 70 (1912); цит. по С., 1912, II, 36.
128. E. J. King, J. L. Watson, Mikrochem., **20**, 49 (1936).
129. M. Souckova, J. Zuka, Ceskosl. farmac., **4**, № 4, 181 (1955); цит. по РЖХим., **1956**, 1196.
130. J. Zuka, Pharmazie, **10**, 170 (1955).
131. M. Souckova, J. Zuka, Ceskosl. farmac., **4**, 227 (1955); цит. по РЖХим., **1956**, 1197.
132. T. Ogawa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **77**, 540 (1956).
133. Н. С. Горяннова, Т. И. Гуревич, Фармация и фармакология, **1937**, № 3, 13.
134. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, Вестник МГУ, химия, **1957**, № 2, 183.
135. В. М. Черкасов, В. А. Петрова, Ж. аналит. химии, **5**, 305 (1950).

136. Ch. Astre, J. Vidal, Bull. Soc. chim. France, [4], **9**, 309 (1911).
137. И. М. Коренман, Микрокристаллоскопия, М., Госхимиздат, 1947.
138. L. V. Fungairino, Anales real. acad. farm. (Madrid), **16**, 209 (1950); цит. по С. А., **45**, 2814 (1951).
139. J. Dick, J. Flores, Comun. stiint. si tehn. I. P. T., **2**, 63 (1956); цит. по РЖХим., **1958**, 78740.
140. М. М. Тананайко, Укр. хим. журн., **26**, 373 (1960).
141. J. A. Gautier, J. Pharm. chim., [8], **23**, 283 (1936); цит. по С., **1936**, II, 1392.
142. H. Wachsmuth, J. Pharm. Belgique, **29**, 575, 593, 609, 627 (1937); цит. по С., **1937**, II, 3626.
143. J. Celechovsky, D. Slobodova, Ceskoslov. farmac., **8**, 380 (1959).
144. Т. Е. Гуляева, Ж. аналит. химии, **5**, 163 (1950).
145. G. Deniges, Bull. soc. pharm., **50**, 195 (1910); цит. по С. А., **4**, 3178 (1910).
146. С. И. Гусев, Труды комиссии по аналит. химии, **3** (6), 215 (1951).
147. С. И. Гусев, Р. Г. Бейлес, Е. В. Соколова, Ж. аналит. химии, **6**, 43 (1951).
148. Е. В. Соколова, Кандидатская диссертация, Каз. Гос. ун-т, Казань, 1952.
149. С. И. Гусев, З. А. Битовт, Сб. научных работ Пермского мед. ин-та, Пермь, 1955, стр. 3.
150. M. Caille, E. Viel, C. r., **176**, 1759 (1923).
151. P. Duquenois, C. r., **197**, 339 (1933); цит. по С. А., **27**, 5675 (1933).
152. G. Gutzeit, R. Weibel, Arch. sci. phys. nat., **16**, Compt. rend. Soc. phys. hist. nat. Genève, **51**, 33 (1934), цит. по С. А., **29**, 2471 (1935).
153. J. H. Yoe, L. A. Salver, Organic Analytical Reagents. N. Y., 1941.
154. С. И. Гусев, Труды Пермского мед. ин-та, 1960, вып. 31, 155.
155. E. Sudo, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **75**, 1291 (1954).
156. А. А. Попель, Л. М. Скребкова, Ученые зап. Казанского ун-та, **117**, кн. 2, 184 (1957).
157. А. И. Бусев, Аналитическая химия висмута, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 230—231.
158. J. V. Dubsky, J. Triilek. Chem. Obzor., **9**, 142 (1934); цит. по С. А., **28**, 7195 (1934).
159. С. И. Гусев, З. А. Битовт, Труды Пермского мед. ин-та, 1950, вып. 24—25, 3.
160. А. К. Жданов, В. А. Хадеев, В. Х. Халилова, Ж. аналит. химии, **12**, 695 (1957).
161. M. B. Bobtelsky, M. M. Cohen, Anal. chim. acta, **20**, 1 (1959).
162. M. Bobtelsky, M. M. Cohen, Там же, **22**, 270 (1960).
163. B. Buděinský, Collection of the Czechoslov. Chem. Commun., **21**, 146 (1956).
164. В. П. Живописцев, В. К. Паркачева, Ученые зап. Пермского ун-та, **19**, вып. 1, 83 (1961).
165. В. П. Живописцев, М. Н. Челнокова, Зав. лаб., **18**, 1428 (1952).
166. В. П. Живописцев, Изв. Естеств.-научн. ин-та при Пермском ун-те, **14**, № 477 (1960).
167. С. И. Гусев, Р. Г. Бейлес, Ж. аналит. химии, **7**, 219 (1952).
168. L. Ekkert, Pharm. Zentralhalle, **67**, 196 (1926); цит. по С., **1926**, I, 3261.
169. L. Ekkert, C., **1928**, I, 1563.
170. А. И. Бусев, Н. Л. Бабенко, Ж. аналит. химии, **18**, 972 (1963).
171. А. И. Бусев, Н. Л. Бабенко, Хоанг Минь Тьяу, Там же, **18**, 1094 (1963).
172. L. Moser, W. Blaustein, Monatsch., **52**, 351 (1929).
173. D. A. Lambie, Analyst, **70**, 124 (1945).
174. H. E. Petersen, W. L. Anderson, U. S. Bur. Mines, Rept. Investigations, № 3709, 15 (1943); цит. по С. А., **37**, 4650 (1943).
175. S. H. Wilson, M. Fieldes, Analyst, **69**, 12 (1944).
176. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, А. Д. Хлыстова, Зав. лаб., **28**, 1414 (1962).
177. С. И. Гусев, В. И. Кумов, Ж. аналит. химии, **3**, 373 (1948).
178. Р. Б. Голубцова, Там же, **6**, 357 (1951).
179. В. В. Стенин, Е. В. Силаева, Зав. лаб., **21**, 149 (1955).
180. И. В. Мизецкая, Химия редких элементов, вып. 2, Сборник статей. Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 124.
181. С. И. Гусев, В. И. Кумов, Р. Г. Бейлес, Труды Пермского мед. ин-та, вып. 26, 155 (1957).
182. А. С. Песис, Там же, вып. 31, 167 (1960).
183. А. А. Туманов, Г. И. Овчаренко, Труды по химии и хим. технологии, (Горький), **1960**, № 3, 589.
184. L. C. Hurd, Ind. a. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 11 (1936).
185. J. Celechovsky, J. Hole, Coll., **23**, 542 (1958).
186. A. Jolles, Ztschr. anal. Chem., **37**, 441 (1898).
187. E. Schulek, K. Burger, Pharm. Zentralhalle, **98**, 242 (1959).
188. H. W. Van Urk, Pharm. Weekblad, **63**, 1078 (1926); цит. по С., **1926**, II, 1996.
189. J. Celechovsky, V. Krejci, Ceskoslov. Farm., **6**, 98 (1957); цит. по РЖХим., **1957**, 71893.

190. M. C. Schuyten, C., **1901**, II, 1362.
191. J. V. Dubsky, E. Krametz, J. Triilek, Coll. of the Czechoslov. Chem. Com. muns. **8**, 141 (1936).
192. С. И. Гусев, Р. Г. Бейлес, ЖОХ, **21**, 1971 (1951).
193. F. Hasse, Pharm. Zentralhalle, **36**, 59 (1895); цит. по С., **1895**, I, 497.
194. F. Calzolari, Bull. chim. Farm., **50**, 763 (1911); цит. по С., **1912**, I, 262.
195. R. Weinland, O. Schmid, Arch. Pharm., **261**, 4 (1923); цит. по С., **1923**, III, 62.
196. E. Sudo, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **75**, 968 (1954).
197. E. Sudo, Там же, **77**, 1449 (1956).
198. J. Dick, Studii si cercetari stiint., Acad. RPR, Baza Timisoara, Ser., **1**, 4, № 1—2, 47 (1957).
199. L. Klogg, Lieb. Ann., **238**, 204 (1887).
200. W. M. Cumming, D. G. Brown, J. Soc. Chem. Ind., **44**, 110 (1925); цит. по С., **1925**, II, 1602.
201. N. E. Perez-Roura, Rev. Asoc. bioquim. argentina, **18**, № 91, 48 (1954); цит. по РЖХим., **1955**, 14259.
202. М. М. Тананайко, Укр. хим. журнал, **28**, 446 (1962).
203. Л. Я. Поляк, Зав. лаб., **27**, 388 (1961).
204. В. П. Живописцев, М. Н. Челнокова, Ученые записки Пермского ун-та, **13**, вып. 3, 39 (1959).
205. В. П. Живописцев, Зав. лаб., **20**, 418 (1954).
206. С. Е. Креймер, Л. П. Бутылкин, Там же, **25**, 662 (1959).
207. В. П. Живописцев, В. С. Минина, Уч. зап. Пермского ун-та, **8**, вып. 8, 37 (1954).
208. W. Filehne, Berl. Klin. Wochschr., **33**, 1061 (1896); цит. по С., **1897**, I, 302.
209. H. W. Van Urk, Pharm. Weekblad, **63**, 1121 (1926).
210. N. E. Perez Roura, Rev. Asoc. bioquim. argentina, **19**, № 95, 225 (1954); цит. по РЖХим., **1956**, 25975.
211. А. П. Крекшков, С. С. Вильборг, К. И. Филиппова, В. А. Дроздов, Ж. аналит. химии, **11**, 212 (1956).
212. W. Filehne, Z. Klin. Med., **32**, 568 (1897); цит. по С., **1897**, II, 528.
213. K. Woynoff, Chem.-Ztg., **55**, 914 (1931).
214. B. Tougarinhoff, Ann. Soc. sci. Bruxelles, Ser., **B 50**, 145 (1930); цит. по С., **1931**, I, 1321.
215. С. Е. Буркат, ЖОХ, **25**, 610 (1955).
216. W. Wawrzyczek, Roczniki Chem., **23**, 338 (1949).
217. E. Sudo, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **74**, 658 (1953).
218. A. Martini, Mikrochemie, **16**, 233 (1935); цит. по С., **1935**, I, 2855; Ztschr. Anal. Chem., **104**, 284 (1936).
219. P. Wenger, R. Duckert, Helv. Chim. Acta, **24**, 657 (1941).
220. В. П. Живописцев, ЖОХ, **21**, 481 (1951).
221. В. П. Живописцев, Зав. лаб., **18**, 649 (1952).
222. Н. А. Угольников, В. С. Кирса, Труды Томского ун-та, 5-я Научная конференция, секция химико-технол. **145**, 63 (1957).
223. Л. Т. Икрамов, Аптечное дело, **8**, № 1, 34 (1959).
224. Ф. Г. Жаровский, Укр. хим. журн., **22**, 232 (1956).
225. Е. В. Соколова, А. А. Песис, Н. И. Панова, Ж. аналит. химии, **12**, 489 (1957).
226. В. П. Живописцев, Ученые зап. Пермского ун-та, **6**, вып. 5, 17 (1951).
227. J. Dick, J. Ristic, Studii si cercetari stiint. Acad. RPR, Baza Timisoara, Ser. stiinte chim., **4**, № 3—4, 87 (1957).
228. J. Dick, Там же, **5**, № 1—2, 101 (1958); цит. по РЖХим., **1950**, 53894.
229. J. Dick, Rev. Chim. (RPR), **4**, № 1, 99 (1959).
230. С. Е. Креймер, Л. П. Бутылкин, А. В. Стогова, Ж. аналит. химии, **15**, 467 (1960).
231. А. И. Бусев, В. К. Акимов, Там же, **18**, 621 (1963).
232. В. К. Акимов, Тезисы докладов VI совещ. по анализу благородных металлов, **233**.
233. F. Weehuizen, Pharm. Weekblad, **43**, 1105 (1906); цит. по С., **1906**, II, 1628. Красноярск, 1963.
234. С. И. Гусев, Докторская диссертация, МГУ, Пермь, 1949.
235. З. А. Битовт, Труды Пермского мед. ин-та, вып. 24—25, 11 (1950).
236. А. И. Бусев, В. К. Акимов, Ж. неорг. химии, **7**, 2071 (1962).
237. А. И. Бусев, В. К. Акимов, Вестник МГУ, сер. химии, **1**, 43 (1963).
238. В. К. Акимов, Тезисы докладов конференции молодых ученых Химфака МГУ, Химич. фак., МГУ, 1962.
239. А. И. Бусев, В. К. Акимов, Ж. аналит. химии, **17**, 979 (1962).
240. А. И. Бусев, В. К. Акимов, Ж. неорг. химии, **8**, 314 (1963).