

УДК 541.49; 547.324.41

**ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ  
МЕТАЛЛОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ ТИПА  
2,2'-ДИПИРИДИЛА**

*A. T. Пилипенко и E. P. Фалендыш*

В настоящем обзоре дана краткая характеристика химико-аналитических свойств комплексов металлов с производными 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила, имеющих широкое применение в химической технологии, биохимии и, главным образом, в анализе. Детально рассмотрены возможности и ограничения методов анализа, основанных на различных свойствах указанных комплексов (светопоглощение, люминесценция, растворимость, окислительно-восстановительные свойства и др.).

Библиография — 249 наименований.

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2094
II. Спектрофотометрические методы . . . . .	2094
III. Гравиметрические и турбидиметрические методы . . . . .	2117
IV. Методы анализа, основанные на окислительно-восстановительных свойствах комплексов металлов с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилом . . . . .	2119
V. Значение производных 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила в анализе и прикладной химии . . . . .	2122

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Способность гетероциклических аминов-1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила образовывать комплексные соединения с различными металлами широко используется во многих областях химии и технологии. Применение этих комплексов в анализе обусловлено их специфическими химико-аналитическими свойствами.

Сильные лигандные поля и образование обратных π-связей с металлами способствуют высокой термической и термодинамической устойчивости комплексов железа, меди, никеля, кобальта и других металлов, а наличие системы сопряженных двойных связей в молекулах 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила обуславливает глубокую окраску комплексных соединений, что позволяет использовать их в фотометрическом анализе.

В настоящем обзоре рассмотрены основные химико-аналитические свойства комплексов металлов с 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридилом и их производными, которые широко применяются в анализе и некоторых других областях химии.

#### II. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

##### 1. Влияние заместителей на образование комплексов с 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридилом и их производными

Хорошо известная реакция образования *трист*-фенантролинатного комплекса железа давно используется для спектрофотометрического определения двухвалентного железа. Высокая стабильность этого комплекса

вызвана делокализацией заряда из  $t_{2g}$  орбитали железа на  $\pi$ -орбиталь лиганда<sup>1</sup>. Как известно, устойчивые комплексы  $\text{Fe}^{2+}$  образует с лигандами, имеющими поля достаточно сильные для того, чтобы способствовать спариванию электронов на  $3d$ -орбиталях. Такими лигандами и являются 1,10-фенантролин (Phen) и 2,2'-дипиридилил (Dipy), образующие низкоспиновые комплексы с  $\text{Fe}^{2+}$  в отличие от высокоспиновых этилендиаминовых комплексов<sup>2</sup>. Низшие вакантные уровни в  $[\text{Fe Phen}_3]^{2+}$  и  $[\text{Fe Dipy}_3]^{2+}$  являются разрыхляющими молекулярными орбиталями, расположеными между лигандами и  $e_g$ -орбиталями металла, что и объясняет возможность образования дативных  $\pi$ -связей. Кислородсодержащие лиганды (EDTA, лимонная, щавелевая, винная кислоты), образующие высокоспиновые комплексы с  $\text{Fe}^{2+}$ , связывают его менееочно и поэтому могут быть использованы для маскировки других элементов (Al, Pb, Bi, Ca и др.) при определении железа с 1,10-фенантролином<sup>3,4</sup>.

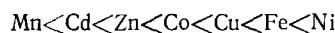
С другой стороны,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$  образуют более прочные комплексы с фенантролином, чем Al, Th, Pb, Bi, Ca, для которых более характерны связи с кислород- и серусодержащими лигандами. Последнее обстоятельство используется для маскировки указанных металлов при комплексонометрическом определении Al, Pb, Bi и других ионов<sup>5-7</sup>.

Комплексы металлов с фенантролином обычно более прочные и интенсивно окрашенные, чем комплексы с дипиридилилом. По-видимому, расширение сопряжения за счет включения еще одного ароматического кольца в случае фенантролина создает энергетически более выгодные орбитали для образования обратной  $\pi$ -связи.

Сравнение устойчивости комплексов двухвалентных металлов с фенантролином и его метильными производными показало, что метильные группы в положении 2 и 5 неодинаково влияют на свойства лигандов. Монокомплексы  $[\text{ML}]^{2+}$ , образованные фенантролином, дипиридилилом и 5-метилфенантролином (L), имеют один ряд устойчивости:



а *трист*-комплексы  $[\text{ML}_3]^{2+}$  — другой<sup>8,9</sup>:



Различное положение железа в этих рядах вызвано аномально высоким значением ступенчатой константы устойчивости  $K_3$ , значительно превышающей две предыдущие и соответствующую константу для Ni:

Ni	Fe
$\lg K_1$ 8,6	5,8
$\lg K_2$ 8,1	5,2
$\lg K_3$ 7,6	10,0

Резкое повышение устойчивости *трист*-фенантролината железа по сравнению с *бист*-комплексом обусловлено переходом от высокоспиновой конфигурации к низкоспиновой.

Такого эффекта не наблюдается для 2-метилфенантролинатов, где ряды устойчивости *бист*- и *трист*-комплексов совпадают, за исключением одновалентной меди, не образующей *трист*-комплекса:



Положение меди в этом ряду определяет аналитическое использование 2,9-производных фенантролина для ее определения. В некоторых слу-

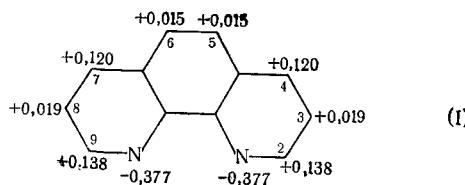
чаях при замещении атомов водорода в молекулах на метильные группы длины волн и молярные коэффициенты светопоглощения в максимумах полос для фенантролинатных комплексов железа и меди являются аддитивными функциями  $^{10-12}$  (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

**Светопоглощение комплексов железа (II) с метильными производными 1,10-фенантролина<sup>10,11,12</sup>**

Положение CH <sub>3</sub> -группы	$\lambda, \text{ нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Положение CH <sub>3</sub> -группы	$\lambda, \text{ нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
—	510	11,1	4,5	516	12,7
3	592	11,5	5,6	520	12,6
4	511	13,5	4,7	512	14,0
5	515	12,2	3,4,7	504	14,0
3,4	505	13,7	4,5,7	517	14,5
3,8	496	11,5	3,4,7,8	500	13,8
3,5	506	12,5	3,4,6,7	510	14,0

Интенсивность светопоглощения комплексов железа наибольшая в случае применения 4,7-замещенных фенантролина. Согласно диаграмме распределения электронной плотности<sup>13</sup> положения 4 и 7, 2 и 9 в молекуле фенантролина имеют высокий положительный заряд (I), вследствие чего замещение атома водорода в этих положениях различными донорными группами приводит к резкому изменению свойств комплексов металлов с этими лигандами:



Так, введение в эти положения фенильных групп, обладающих большей, чем CH<sub>3</sub>-группы, донорной способностью, приводит в случае 4,7-дифенилфенантролина (батофенантролина) к увеличению чувствительности реакции с Fe<sup>2+</sup> в 2 раза ( $\varepsilon = 2,22 \cdot 10^4$ ) по сравнению с фенантролином. Батофенантролин — один из наиболее чувствительных реагентов на двухвалентное железо<sup>14-16</sup> (табл. 2).

В 2,9-замещенных фенантролинах, вследствие близости заместителей к атомам азота, преимущественное влияние на комплексообразование оказывают стерические факторы. Так, 2,9-диметилфенантролин образует прочный *бис*-комплекс с Cu<sup>+</sup>, обладающий интенсивной желтой окраской ( $\varepsilon = 7,95 \cdot 10^3$ ), соответствующий *бис*-комплекс железа — слабоокрашенный и неустойчивый, а *трикс*-комплекс железа вообще не образуется. Это обстоятельство позволяет использовать 2,9-диметилфенантролин (неокупронин) как высокочувствительный реагент на Cu<sup>+</sup> в присутствии Fe<sup>II</sup><sup>17, 18</sup>, титана<sup>19</sup>, теллура<sup>20</sup>, плутония<sup>21</sup>.

Фенильные группы в 2,9-дифенилфенантролине препятствуют не только образованию *трикс*-комплексов железа, но и существенно затрудняют, по-видимому, образование тетраэдрического *бис*-комплекса меди<sup>13</sup>. Об

этом свидетельствует снижение молярного коэффициента поглощения почти вдвое ( $\epsilon = 3,62 \cdot 10^3$ ) по сравнению с неокупроином.

Подобные свойства при комплексообразовании проявляют производные Dip<sub>y</sub>. Положениям 2,9 у фенантролина соответствуют 3,3' (или 6,6')-положения в 2,2'-дипиридилине. Связывание дипиридила в комплексы с железом или медью приводит к стабилизации ядер в одной плоскости, и оптическая плотность таких соединений, вследствие резонансного сопряжения, мало уступает фенантролинатным комплексам<sup>22</sup>. Так, если 4,4'- и 5,5'-диметильные производные дипиридила образуют *трист*-комплексы с железом с такой же, как и у  $[FeDip_y]^{2+}$  интенсивностью поглощения<sup>22</sup> ( $\epsilon = 8,7 \cdot 10^3$ ), то интенсивность поглощения комплекса железа с 3,3'-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Dip<sub>y</sub> уменьшается в 5 раз — вследствие нарушения планарности структуры, ухудшающего условия сопряжения<sup>23</sup>. Как и в случае неокуприона, метильные группы не препятствуют образованию *бис*-комплекса Cu<sup>+</sup>, а, наоборот, увеличивают его стабильность, возможно, за счет повышения основности атомов азота<sup>22</sup>. По-видимому, по той же причине медь образует комплексы<sup>24–26</sup> с 3,3'-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Dip<sub>y</sub> и 4,4', 6,6'-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Dip<sub>y</sub>, а железо не дает комплексов с этими лигандами. Эти реактивы весьма избирательны для определения меди, но мало применяются ввиду трудностей их синтеза<sup>27</sup>.

Наличие в орто-положениях к атомам азота конденсированных ароматических ядер вызывает те же эффекты, что и метильные или фенильные группы, не давая преимуществ в аналитическом применении (табл. 2). Несколько большая избирательность (по меди) в случае 2-хинолил-2'-изохинолина сопровождается потерей чувствительности реагента ( $\epsilon = 2,55 \cdot 10^3$ ). Интересно, что введение в положение 3 хинолинового ядра 2-пиридил-2'-хинолина и 2,2'-дихинолила метильной группы уменьшает только чувствительность реагента, не отражаясь на стабильности и других свойствах комплекса<sup>27</sup>. В то же время комплекс меди с 3-фенил-2,2'-дихинолилом поглощает даже несколько сильнее, чем аналогичный комплекс с дихинолилом, что, по-видимому, свидетельствует о компенсации стерических затруднений за счет высокой донорной способности ароматического ядра<sup>13</sup>. В случае 4,4'-дифенил-2,2'-дихинолила донорные свойства фенильной группы оказываются еще сильнее ( $\epsilon = 9,02 \cdot 10^3$ ) по сравнению с  $\epsilon = 5,49 \cdot 10^3$  для комплекса с дихинолилом<sup>13, 26, 27</sup>. Очень избирательным реагентом на Cu<sup>+</sup> является купротест — производное батофенантролина, в котором в орто-положении к атомам азота находятся ароматические группы<sup>28</sup>. Определению Cu<sup>+</sup> не мешают все анионы (вплоть до 1M концентраций), за исключением CN<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, EDTA, S<sup>2-</sup>. При определении микрограммовых количеств меди не мешают в количестве 10 мкг все металлы. Одним из наиболее чувствительных и избирательных реагентов на Cu<sup>+</sup> является 2,9-диметил-4,7-дифенилфенантролин (батокуприон), в котором селективность неокуприона сочетается с чувствительностью батофенантролина<sup>29</sup> и который можно использовать для определения меди в железе. Уступая по чувствительности примерно в 2 раза дитизону, этот реагент имеет большое преимущество в селективности.

Влияние различных акцепторных заместителей на комплексообразующие свойства фенантролина и дипиридила исследовано очень мало. Известно, что карбоксильные группы в положениях 3,3'- и 5,5'-дипиридила делают его малореакционноспособным<sup>22</sup> по отношению к Fe<sup>2+</sup>. 2-Карбоксифенантролин образует ряд смешанных комплексов с Cu и Cd, а также *бис*-комpleксы с Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Cd, где он выступает как тридентатный электроотрицательный лиганд. Железо образует или шестикоординационный комплекс, интенсивность поглощения раствора которого в хлороформе невысока ( $\epsilon = 2,5 \cdot 10^3$ ), или двуядерный комплекс<sup>30, 31</sup>.

ТАБЛИЦА 2

## Применение производных 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила в спектрофотометрическом анализе

Реактив	Определяемый ион	$\lambda, \text{ нм}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	Оптимальное значение pH	Применение растворителей и экстрагентов	Посторонние ионы и возможности устранения их влияния	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
1,10-Фенантролин	Fe <sup>2+</sup>	510	11,1	2—9	Пропиленкарбонат	Мешают Cu <sup>+</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	47,67,242
	Cu <sup>+</sup>	435	11,4	—	—	—	242
	Ru <sup>2+</sup>	610 (флуоресц.)	7,03	6—8	—	В количестве 50 мкг не мешают платиновые металлы (Os в количестве 20 мкг)	83,248
	Ag <sup>2+</sup>	420	—	—	3N HCl	Мешают Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Мешают Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> 1 мг Fe и 5M количества	236
	Mo	508	6,29	—	—	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> не мешают, но устойчивость окраски всего полминуты	166,167
2,2'-Дипиридин	Ti <sup>3+</sup>	410	0,80	1,8—2,8	Ди-2-этилгексилфосфорная кислота	В присутствии H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ti <sup>IV</sup> не экстрагируется ди-2-этилгексилфосфорной кислотой	156,216
	Fe <sup>2+</sup>	552	8,7	3—9	—	—	242
	Cu <sup>+</sup>	435	4,55	—	Водно-спиртовая среда	—	242
	Ru <sup>2+</sup>	450 (флуоресц.)	14,5	—	—	—	10 85—87,248
	Ti <sup>3+</sup>	340	3,9	3,4	Ди-2-этилгексилфосфорная кислота	В условиях избытка реагента Ti <sup>IV</sup> не экстрагируется	156,216
3-Сульфофенантролин	Fe <sup>2+</sup>	512	12,24	3—11	—	HClO <sub>4</sub> не мешает	65
5-Сульфофенантролин	Fe <sup>2+</sup>	517	10,84	—	—	HClO <sub>4</sub> не мешает	65
4,7-Дифенилфенантролин (батофенантролин)	Fe <sup>2+</sup>	533	22,2	2—9	Водно-спиртовая среда или экст-	При pH $\leq 4$ не мешает Cu <sup>+</sup> ; железо можно определить в Mo, W, Sn, Nb	14—16, 69—71



ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Реактив	Определяемый ион	$\lambda, \text{ нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Оптимальное значение pH	Применение растворителей и экстрагентов	Посторонние ионы и возможности устранения их влияния	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
3,3'-Диметил-2,2'-дипиридилил	Cu <sup>+</sup>	455	6,57	7—8	Водная среда или экстракция изоамиловым спиртом	При определении Cu <sup>+</sup> в Ru, Te железо не мешает	22
4,4',6,6'-Тетраметил-2,2'-дипиридилил	Cu <sup>+</sup>	455 454	7,9 6,7	—	Изопентанол, CHCl <sub>3</sub> или изоамиловый спирт	Не мешают Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	25
4,4'-Дифенил-2,2'-дипиридилил	Fe <sup>2+</sup> Cu <sup>+</sup>	552 463	21,1 9,6	—	—	—	221
2-Пиридилил-2'-хинолин	Cu <sup>+</sup>	490	5,78	—	Изоамиловый и бензиловый спирты, этилацетат и CHCl <sub>3</sub>	Не мешают Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	11,13
2,2'-Дихинолил (купроин)	Cu <sup>+</sup>	540 546	5,49 6,4	>3	CHCl <sub>3</sub> Бутиловый спирт	Мешает Ti в концентрации 1 мг/мл; не мешают Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	11,13,27 26
3-Метил-2,2'-дихинолил	Cu <sup>+</sup>	525	4,42	3	CHCl <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> не мешают	11,13,27
4,4'-Дифенил-2,2'-дихинолил	Cu <sup>+</sup>	554	9,02	—	—	—	11,221
2,2',2"-Трипиридилил	Fe <sup>2+</sup>	552	12,0	3—10	В среде HClO <sub>4</sub> применяют нитробензол	Мешает Co <sup>2+</sup>	45,242
4,4"-Диэтил-4'-фенил-2,2',2"-трипиридилил	Fe <sup>2+</sup>	570	27,1	—	—	—	221
2-(2'-Пиридилил)бензимидазол	Fe <sup>2+</sup>	490	3,8	5,7	Изоамиловый спирт	Сильно мешают Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , тартраты	91
2-(2'-Пиридилил)имидазолин	Fe <sup>2+</sup>	560	7,8	9	Изоамиловый спирт	Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>+</sup> образуют желтоватые комплексы	91

4,4',4"-Трифенил-2,2'-2"-трипиридил (террозит) или 2,6-ди-(4-фенил-2-пиридинил)-4-фенилпиридин	Fe <sup>2+</sup>	583	30,2	3—8	Смесь спирта и CHCl <sub>3</sub>	—	102
2,4,6-Три-( $\alpha$ -пиридинил)-1,3,5-триазин	Fe <sup>2+</sup>	593	22,6	3—6	—	Можно определять железо в силикатах; мешают Cr <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	102,103
		595	24,1	3—7	Нитробензол или пропиленкарбонат		
2-Амино-4,6-ди-( $\alpha$ -пиридинил)-1,3,5-триазин	Fe <sup>2+</sup>	497	8,0	—	Нитробензол	—	104,105
3-(4'-Этил-2'-пиридинил)-1,3,5-триазин	Fe <sup>2+</sup>	605	24,37	—	Водно-спиртовая среда	—	104,105
3-(2'-Пиридинил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин	Cu <sup>+</sup>	488	7,99	2—7	Изоамиловый спирт	Железо определяют после меди, разрушая ее комплекс с помощью NaCN; мешают Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , CN <sup>-</sup> , в меньшей степени NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	109
	Fe <sup>2+</sup>	555	23,5	—	—		
3-(4'-Фенил-2'-пиридинил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин	Fe <sup>2+</sup>	561	28,7	4—7	Изоамиловый спирт или нитробензол	Мешают Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , CN <sup>-</sup>	102,108
1,10-Фенантролин и бромфеноловый синий	Fe <sup>2+</sup>	630	59,0	8,7—8,9	Смесь CHCl <sub>3</sub> и изоамилового спирта (4:1)	Для определения железа в гипофосфите особой чистоты его предварительно концентрируют в виде ферроиниода (pH 2—10)	117
1,10-Фенантролин и бенгальский розовый (тетранодотетрахлорофлуоресцеин)	Cu <sup>2+</sup>	570 (флуор.)	62,5	7—9	CHCl <sub>3</sub>	Мешают Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , CN <sup>-</sup> ; для улучшения селективности медь предварительно экстрагируют с неокуприоном	126,127
		570 (флуор.)			Этилацетат		
1,10-Фенантролин и бромпирогалловый красный	Cd <sup>2+</sup>	620	10,0	7,8—8,1	—	Мешают Fe <sup>3+</sup> , Al, Cr, Pb, Zn, Ni, Mo, Co	128
1,10-Фенантролин и бромпирогалловый красный	Ag <sup>+</sup>	635	51,0	7	—	Мешают ЕДТА, Fe <sup>2+</sup> , Au <sup>III</sup> , Nb <sup>V</sup> , Th <sup>IV</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>4+</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	129

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

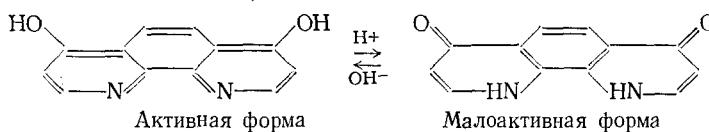
Реактивы	Определяемый ион	$\lambda, \text{ нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Оптимальное значение рН	Применение растворителей и экстрагентов	Посторонние ионы и возможности устранения их влияния	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
Комплекс серебра (I) с бром-пиrogалловым красным или бенгальским розовым	CN <sup>-</sup>	635 570	51,0 40,0	7 7	— —	Мешают Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SCN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	130
1,10-Фенантролин и сульфарсазен	Ag <sup>+</sup>	600 630		5—7,5 10,8	— —	С целью отделения от Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> серебро предварительно экстрагируют дитизоном	131
1,10-Фенантролин и галлион	Ag <sup>+</sup>	630	40,0	—	—	Пиридин и аммиак не образуют смешанного комплекса	132
1,10-Фенантролин и дитизон	Ni <sup>2+</sup>	520	49,1	6,0	CHCl <sub>3</sub>	—	118
1,10-Фенантролин и пирокатехин	Nb <sup>V</sup>	360	18,0	3,5—4,5	CHCl <sub>3</sub>	—	165
1,10-Фенантролин и роданид	Nb <sup>V</sup>	400	24,0	3—5 M HCl	Смесь CHCl <sub>3</sub> и трибутилfosфата (10:1)	—	165
Ферронн	CN <sup>-</sup>	597	—	9,2—9,7	CHCl <sub>3</sub>	Не мешают Cu <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SCN <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	79, 243
	SCN <sup>-</sup>	515	22,5	5—10	Нитробензол	Мешают Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	75, 244
	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	528	—	2—8	Нитробензол	5 мг Mo и W не мешают	241
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	516	—	3—4	Нитробензол	Не мешают Cr <sup>3+</sup> , Ni, Cu, Zn, Mo, Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; мешают Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	76
	HBF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	510	12,0	4—8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	73

	$\text{ClO}_4^-$	510	11,0	5 (буфер ацетат.)	Нитробензол или <i>n</i> -бутиронитрил	Метод может применяться для определения $\text{Fe}^{2+}$ в среде $\text{HClO}_4$	74,245,247
	$\text{HSal}^-$	516	—	5,5—9,5	Нитробензол	—	72
	$\text{PF}_6^-$	505	—	2,2—10,6	<i>n</i> -Бутиронитрил	—	246
	$\text{PtCl}_6^{2-}$	516	—	2—6	Нитробензол	—	73
	$\text{AsF}_6^-$	505	—	2,2—10,1	<i>n</i> -Бутиронитрил	Мешают многие анионы	237
	$[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$	—			Нитробензол	Мешают $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ti}^{IV}$ , $\text{Mo}$ , $\text{W}$	239
	$[\text{AuCl}_4]^-$	511	—		$\text{CHCl}_3$	Не мешают $\text{Co}$ , $\text{Cu}$ , $\text{Ni}$ , $\text{Fe}$ , $\text{Mn}$ , $\text{Pt}$ , $\text{Pd}$ , $\text{Ir}$ , $\text{Os}$ , $\text{Hg}$	177
	$\text{I}^-$	500 516	— —	4,5 —	Нитробензол	Сильно мешают $\text{ClO}_4^-$ , $\text{SCN}^-$ ; не мешают ионы $\text{Cl}^-$ даже в большом избытке	75
Батофенантролинат железа	$\text{HSal}^-$	536	—	2,5—4,5	Бутилацетат	—	73
Трис-2,2'-дипиридильный комплекс $\text{Fe}^{II}$	$\text{SCN}^-$	518	21,7	—	Метилизобутилкетон	Мешают $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_3^-$	75,243,244
	$\text{HgBr}_4^{2-}$ $(\text{HgI}_4^{2-})$	526	—	6,5	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Мешают $\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+}$ , которые маскируют нитрилотриуксусной кислотой	73
	Трихлоруксусная кислота	516	—	4	Нитробензол	Не мешают $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	240
	$\text{TlBr}_4^-$	524	—	4,5	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Мешают $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Au}^{III}$ , $\text{I}^-$ , ЭДТА; не мешают $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	238

5-Нитрофенантролин может применяться для определения железа при pH 0, при этом нитрогруппа не влияет на чувствительность реакции, которая, однако, зависит от природы кислоты. Условия определения железа наилучшие в  $\text{HNO}_3$ . Как известно, фенантролин ведет себя как одновалентная кислота  $\text{PhenH}^+$  с  $K_{\text{дис. } 25^\circ} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ . Благодаря высокой константе равновесия  $K_{\text{равн. } 25^\circ} = \frac{[\text{Fe}\text{Phen}_3^{2+}] [\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Phen H}^+]^3} = 2,5 \cdot 10^6$ , фенантролинатный комплекс количественно образуется при pH 3—9; при pH < 2 уже начинается обесцвечивание комплекса<sup>32, 33</sup>. По-видимому, нитрогруппа в нитроферроине, снижая основность азота в Phen, увеличивается прочность комплекса, что обеспечивает возможность определения железа в более кислых средах.

Нитронеокупроин также позволяет определять  $\text{Cu}^{2+}$  при более низком pH, чем неокупроин<sup>17</sup>.

Комплексообразующая способность 4,7-диоксифенантролина по отношению к  $\text{Fe}^{2+}$  в кислой и нейтральной среде очень низкая, но в сильнощелочных растворах он становится весьма чувствительным реагентом на железо ( $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ ) (вследствие предполагаемого равновесия<sup>22</sup> по аналогии с 4-оксихинолином<sup>34</sup>):



## 2. Кинетические особенности некоторых реакций с участием комплексов металлов с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилином

При аналитическом использовании различных производных фенантролина и при оценке устойчивости комплексов различных металлов необходимо учитывать pH среды не только в связи с кислотно-основными свойствами лигандов, но и в связи с реакциями гидролиза и акватации, оказывающими влияние на комплексообразование и устойчивость комплексов в растворах.

Кинетические исследования акватации и гидролиза различных замещенных ферроинов<sup>35—39</sup> показали, что наибольшую устойчивость к этим реакциям придают донорные заместители  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$  и  $-\text{NH}_2$  в положениях 4,7- и 5,6-; акцепторные группы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , наоборот, уменьшают электронную плотность у атомов железа в *трист-*комплексах, облегчают атаку центрального атома гидроксильными ионами при гидролизе и способствуют замещению лигандов на молекулы воды. Поэтому и акватация, и гидролиз быстрее всего идут в 5-нитро-, 5-хлор-, 5-метил-6-нитроферроинах и труднее всего в 4,7 и 5,6-диметилферроинах, а также в 5-аминогерроине. Ферроин имеет промежуточные кинетические характеристики между двумя этими типами производных. Исключением является только 4,7-диоксифенантролинатный комплекс железа, который легко поддается акватации в кислой среде и очень устойчив в щелочной.

В аналитической практике очень часто для улучшения растворимости реагентов и повышения прочности комплексов используют водно-органические растворы, а также различные маскирующие ионы. Поэтому целенаправленные кинетические исследования реакций акватации, диссоциации и др. с участием комплексных ионов дают весьма ценную информацию о влиянии ионной силы, поляризационных свойств среды и химической природы растворителя на состояние этих ионов в растворе.

Так, из полярографических исследований стало известно о специфическом влиянии метанола на устойчивость различных дипиридильных комплексов меди<sup>40</sup>. Установлено, что реакции комплексообразования между Рт<sup>II</sup> и фенантролином или дипиридилилом проходят значительно быстрее в присутствии спиртов<sup>41–43</sup>.

В связи с этим заслуживает внимания тот факт, что зависимость  $\lg K_b/K_c$ , где  $K_b$  и  $K_c$  — константы скоростей реакций акватации 5-нитроферроина в водном и водно-бутанольном растворах соответственно, от молярной доли спирта имеет экстремальный характер<sup>44</sup>. Это может быть вызвано изменениями в структуре раствора, поэтому применение органических добавок требует учета и структурных факторов.

Интересные данные, позволяющие судить об устойчивости комплексов, получены при изучении рацемизации *tris*-комплексов железа и никеля с фенантролином<sup>45</sup>. Если для  $[Ni Phen_3]^{2+}$  скорости рацемизации и диссоциации совпадают (а это согласуется с рядом известных фактов), то для ферроина скорость рацемизации намного больше скорости диссоциации, что может быть объяснено допущением о сложном механизме внутримолекулярной перегруппировки, имеющей место в растворе комплекса.

Реакционноспособность таких комплексов претерпевает большие изменения в присутствии электролитов<sup>46</sup>. Так, известно, что большие катионы стрихнина, хинина, бруцина ускоряют процессы диссоциации и рацемизации  $[Fe Phen_3]^{2+}$  и  $[Ni Phen_3]^{2+}$  (по-видимому, за счет понижения электронной плотности в связи центрального атома металла с атомом азота лиганда); напротив, при добавлении кислот скорость диссоциации уменьшается, причем для  $[Fe Phen_3]^{3+}$  в гораздо большей степени, чем для ферроина.

Кинетические различия в скоростях образования комплексов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> с фенантролином используются при их совместном определении<sup>47</sup>. При определении с фенантролином Fe<sup>3+</sup> обычно восстанавливают аскорбиновой кислотой, гидроксиламином или сульфитом натрия до двухвалентного состояния<sup>48</sup>. Таким образом определяют железо в ванадии (V<sup>IV</sup> в слабокислой среде дает с фенантролином бесцветный комплекс<sup>49</sup>).

Наиболее прочные комплексы трехвалентное железо дает с кислород-и серусодержащими лигандами, в которых оно находится в высокоспиновом состоянии вследствие энергетической выгодности  $d^5$ -конфигурации; поэтому синий *tris*-комплекс с фенантролином  $[Fe Phen_3]^{3+}$  менее устойчив, чем ферроин, и получается при окислении последнего<sup>13</sup>. При прямом взаимодействии Fe<sup>3+</sup> с раствором фенантролина, согласно многим исследованиям<sup>50–55</sup>, образуются полиядерные комплексы предполагаемого строения<sup>54</sup>:



Кроме железа, полиядерные комплексы с фенантролином образуют также медь<sup>56–60</sup>, хром<sup>61</sup>, родий<sup>62</sup>, молибден<sup>63</sup> и палладий<sup>64</sup>, однако их сложная структура, условия образования и химико-аналитические свойства изучены недостаточно.

### 3. Использование экстракции для повышения избирательности определения

Чувствительность многих фенантролиновых реагентов, особенно с фенильными заместителями, к металлам ограничивается плохой растворимостью самих реагентов в воде. Для повышения растворимости *tris*-фе-

нантролината железа в перхлоратных средах в положения 3 или 5 молекулы фенантролина вводят сульфогруппы. При этом спектральная характеристика комплекса почти не меняется<sup>65</sup>. Таким же образом повышают растворимость комплексов меди<sup>64</sup> с батокупроином.

Однако понижение растворимости реагентов и комплексов в воде, как правило, сопровождается улучшением их растворимости в органических растворителях. Применение экстракционных методов намного повышает избирательность и чувствительность реакций. Если для экстракции ферроина необходимо присутствие длинноцепочечных алкилсульфатов и сульфонатов<sup>67</sup> (типол), то батофенантролинат железа очень хорошо экстрагируется хлороформом и амиловым спиртом<sup>16</sup>, что позволяет определить 0,25 мкг Fe в присутствии  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Правда, спорным является вопрос о кинетической устойчивости комплекса железа (при содержании  $\text{Fe}^{II}$  25 мг и более) в хлороформе<sup>68</sup>.

Чаще применяется более полярный экстрагент — нитробензол<sup>69, 70</sup> или менее токсичный — пропиленкарбонат<sup>15</sup>. При экстракции комплекса железа изоамиловым спиртом определению не мешает присутствие кобальта, комплекс которого при рН 2—9 не экстрагируется<sup>11</sup>. Экстракционно-фотометрическим методом с использованием изоамилового спирта определяют железо в Sn, Mo, W, Nb и Ta высокой чистоты<sup>71</sup>. На способности ферроина и  $[\text{FeDipy}_3]^{2+}$  образовывать нерастворимые осадки со многими анионами основаны экстракционно-фотометрические методы определения анионов. Как правило, наиболее прочные и нерастворимые ассоциаты дают большие анионы как органические<sup>72, 73</sup> (салциловая, пикриновой кислот, пентахлорфенола), так и неорганические<sup>74—76</sup> ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{HgBr}_4^{2-}$  и др.) (табл. 2), что согласуется с невысокими значениями энергии гидратации больших ионов, рассчитанными по уравнению Борна.

Так, при экстракции нитробензолом ассоциатов ферроина с  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  найдено, что разница энергий сольватации ( $\Delta H$ ) в воде и растворителе наиболее отрицательна в случае  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , равна 0 для  $\text{Br}^-$  и больше 0 для  $\text{Cl}^-$ , что согласуется с их прочностью и экстрагируемостью<sup>75, 77</sup>.

Разработаны очень чувствительные методы определения железа, основанные на образовании ассоциатов ферроина с диоктилсульфоянтарной кислотой<sup>78</sup> и цианидами<sup>79</sup>. Последний метод позволяет определять железо в присутствии меди, так как бесцветный комплекс меди  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  устойчивее, чем соответствующий комплекс с фенантролином, а при экстракции хлороформом в узкой области рН 9,2—9,7 определению железа не мешают большинство анионов.

Подобно ферроину,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  образуют соединения<sup>80, 81</sup>  $M\text{Phen}_3\text{X}_2$ , где  $X = \text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , которые могут быть использованы для экстракционно-фотометрического определения указанных металлов, однако эти методы недостаточно специфичны. Некоторые из таких соединений пригодны для гравиметрического определения.

Описан быстрый метод определения никеля в присутствии железа и кобальта, основанный на образовании и экстракции дихлорэтаном комплекса  $\text{Ni}^{2+}$  с фенантролином и трихлоруксусной кислотой. В присутствии окислителя ( $\text{Ce}^{IV}$ ) железо и кобальт не экстрагируются<sup>82</sup>.

Как известно, электронный аналог железа  $\text{Ru}^{II}$  образует при нагревании с фенантролином желтый *трист*-комплекс, пригодный для его спектрофотометрического определения<sup>83</sup>, однако более чувствительным является экстракционно-фотометрический метод, основанный на экстракции батофенантролината рутения гексанолом ( $\epsilon = 2,7 \cdot 10^4$ ) и уступающий по чувствительности только 4-фенилтиокарбазидному методу<sup>84</sup>.

#### 4. Люминесцентные и катализитические свойства комплексов металлов с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилом

Поскольку большинство методов, включая катализитические, требуют предварительного отделения Ru от Os и других платиновых металлов, то известное преимущество перед ними имеют флуоресцентные методы, основанные на специфической флуоресценции дипиридильного<sup>85</sup>, 4,4'-диметилдипиридильного и 5,6-диметилфенантролинатного комплексов рутения<sup>86-88</sup>. Определению 0,02—0,07 мкг Ru не мешают в количестве до 50 мкг все платиновые металлы (Os в количестве 20 мкг). Свечение комплекса осмия в 60 раз слабее свечения комплекса рутения.

Обнаружена люминесценция *трист*-фенантролинатных комплексов Ir<sup>III</sup> в диметилформамидных растворах<sup>89</sup>.

Поскольку обычно переходные металлы тушат люминесценцию вследствие легкости *d-d*-переходов, Ru<sup>2+</sup> и Ir<sup>III</sup>, по-видимому, являются исключениями из-за достаточно большой энергетической разницы между заполненными и вакантными орбиталами в их *трист*-комплексах.

Очень важны для разработки методов анализа редкоземельных элементов флуоресцентные свойства смешанных фенантролинатных комплексов Sm, Eu, Tb, Dy и др.

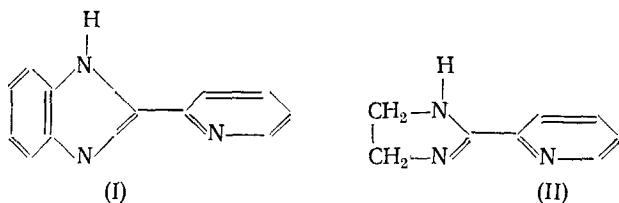
Многие комплексные соединения переходных металлов с фенантролином и дипиридилом проявляют катализитические свойства. Известно, что [Fe Dipy]<sup>3+</sup> катализирует цепную реакцию разложения перекиси водорода<sup>46</sup>, а дипиридильные комплексы Cu<sup>II</sup> активно влияют на широко применяемую в люминесцентном анализе систему люминол — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, причем катализическая активность увеличивается в ряду<sup>90</sup>:



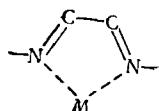
#### 5. Фотометрические реакции с участием лигандов, содержащих одну или несколько группировок $=\text{N}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{N}=$

В качестве реагентов, содержащих ферроиновую группировку

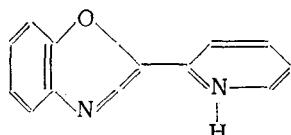
$=\text{N}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{N}=$  применены<sup>91</sup> 2-(2'-пиридилил)-бензимидазол (I) и 2-(2'-пиридилил)-имидалин (II):



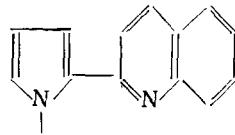
*Трист*-комплекс Fe<sup>2+</sup> с II поглощает значительно сильнее ( $\epsilon=7,8 \cdot 10^3$ ), чем с I ( $\epsilon=3,8 \cdot 10^3$ ), что, по-видимому, связано с неблагоприятным стерическим влиянием ароматического ядра в I, как и в случае реактивов типа 2,2'-дихинолила и 2-пиридилил-2'-хинолина<sup>11, 92</sup>. Не имея преимуществ перед другими реактивами, I и II нашли, однако, широкое применение в фармацевтической промышленности для получения различных N-производных по группе =NH, кислотные свойства которой сильно зависят от природы координированного металла (Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mn) в цикле



. Интересно, что  $\text{Fe}^{2+}$  не образует комплексов с 2-(2'-пиридинил) бензоксазолом (III) и 2-пирролил-2'-хинолином (IV) — возможно, из-за пониженной основности атома азота в пятичленном цикле<sup>93</sup>. Кроме того, образование комплекса с IV стерически затруднено, как и в случаях с Cu и Co.



(III)



(IV)

Дипиридил-N,N'-диоксид образует семичленные циклические комплексы, по характеру связи с металлом напоминающие комплексы пиридин-N-оксида<sup>94</sup>, однако для спектрофотометрии, из-за недостаточной интенсивности поглощения, мало пригодные.

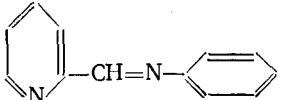
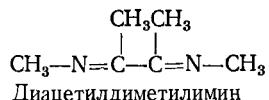
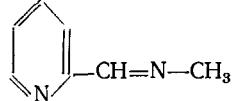
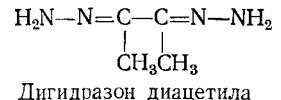
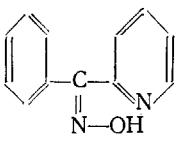
Сравнение структуры реагентов на железо и медь позволяет сделать заключение о двух специфических группировках<sup>13</sup>:  $-\text{N}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-$  для  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{N}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{R}$  для  $\text{Cu}^+$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$ .

В зависимости от природы групп, непосредственно примыкающих к атомам азота ферроиновой группировки, может меняться характер комплексообразования лиганда с  $\text{Fe}^{2+}$ . Это видно из спектральных характеристик комплексов железа с лигандами, где непосредственно у атомов азота находятся различные группы<sup>95, 96</sup> (табл. 3). Так, *трист*-комплекс железа с дигидразоном диацетила резко отличается по своим спектрам в видимой и ИК-области от остальных комплексов, что указывает, по-видимому, на изменение природы лиганда под влиянием комплексообразования. Что касается фенил-*α*-пиридиликетоксима, то как и для всей группы реагентов оксимного и диоксимного рядов, характер комплексообразования его с различными металлами определяется способностью водорода гидроксильной группы замещаться на металл<sup>97</sup>.

Положения 2,9 у фенантролина и 3,3' у дипиридила являются наиболее ответственными участками этих молекул за избирательность их действия по отношению к железу и меди. Если наличие карбоксигруппы в положении 2 фенантролина превращает лиганд в тридентатный, то 3,3'-производные Dip<sub>2</sub> и 2,9-производные Phen с заместителями  $\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$  вообще теряют способность к комплексообразованию с  $\text{Fe}^{II}$ . Последний факт объясняется стерическими препятствиями при координации железа, которые, однако, не проявляются при комплексообразовании с  $\text{Cu}^+$ ; это может быть связано и с размерами катионов. Как замещенные фенантролины, так и алифатические имины (например, № 2 в табл. 3) при замене метильной группы ( $\text{v}=\text{N}-\text{CH}_3$ ) на этильную теряют способность давать *трист*-комpleксы<sup>96</sup> с  $\text{Fe}^{2+}$ . С появлением и увеличением числа ароматических ядер при переходе от диацетилдиметилимина к фенантролину максимумы поглощения комплексов с  $\text{Fe}^{2+}$  сдвигаются в сторону коротких длин волн, удлинение же цепи сопряжения двойных связей в случае N-фенилимино-2-формилпиридинина вызывает батохромный сдвиг вследствие делокализации  $\pi$ -связей. Подобное батохромное смещение на-

ТАБЛИЦА 3

Спектральные характеристики комплексов  $\text{Fe}^{2+}$  с лигандами, содержащими ферроиновую группировку<sup>95,96</sup>

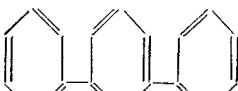
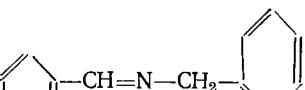
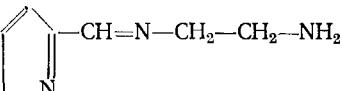
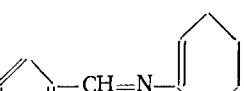
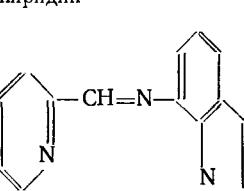
№ п/п	Лиганды	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
1	 N-Фенилимино-2-формилпиридин	578	—
2	 Диацетилдиметилимин	568	10,7
3	 N-Метилимино-2-формилпиридин	551	11,15
4	2,2'-Дипиридил	522	8,7
5	1,10-Фенантролин	510	11,5
6	 Дигидразон диацетила	444	7,0
7	 Фенил- $\alpha$ -пиридилкетоксим	560	15,6

блодается в ряду *bis*-комплексов шиффовых оснований, имеющих трипиридиновую группировку  $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ , с  $\text{Fe}^{2+}$  (табл. 4)<sup>98</sup>. Замена алифатических двойных связей (I, II, III) на простые (IV) или двойные в ароматическом цикле (V, VI) приводят к батохромному смещению в спектре комплексов  $\text{Fe}^{2+}$ , причем особенно сильному в последнем случае.

2,2',2"-Трипиридил, как и 2,2'-дипиридил, является плоским лигандром, что подтверждается как рентгеноструктурными исследованиями, так и отсутствием оптически активных *bis*-трипиридиновых комплексов, например, с  $\text{Ru}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ <sup>46</sup>. При образовании октаэдрических комплексов в молекуле трипиридила возникает некоторая напряженность вследствие неизбежной при этом деформации углов между пиридиновыми кольцами. Поскольку для тетрапиридила такая деформация должна быть еще больше, четырехкоординационной связи с ним достичь нельзя. Как реактив трипиридил не имеет преимуществ перед дипиридилом, однако в анализе широко используются его производные, а в биологии находят применение соединения, содержащие трипиридиновые и дипиридиновые

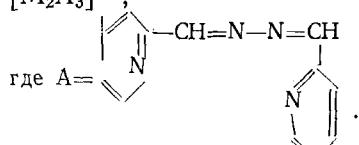
ТАБЛИЦА 4

Спектральная характеристика *бис*-комплексов Fe<sup>II</sup> с лигандами, имеющими трипиридильную ( $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-$ ) группировку<sup>98</sup>

№ п/п	Лиганды	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1	 2,2',2''-Трипиридил	552	
2	 бис-(N-Метилимино)-2,6-дiformил-пиридин	585	
3	 N-Пиколинимино-2-формилпиридин	568	1,1—1,2
4	 1'-N-(2'-Аминоэтил)имино-2-формил-пиридин	592	
5	 1-N-(2'-Аминофенил)имино-2-формил-пиридин	667	0,75
6	 N-(2'-Хинолил)имино-2-формилпиридин	659	0,65

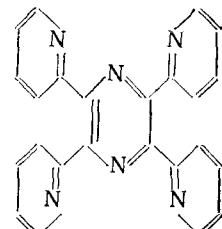
группировки. Комплексы их с металлами (Fe, Co, Ni, Ru, Os) интенсивно окрашены и обладают биологической активностью. Полидентатность лигандов создает известные трудности в изучении процессов комплексообразования<sup>99</sup>.

Так, тридентатный  $\alpha$ -пиридиальдазин образует сильноокрашенные октаэдрические комплексы с  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , однако известны и двуядерные соединения типа  $[\text{M}_2\text{A}_3]^{4+}$ ,



В этих комплексах лиганд А является *бис*-бидентатным.

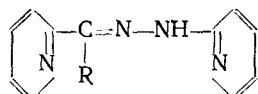
Получен также и комплекс железа с этим реагентом  $[\text{FeA}_3]^{2+}$ . Как и для Phen и Dipy, наличие в положении 2-пиридинового ядра каких-либо заместителей сильно сказывается на координирующих свойствах подобных лигандов.



Интересно, что 2,3,5,6-тетракис-( $\alpha$ -пиридили)пиразин

является тридентатным лигандом, как и трипиридил, так как одновременное участие в координации всех 6 атомов азота невозможно без нарушения планарности структуры. Кроме того, участие в координации одного N-атома пиразинового цикла вызывает резкое уменьшение донорных свойств другого; это находит подтверждение в том, что пиразин не образует *бис*-четвертичных аммониевых оснований. Однако для незамещенного пиразина известны соединения с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , в которых с металлом координированы оба атома азота пиразинового кольца<sup>100</sup>.

В тридентатных лигандах производных гидразина общей формулы:



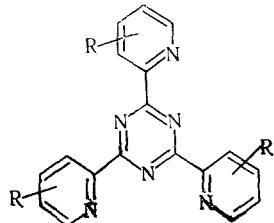
в зависимости от величины pH раствора могут входить в координацию либо три донорных атома азота (с образованием комплексных катионов  $[\text{MA}_2]^{2+}$ ), либо (в щелочной среде) все четыре N-атома с образованием нейтральных *бис*-комплексов<sup>101</sup>. Обратимость подобных превращений может быть использована для технологических способов очистки металлов, так как в щелочном растворе эти нейтральные комплексы хорошо экстрагируются.

Для трипиридила, кроме комплексов с  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , описаны комплексы с четырехвалентной платиной  $[\text{PtTripyCl}_3]\text{Cl}$ , а также пятоокординационные комплексы типа  $[\text{MTripyX}_2]$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}$ ), механизм образования которых недостаточно выяснен<sup>45</sup>.

Одним из наиболее чувствительных реактивов на  $\text{Fe}^{II}$  является 4,4',4''-трифенил-2,2',2''-трипиридил (террозит)<sup>102</sup> ( $\epsilon_{583}=3,02 \cdot 10^4$ ), однако низкая растворимость и экстрагируемость получаемых комплексов ограничивают его аналитическое применение. В поисках высокочувствительных реагентов, комплексы которых были бы способны хорошо экстрагиро-

ваться, изучались многочисленные производные гидразинов и триазинов, краткие сведения о которых приведены в табл. 2 и 3.

Для определения  $\text{Fe}^{II}$  наиболее чувствительными оказались 2,4,6-производные 1,3,5-триазина общей формулы:

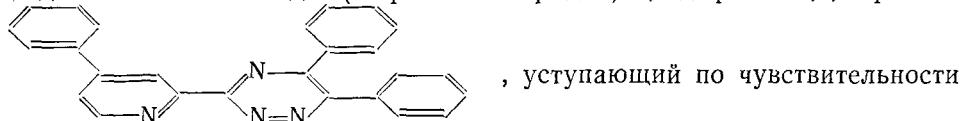


для комплексов которых при  $R=\text{e}=2,26 \cdot 10^4$ ;  $R=4\text{-Et } \varepsilon=2,44 \cdot 10^4$ , а при  $R=4\text{-Ph } \varepsilon=2,52 \cdot 10^4$ . Сравнительная доступность 2,4,6-три-( $\alpha$ -пиридинил) 1,3,5-триазина и обусловило его широкое применение для определения железа в различных объектах <sup>104</sup>.

При наличии в кольце триазина аминогрупп комплексообразующая способность лиганда сильно снижается, причем это снижение находится в аддитивной зависимости от числа таких групп. Если  $\varepsilon$  для комплекса железа с 2-амино-4,6-ди-( $\alpha$ -пиридинил)-1,3,5-триазином уменьшается больше, чем в 2 раза по сравнению с три-( $\alpha$ -пиридинил)-1,3,5-триазином ( $\varepsilon_{497}=8,0 \cdot 10^3$ ), то для 2,4-диамино-6-( $\alpha$ -пиридинил)-1,3,5-триазина  $\varepsilon_{455}=3,0 \cdot 10^2$ , а триаминопроизводное 1,3,5-триазина (меламин) вообще не образует комплекса с  $\text{Fe}^{II}$ . Введение этильных и фенильных заместителей в ядро пиридина, как и следовало ожидать, несколько увеличивает  $\varepsilon$  комплексов. Применение полярного экстрагента нитробензола также позволяет повысить интенсивность поглощения комплексов <sup>105</sup>. При этом значения  $\varepsilon$ , вычисленные на основании рефрактометрических данных, оказались несколько выше найденных, что, как показали авторы, связано с участием воды в процессах образования и экстракции комплекса.

Применение расчетных методов для выявления наиболее важных участков ассоциации в молекуле комплексообразователя, по-видимому, позволит целенаправленно вводить заместители для получения экстрагируемых комплексов с заданными свойствами <sup>106, 107</sup>.

Из других производных триазина наиболее эффективным оказался бидентатный лиганд-3-(4'-фенил-2'-пиридинил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин



реакции с  $\text{Fe}^{II}$  только террозиту ( $\varepsilon_{561}=2,87 \cdot 10^4$ ), но обладающий значительно лучшей растворимостью в органических растворителях <sup>102, 108</sup>.

Комpleксы N-гетероциклических амидразонов, содержащих ферроиновую группировку, как правило, малоустойчивы даже при больших избытках реагента. Однако в ряде случаев они могут быть использованы в качестве кислотно-основных индикаторов, благодаря наличию в молекуле атома водорода, способного в щелочной среде отщепляться <sup>101</sup>.

Разработан комбинированный метод совместного определения меди и железа с использованием 3-(2'-пиридинил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазина и способности Cu образовывать прочный комплекс с  $\text{CN}^-$ -ионами в присутствии этого реагента <sup>109</sup>. Концентрацию меди определяют по уменьшению

оптической плотности при длине волны поглощения ее комплекса с реагентом ( $\epsilon_{488}=7,9 \cdot 10^3$ ), а  $\text{Fe}^{2+}$  — по оптической плотности раствора после прибавления  $\text{NaCN}$  ( $\epsilon_{555}=2,35 \cdot 10^4$ ). Применение описанных реагентов для определения  $\text{Co}^{2+}$ , ввиду недостаточно высокой чувствительности, малоэффективно.

Из изомерных фенантролинов и дипиридиолов в спектрофотометрических методах используют 6-окси-1,7-Phen (аналог 8-оксихинолина) для определения железа и ванадия<sup>110, 111</sup> и 2,3'-дипиридила для определения ниобия и титана в виде смешанных комплексов с салициловой кислотой и пирокатехином<sup>112</sup>, германия<sup>113</sup> и уранила<sup>114</sup>.

4,4'-Dipy, в отличие от 2,2'-Dipy, образует с металлами группы платины микрокристаллические осадки, пригодные для их микрокристаллоскопического открытия<sup>115</sup>. Расположение атомов азота в 4,4'-Dipy является благоприятным для образования полиядерных соединений со многими металлами<sup>116</sup>.

## 6. Физико-химические свойства смешанных комплексов и их применение для экстракционно-фотометрического анализа

Чувствительность и специфичность экстракционно-фотометрического метода анализа металлов может быть во многих случаях значительно повышена при использовании фенантролина (или дипиридила) в смеси с различными кислород-, серу- и азотсодержащими лигандами, так как устойчивость и светопоглощение смешанных комплексов часто намного превышают аналогичные характеристики простых комплексов. Так, ассоциат ферроина с молекулой красителя сульфофталеинового ряда (бромфеноловым синим) интенсивно окрашен<sup>117</sup> ( $\epsilon_{630}=5,9 \cdot 10^4$ ) и хорошо экстрагируется смесью  $\text{CHCl}_3$  и изоамилового спирта (4 : 1) в узком интервале pH (8,7—8,9). Таким способом определяют следы железа в гипофосфите ( $\approx 10^{-6}\%$ ). Дитизон (Dz), как известно, весьма чувствительный, но малоспецифичный реагент. Никель, как и многие другие металлы, дает интенсивно окрашенный дитизонат ( $\epsilon=3,4 \cdot 10^4$ ), однако в присутствии фенантролина образуется экстрагируемый  $\text{CHCl}_3$  синий комплекс  $\text{NiDz}_2\text{Phen}$ , интенсивность окраски которого выше, чем дитизоната ( $\epsilon=4,91 \cdot 10^4$ ).

Если для  $\text{Cu}^{2+}$ , вследствие устойчивости пространственной конфигурации характерны простые комплексы с поляризующимися лигандами типа фенантролина и дипиридила, то легко деформируемые ионы  $\text{Cu}^{2+}$  легко образуют смешанные комплексы, давая прочные ковалентные связи с различными лигандами. Известны, например, комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  с Dipu и глицином, 2-пиридинкарбоновой кислотой, 8-оксихинолинсульфокислотой, ацетилацетоном<sup>119—123</sup>, бигуанидином и двухосновными шиффовыми основаниями<sup>124, 125</sup>. Последние представляют особый интерес, так как хорошо растворимы в таких органических растворителях, как диметилсульфоксид, пиридин, диметилформамид, этанол и обладают высокими молярными коэффициентами поглощения  $\epsilon=(5—12) \cdot 10^3$ .

Один из наиболее чувствительных фотометрических методов определения меди основан на использовании флуоресценции смешанного комплекса  $\text{CuPhen}_2\text{RBE}$  (RBE — кислотный ксантеновый краситель «бенгальский розовый» — тетрахлоротетраиодофлуоресцеин), экстрагируемого хлороформом и этилацетатом ( $\epsilon_{570}=7,8 \cdot 10^4$ ). Этим методом 1  $\mu\text{g}$  меди можно определить в 500 мл раствора при экстракции 25 мл хлороформа. Железо маскируется избытком фенантролина, так как образует с ним более устойчивый комплекс. Иногда для повышения избирательности

медь предварительно экстрагируют в виде комплекса с неокупроином в присутствии EDTA<sup>126</sup>.

Поскольку многие металлы с фенантролином и RBE образуют комплексы подобного типа<sup>127, 128</sup> (табл. 5), для повышения избирательности метода необходимо использовать маскирующие вещества.

ТАБЛИЦА 5

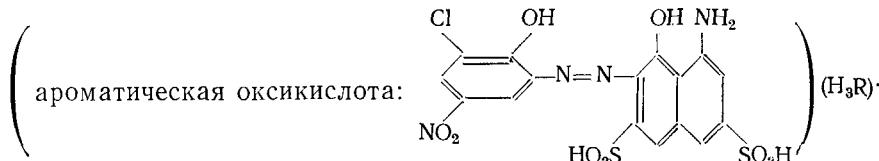
**Сравнительная характеристика интенсивности светопоглощения дитизонатов металлов и их смешанных комплексов состава  $[M\text{Phen}_2\text{RBE}]^{127}$**

Катион	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ дитизоната	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ смешанного комплекса	Экстрагент
$\text{Cd}^{2+}$	8,8	9,2	Этилацетат
$\text{Co}^{2+}$	5,9	9,2	Этилацетат
$\text{Cu}^{2+}$	4,5	7,8 6,25	Этилацетат Хлороформ
$\text{Mn}^{2+}$	3,2	6,5	Этилацетат
$\text{Ni}^{2+}$	3,4	5,0	Хлороформ
$\text{Ag}^+$	—	4,0	Хлороформ
$\text{Pb}^{2+}$	7,2	7,0	Нитробензол
$\text{Zn}^{2+}$	9,4	9,5	Этилацетат

Разработан высокочувствительный метод определения  $\text{Ag}^+$  с другими производными флуоресцина — бромиллорагалловым красным (BPR) в виде смешанного комплекса  $\text{AgPhen}_2\text{BPR}$  ( $\epsilon_{635}=5,1 \cdot 10^4$ ), интенсивность поглощения которого в 5 раз выше, чем комплекса  $\text{AgBPR}$  ( $\epsilon_{390}=1,0 \cdot 10^4$ ). При избытке фенантролина  $\text{Fe}^{2+}$  не мешает определению<sup>129</sup>.

В присутствии фенантролина и BPR (или RBE) легко образуются прочные цианидные комплексы серебра, что используется для определения CN-ионов в пределах концентраций  $10^{-1}$ — $10^{-5}$  M. Конечная точка титрования определяется фотометрически или визуально по флуоресценции смешанного комплекса  $\text{AgPhen}_2\text{BPR}$  (или  $\text{AgPhen}_2\text{RBE}$ )<sup>130</sup>. Серебро в концентрации 0,2—15 мкг/мл определяется в виде смешанного комплекса с дипиридилом и сульфарсазеном (Na-солью 4'-нитробензол-1',4-диазоамино-1,1'-азобензол-2'-арсоно-4'-сульфокислоты), представляющем собой трехосновную кислоту<sup>131</sup>. Предварительная экстракция дитизоном устраняет влияние катионов  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  и анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

В качестве третьего компонента для смешанного комплекса предложен также галлион



Образование  $(\text{AgPhen}_2)_3\text{R}$  может быть использовано для определения серебра<sup>132</sup> ( $\epsilon_{630}=4,0 \cdot 10^4$ ). Как отмечают авторы, пиридин и аммиак аналогичного тройного соединения с галлионом не образуют. Ступенчатое комплексообразование, зависящее от величины pH раствора, несколько усложняет выбор оптимальных условий. Поскольку большинство перечисленных методов определения меди и серебра являются приблизительно одинаковыми по чувствительности, то при выборе реагента, очевидно, нужно руководствоваться наличием мешающих ионов в определяемом об-

разце  $^{133}$  (краткие данные о влиянии посторонних ионов приведены в табл. 2).

Широкое использование смешанных комплексов в химии обусловило появление ряда работ, посвященных изучению влияния электронной структуры металлов, природы лигандов, взаимного влияния координированных групп на прочность, растворимость, окислительно-восстановительные и другие химико-аналитические свойства этих комплексов. Совместное использование физико-химических и физических методов при решении этих вопросов позволяет устанавливать закономерности комплексообразования, что стимулирует дальнейшее развитие аналитических методов с применением смешанных комплексов.

На примере  $\text{Ni}^{2+}$  изучалось влияние природы аминов на прочность смешанных соединений. Так, замещение пиридина на  $\text{NH}_3$  легче происходит в комплексах  $\text{Ni}^{2+}$  с этилендиамином и пиридином, чем в комплексах с фенантролином и пиридином. Более устойчивыми оказались комплексы, где оба лиганда имеют или гетероциклическое, или алифатическое строение, чем смешанные, где вследствие влияния  $\pi$ -связей, по мнению авторов, нарушается симметрия комплексов  $^{134}$ , что и снижает их прочность. Эти данные согласуются также с тем фактом  $^{135}$ , что комплексы с 8-оксихинолином или Dipy прочнее, чем смешанные соединения с этими лигандами  $^{136}$ . В то же время устойчивость смешанных соединений  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  одинакова, а для меди более устойчивыми являются смешанные комплексы.

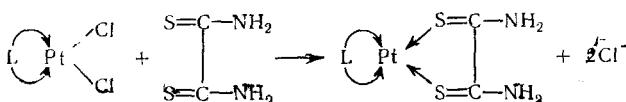
Если характер связи в комплексах меди при переходе от Dipy к дихинолилу изменяется мало, а для железа главную роль играют стерические факторы, то для  $\text{Au}^{III}$  в комплексах с дихинолином создаются благоприятные условия для увеличения ковалентности связи. Это проявляется, например, в том, что комплексы  $[\text{AuDipyX}_2]^+$  являются электролитами  $^{136}$ , в то время как  $[\text{Au}(\text{дихинолил})\text{X}_3]$  — неэлектролиты  $^{137}$ . Изучение комплексообразования между монокомплексами никеля с фенантролином и его производными, с одной стороны, и диэтидиамином и нитрилогрикусусной кислотой,— с другой, показало  $^{138}$ , что, хотя природа заместителя в Phen и влияет на скорость образования смешанного комплекса, определяющей стадией процесса является дегидратирование катиона  $\text{NiPhen}^{2+}$ . На основании ИК-спектров комплексов  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot (5\text{-X-Phen})_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) сделан вывод об усилении связи  $\text{Fe}-\text{NC}$  и уменьшении электронной плотности на атомах азота в молекуле фенантролина при наличии акцепторных заместителей  $^{139}$ ; донорные группы оказывают обратное действие. Для соединений этого ряда с  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$  и  $\text{Os}^{2+}$   $\pi$ -связанность CN-групп с центральным атомом металла усиливается от Fe к Os  $^{140}$ . Повышение ковалентности связи металла — лиганд и устойчивости двухвалентного состояния в ряду  $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Os}$  характерно и для соединений  $^{141}$  типа  $\text{MDipy}_2\text{Cl}_2$ , а в ряду  $\text{Ni}^{2+} < \text{Pd}^{2+} < \text{Pt}^{2+}$  — для соединений типа  $[\text{MAminX}_2]$  ( $\text{Amin} = \text{Phen}, \text{Dipy}$ )  $^{42, 142, 143}$ .

В большинстве случаев замещение лиганда в платиновых комплексах протекает по уравнению  $^{144}, 145$ :

$$K = K_1 + K_2[Y]$$

где  $K_1$  — константа акватации;  $K_2$  — константа, зависящая от природы и пространственного строения лигандов; Y — атакующий лиганд.

Кинетическое изучение обменного взаимодействия дитиоксамида и дихлородиаминных комплексов платины с дипиридилом, пиридином и этилендиамином (L):



показало<sup>146</sup>, что наиболее реакционноспособным является дипиридильный комплекс, хотя по данным ИК-спектроскопии именно в этом комплексе связь Pt—Cl наиболее прочная<sup>147</sup>. Очевидно, в данном случае особенности связи металл — лиганд (L) проявляются только в момент атаки комплекса вторым лигандом (т. е. в момент переходного состояния).

Обнаружено явление солевой изомерии для смешанных комплексов<sup>148</sup> Pd<sup>2+</sup> и Pt<sup>2+</sup> типа [MDipy<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (X=SCN<sup>-</sup>, SeCN<sup>-</sup>). В водных растворах более устойчивы роданиды, в которых металл координируется с атомом азота, и сelenоцианаты, в которых осуществляется координация металла с атомом селена. Смешанные комплексы с Phen и Dipy используются для аналитического определения Sc, РЗЭ и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Многие восьмикоординационные соединения Sc и РЗЭ с фенантролином и теноилтрифторацетоном<sup>149</sup>, ацетилацетоном<sup>150</sup>, купфероном и 5,7-дигром-8-оксихинолином<sup>151</sup> хорошо экстрагируются бензолом и другими растворителями в кислых средах. Эти комплексы, как правило, слабо окрашены, однако различия в экстрагируемости, связанные с величинами ионных радиусов РЗЭ, по-видимому, могут быть использованы для экстракционных определений с применением изотопов.

Некоторые смешанные комплексы Eu, Sm, Tb, Dy с дипиридилом и теноилтрифторацетоном, дibenзоилметаном и др. флуоресцируют, причем, как правило, сильнее, чем простые комплексы<sup>152, 153</sup>. Вероятно, молекулы дипиридила создают благоприятные асимметричные поля для f-f-переходов<sup>154</sup>.

Комплекс уранила с фенантролином и теноилтрифторацетоном также хорошо экстрагируется бензолом, а его растворы флуоресцируют при облучении длинноволновым УФ-светом<sup>155</sup>.

Высокозарядные катионы, как правило, образуют малопрочные комплексы с лигандами типа фенантролина, которые стабилизируют обычно низшие степени окисления (Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>). Стабилизация трехвалентного титана, весьма неустойчивого в обычных условиях, позволяет определить его в присутствии Ti<sup>IV</sup> и стократного избытка фенантролина или дипиридила в виде *tris*-комплекса. В присутствии H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> четырехвалентный титан, связанный в анионный комплекс, не экстрагируется ди-(2-этилгексил)-fosфорной кислотой, а комплекс трехвалентного титана хорошо экстрагируется<sup>156</sup> (*K*<sub>распр.</sub>≈1000). Для изучения устойчивости комплексов Ti и Zr с фенантролином применялся также металлиндикаторный метод<sup>157, 158</sup>.

Более устойчивы смешанные комплексы высокозарядных катионов. Для открытия фенолов в бумажной хроматографии используется<sup>159</sup> спиртовый раствор дипиридила с FeCl<sub>3</sub>.

Известны многие комплексы<sup>160-163</sup> ванадила с фенантролином и анионными лигандами (теноилтрифторацетоном, хромотроповой кислотой, коллидиновой кислотой, тайроном и др.), представляющие интерес в связи с их способностью к экстракции и электропроводностью.

Для Nb<sup>V</sup> и Ti<sup>IV</sup> характерно образование анионных комплексов, которые с катионами органических оснований как алифатического, так и ароматического ряда дают в слабокислых растворах осадки, экстрагируемые хлороформом<sup>164</sup>. Разработаны довольно чувствительные методики определения ниобия в виде смешанных комплексов с фенантролином и пирокатехином или SCN<sup>-</sup>-ионами<sup>165</sup>. Определенных зависимостей между

$pK$  оснований, прочностью и экстракционной способностью смешанных ассоциатов обнаружить не удалось, поскольку указанные свойства зависят одновременно от многих факторов (основности лигандов, поляризационных свойств среды, дипольных моментов молекул и др.), учесть которые невозможно из-за отсутствия систематических исследований по взаимному влиянию указанных факторов на свойства комплексов такого типа.

Склонность к гидролизу и образованию полиядерных соединений, повышенное сродство к кислороду обычно характеризуют состояние высоковалентных катионов в растворах и значительно усложняют изучение механизмов реакций комплексообразования. Поэтому часто условия реакции приходится стандартизировать эмпирическим методом.

Известно, например, что прибавление к раствору, содержащему молибдат-ионы, фенантролина и раствора  $\text{SnCl}_2$  в 3—5*N* HCl вызывает появление довольно интенсивной окраски ( $\epsilon_{508} = 6,29 \cdot 10^3$ ). Но, хотя эта реакция довольно чувствительна, применение ее весьма ограничено вследствие малой устойчивости окраски (~0,5 мин.). Механизм реакции не выяснен, но установлено, что наибольшая интенсивность окраски наблюдается при соотношении  $[\text{Mo}^{VII}] / [\text{Mo}^V] = 1 : 5$ , и использовании фенантролина. В случае применения производных фенантролина значения  $\epsilon$  снижаются; для трипиридила  $\epsilon_{508} \approx 880$ ; батофенантролин образует нерастворимый белый осадок. Эта же реакция используется для капельного обнаружения Mo в количестве 0,2 мкг в 0,5 мл раствора, по окраске бензольного экстракта<sup>166, 167</sup>.

Отмечено образование сложных двуядерных соединений  $\text{Cr}^{3+}$  с фенантролином<sup>61, 168</sup>, однако механизм этих процессов также не изучен.

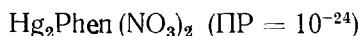
### III. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Двухвалентные металлы Co, Zn, Ni, Cu, а также  $\text{Bi}^{3+}$  в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов,  $\text{NH}_4^+$ , Al, Cr, Be и Sc с фенантролином и  $\text{SCN}^-$ -ионами образуют нерастворимые смешанные комплексы, пригодные для весового определения этих металлов<sup>169—171</sup>.

Для определения миллиграммовых количеств фосфора используется реакция 12-молибдо-фосфорной кислоты с фенантролином, в результате которой образуется нерастворимый желтый кристаллический осадок  $\text{Phen}_4\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , обладающий большой молекулярной массой и являющийся поэтому идеальной весовой формой<sup>172</sup>. Для определения урана используется комбинированный метод, основанный на предварительном осаждении смешанного комплекса с Phen и *m*-аминобензойной кислотой  $\text{UO}_2(\text{m-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Phen}$  и последующем титровании комплекса нитритом<sup>173</sup>. Смешанные комплексы, но более растворимые, образуют также пара- и орто-аминокислоты.

При гетерометрическом титровании фенантролином фосфорно-вольфрамовой кислоты<sup>174</sup> можно определить  $2,5 \cdot 10^{-3} M$  гетерополикислоты или  $10^{-3} M$  фенантролина. Структура образующегося комплекса не изучена. Разработаны также методы гетерометрического титрования Pd, Pt и Au в виде смешанных комплексов с фенантролином и  $\text{SCN}^-$  или  $\text{Cl}^-$ -ионами<sup>175</sup>. Гравиметрический метод определения свинца основан на образовании нерастворимого осадка при взаимодействии объемного четырехзарядного аниона  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$  с ферроином<sup>176</sup>. На нерастворимости смешанных комплексов скандия и ванадила с фенантролином и теноилтрифторацетоном основаны турбидиметрические методы<sup>149, 163</sup> их определения в водных растворах. Нерастворимое соединение с Phen

образует одновалентная ртуть<sup>177</sup>:



Плохая растворимость некоторых соединений металлов с Phen используется для их предварительного концентрирования, после чего металлы определяются спектрофотометрическим или окислительно-восстановительными методами. Например, этим способом определяется железо с бромфеноловым синим<sup>146</sup>. Поскольку ассоциат ферроина с этим красителем экстрагируется в узком интервале pH 8,7—8,9, предварительно железо осаждают в виде ферроиниода. Косвенный метод<sup>80</sup> определения лития основан на осаждении  $\text{LiKFeIO}_6$  с последующим разложением и определением железа с Phen.

На образовании осадка  $\text{CuPhenSO}_4$  с последующим разложением его аммиаком и экстракцией Phen хлороформом основан метод<sup>178</sup> регенерации Phen (до 86%) из ферроиновых комплексов.

Турбидиметрический метод<sup>179</sup> определения  $\text{Cd}^{2+}$  основан на нерастворимости  $\text{CdPhenI}_2$ . Предложены также весовые методы определения  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  с 2,3'-Dipy<sup>143</sup>.

Заслуживают внимания с технологической точки зрения различия в растворимости комплексов Ru и Os различных степеней окисления<sup>180, 181</sup>. D- и L-оптические изомеры *трист*-фенантролинатов  $\text{Os}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  обладают не только различной биологической активностью, но и дают различающиеся весьма сильно по растворимости соединения с d-антимонилтарtrатом, что используется для их разделения<sup>182</sup>.

Уступая значительно в чувствительности другим методам, весовые методы с использованием различных комплексов производных фенантролина и дипиридила могут успешно применяться в комбинированных методах для повышения избирательности реактивов. Примеры наиболее употребительных весовых методов с использованием комплексов с Phen приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

## Гравиметрические методы анализа с применением 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила

Реактивы	Определяемый ион	Определяемое к-во	Относит. ошибка в %	Ссылки на литературу
Ферроин	$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$	0,007—0,024 г	0,7	176
1,10-Фенантролин (или 2,2'-дипиридил) и роданид	$\text{Cu}^{2+}$	0,0005—0,003 г	0,1—0,6	169
	$\text{Zn}^{2+}$	0,0005—0,003 г	0,1—0,6	169
	$\text{Ni}^{2+}$	0,0005—0,003 г	0,1—0,6	169
	$\text{Co}^{2+}$	0,0001 г	—	170
	$\text{Bi}^{3+}$	0,005—0,020 г	1,5	171
1,10-Фенантролин и m-аминообензойная к-та	$\text{UO}_2^{2+}$	0,01 г	0,2	173
1,10-Фенантролин и молибдат натрия	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,001—0,01 г	—	172
1,10-Фенантролин	Фосфорно-вольфрамовая гетерополикислота	$2,5 \cdot 10^{-3} M$	—	174
$\text{K}_2[\text{FePhen}(\text{CN})_4]$	$\text{Zn}^{2+}$	$10^{-5} M$	0,4	249

**IV. МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ  
С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ**

Использование растворителей различной донорной силы (диоксан, спирты, тетрагидрофуран, формамид, диметилформамид, сульфолан и др.) в синтезе и электрохимических исследованиях<sup>183-186</sup> позволило получить ряд соединений Phen и его производных с переходными металлами в различных степенях окисления. Кроме теоретического интереса эти комплексы представляют большой практический интерес как катализаторы. Все это и обусловливает развитие методов определения различных валентных форм металлов и использование окислительно-восстановительных свойств подобных комплексов для аналитических целей. К известным примерам такого рода относится свойство фенантролина и дипиридила стабилизировать низшие степени окисления металлов, что позволило определять Ti<sup>III</sup><sup>156</sup> в присутствии Ti<sup>IV</sup> и широко применять для определения различных анионов ферроин[FePhen<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, окислительно-восстановительный потенциал которого  $E_0 = -1,06 \text{ в}$ , в то время, как  $E_{\text{Ofe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}} = -0,77 \text{ в}$ . Для 2,3,4-замещенных фенантролинатов Fe и Cu<sup>II</sup> наблюдается линейная зависимость между окислительно-восстановительными потенциалами и константами диссоциации лигандов<sup>187</sup>. Использование замещенных фенантролинатов позволило создать целую серию оксидиметрических индикаторов<sup>22</sup>:

Индикаторы	$E_0$ в 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , в
[5-NO <sub>2</sub> Phen] <sub>3</sub> Fe] <sup>2+</sup>	1,25
[5-SO <sub>4</sub> Phen] <sub>3</sub> Fe] <sup>2+</sup>	1,20
[FePhen <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	1,06
[5-CH <sub>3</sub> Phen] <sub>3</sub> Fe] <sup>2+</sup>	1,02
[5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Phen] <sub>3</sub> Fe] <sup>2+</sup>	0,97
[4,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Phen] <sub>3</sub> Fe] <sup>2+</sup>	0,88
[3,4,7,8-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Phen] <sub>3</sub> Fe] <sup>2+</sup>	0,81

Устойчивый комплекс ванадия [VPhen<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> также употребляется как редокс-индикатор<sup>188</sup> при титровании двухвалентным хромом хлорного железа. Аналогичный дипиридильный комплекс не пригоден для этой цели, так как скорость диссоциации его зависит от кислотности среды.

Синтезировано много соединений трехвалентного титана с дипиридилом. Ввиду малой электропроводности этих соединений в неводных растворах им приписывают мостиковую структуру<sup>189</sup>.

Весьма устойчиво в водных растворах соединение рения Na<sub>2</sub>[Re(CN)<sub>4</sub>Dipy], хотя рений и находится в нем в несвойственном ему двухвалентном состоянии. Кислота H<sub>2</sub>[Re(CN)<sub>4</sub>Dipy] является очень сильной кислотой ( $\text{p}K_2 = 2,23$ ); она дает нерастворимые осадки со многими катионами<sup>190</sup>: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> и др.

Для соединений рения с дипиридилом, где Re находится в низших валентных состояниях, характерно двуядерное строение<sup>191</sup>. В ряду Mn, Tc, Re количество соединений с фенантролином и дипиридилом, где эти металлы находятся в высших степенях окисления, возрастает, что согласуется с известной тенденцией к возрастанию устойчивости таких соединений в этом направлении.

Для определения марганца используется комбинированный метод<sup>192</sup>, включающий его предварительную экстракцию в виде MnPhen<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> с последующим титрованием этого комплекса в кислой среде KMnO<sub>4</sub>. Хотя ион Mn<sup>2+</sup> вследствие  $d^5$ -конфигурации очень устойчив в кислых рас-

творах, однако перманганат калия<sup>193, 194</sup> в присутствии фенантролина окисляет его в среде концентрированной HCl до Mn<sup>3+</sup>. В аммиачно-ацетатном буфере Mn<sup>2+</sup> болееочно связывается с EDTA, чем с фенантролином, что и используется для его маскировки<sup>5</sup> при определении Ni, Co.

Окислительно-восстановительные системы часто выступают катализаторами реакций между двумя другими системами, если они имеют промежуточное значение редокс-потенциала. Так, система [CoDipy<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ⇌ [CoDipy<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> + e ( $E_0 = -0,91$  в в 50%-ном спирте и  $-1,2$  в H<sub>2</sub>O) является катализатором при восстановлении ароматических нитросоединений боргидридом натрия<sup>195</sup>.

Трис-дипиридильный комплекс железа катализирует цепную реакцию разложения перекиси водорода<sup>46</sup>, а комплексы меди являются катализаторами хемилюминесценции<sup>90</sup>.

При взаимодействии в эфире ацетилацетоната железа иmonoэтилата диэтилалюминия синтезирован комплекс [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Dipy<sub>2</sub>Fe]<sup>3+</sup>, являющийся очень активным катализатором циклополимеризации бутадиена, ацетилена и акрилонитрила<sup>196</sup>, причем доказано, что полимеризация осуществляется через промежуточное образование связи субстрата с атомом железа катализатора.

Установление механизма окислительно-восстановительных реакций рассматриваемых соединений может иметь большое значение для выяснения природы их катализитического действия<sup>197</sup>.

Так, с помощью изотопного метода показано, что при окислении кислородом катиона [CuDipy<sub>2</sub>]<sup>+</sup> образуется перекись водорода, причем молекулы воды в реакции участия не принимают<sup>198</sup>. Этот факт очень важен для понимания роли катиона [CuDipy<sub>2</sub>]<sup>+</sup> в процессе хемилюминесценции.

Хлорид Co<sup>II</sup> в присутствии фенантролина является переносчиком кислорода<sup>199</sup>. Высокая скорость электронного переноса в комплексах металлов с лигандами типа Phen обусловливает и большие скорости окислительно-восстановительных реакций с участием таких комплексов. Это, по-видимому, связано с небольшим различием размеров восстановленных и окисленных катионов, не требующим значительной переориентации сольватной структуры; кроме того π-характер связи металл — лиганд также облегчает электронный перенос<sup>22, 200</sup>. Скорости электронного переноса в подобных комплексах намного превосходят скорости комплексообразования<sup>46</sup>.

Изучение оптических свойств системы D-[OsDipy<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> — L-[OsDipy<sub>3</sub>]<sup>+</sup> показало, что потеря оптической активности и электронный перенос в этой системе происходят с одинаковой скоростью и одновременно<sup>201, 202</sup>.

Большая разница потенциалов между системами Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> в присутствии фенантролина, а также стабилизация состояний Co<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> этим лигандом и, следовательно, получение отчетливой конечной точки титрования ( $\Delta v = 600$  мв) используется при потенциометрическом титровании Co<sup>II</sup> трехвалентным железом<sup>203</sup>. Так, можно определять кобальт в металлическом никеле. Образовавшийся при этом ферроин определяют спектрофотометрически или оттитровывают Ce<sup>IV</sup><sup>204</sup>. Можно также непосредственно титровать двухвалентный кобальт солью четырехвалентного церия в присутствии ферроина как редокс-индикатора<sup>205</sup>. Подобные косвенные методы с использованием хлорного железа в присутствии фенантролина применялись также при определении U<sup>IV</sup><sup>206</sup>, ниobia<sup>207</sup>, ванадия<sup>208</sup> и витамина E<sup>209</sup>.

Чувствительный метод<sup>210</sup> определения следов перекиси водорода основан на реакции последней с ферроином или батофенентролинатом железа.

Низкие потенциалы перехода  $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^0$  обусловливают использование комплексов меди с дихинолилом и 2,9-дизамещенными фенантролина для определения окислителей и восстановителей (глюкозы, креатина, аскорбиновой и мочевой кислот) <sup>211</sup>.

Весьма пригодной для определения окислителей и восстановителей оказалась пара  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Phen}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II); ( $E_{0,1\text{D}} = 0,656$  в). Потенциал этой системы практически не зависит от pH среды. Первый из этих комплексов имеет четкий максимум поглощения при  $\lambda = 462$  нм, второй практически не поглощает в этой области. Изменение оптической плотности при  $\lambda = 462$  нм растворов комплексов (I) или (II) в присутствии соответственно окислителей или восстановителей позволяет определить многие вещества (см. табл. 7). Единственным

ТАБЛИЦА 7

**Комбинированные методы анализа, основанные на фотометрических и окислительно-восстановительных свойствах комплексов с 1,10-фенантролином**

Реактивы	Определяемое вещество	$\lambda, \text{ нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	pH	Чувствительность	Ссылки на литерат.
Ферроин	$\text{H}_2\text{O}_2$	510	11,1	2—9	$10^{-5} M$	210
Батофенантролинат железа	$\text{H}_2\text{O}_2$	533	22,4	4	$10^{-6} M$	210
$\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Phen}]$	<i>Восстановители:</i> Гидрохинон, аскорб. к-та, танин, гидроксиламин, гидразин, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	462		2	мкг/100 мл 60—300 100—500 16—190 30—300 4—50 130—550 400—1800	212
$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Phen}]$	<i>Окислители:</i> $\text{Ce}^{\text{IV}}$ $\text{Cr}^{\text{VI}}$ $\text{MnO}_4^-$ $\text{IO}_4^-$	462		2	мкг/100 мл 60—560 10—70 30—121 110—460	212
1,10-Фенантролин и $\text{FeCl}_3$	$\text{U}^{\text{IV}}$	510	11,1	1,5—5		206

ограничением этого метода является недостаточно высокая скорость окислительно-восстановительных процессов при определении того или иного вещества <sup>212</sup>. Природа заместителя заметно влияет на кинетику окисления ферроинов четырехвалентным церием <sup>46</sup>: оказалось, что 5-нитроферроин окисляется на несколько порядков медленнее, чем ферроин.

Исследование скорости окисления  $\text{Ru}^{2+}$  трехвалентным таллием показало, что скорости окисления в  $\text{D}_2\text{O}$  значительно меньше, чем в воде, что, по-видимому, указывает на роль протона при окислении <sup>213</sup>.

Установлено, что фенантролин и дипиридил ускоряют окисление яблочной и молочной кислот <sup>214</sup> хромовой кислотой. Изучение механизма данного процесса имеет важное значение для выяснения роли этих кислот в биохимических превращениях.

Кинетическое изучение реакции восстановления  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  *тристо-дипиридильным* комплексом двухвалентного хрома позволило установить, что в

водных растворах стабильные соединения Pt<sup>IV</sup>, как правило, содержат две OH<sup>-</sup>-группы<sup>215</sup>.

В заключение отметим, что ограниченность количественных данных не позволяет достаточно полно охарактеризовать окислительно-восстановительные процессы с участием комплексов металлов с лигандами типа фенантролина и дипиридила.

#### V. ЗНАЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА И 2,2'-ДИПИРИДИЛА В АНАЛИЗЕ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Способность 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила стабилизировать различные валентные состояния металлов и каталитические свойства комплексов металлов с этими лигандами широко используются в анализе и технологии<sup>3, 4, 90, 156, 188, 216–218</sup>.

Применение в неорганическом синтезе неводных растворов позволило получить ряд комплексов металлов с этими лигандами, обладающих ценными каталитическими свойствами. Так, при циклополимеризации бутадиена и ацетилена успешно используется в качестве катализатора<sup>196</sup> [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Dipy<sub>2</sub>Fe]<sup>3+</sup>. Многие комплексы металлов восьмой группы с лигандами, содержащими дипиридильные группировки и группы =NH, являются также эффективными биологическими катализаторами. Биологическая активность этих соединений зависит от природы координированного металла, что используется при создании фармацевтических препаратов<sup>219</sup>. Способность атома водорода группы =NH в таких лигандах обратимо замещаться на металл может быть использована для технологической очистки металлов и в анализе<sup>219</sup>.

Возможности применения фенантролина и дипиридила в анализе значительно расширяются за счет их производных с различными донорными и акцепторными заместителями, активно влияющими на чувствительность и избирательность этих реагентов. Использование неводных растворителей и экстрагентов также помогает целенаправленно изменять химико-аналитические свойства комплексов металлов<sup>44</sup>.

В связи с возрастающим применением в химии и технологии неводных растворов все большее распространение в анализе находят комплексы металлов. Так, дициано-бис-фенантролинат Fe<sup>II</sup> (ферроциfen) и аналогичный комплекс Ru<sup>II</sup>, благодаря быстрой и обратимой протонизации с резким изменением спектральных свойств, служат индикаторами для кислотно-основного титрования в неводных средах (уксусная кислота, хлороформ, хлорбензол и др.)<sup>220, 221</sup>. Представляет интерес селективное определение диэтилцинка (в присутствии продуктов его гидролиза) с фенантролином в толуоле (спектрофотометрическим или термометрическим методами)<sup>222</sup>.

Все большее значение в анализе приобретает одновременное применение различных методов с использованием разных свойств комплексов. В иодометрическом титровании, например, в качестве флуоресцентного индикатора используется комплекс рутения с фенантролином или его метильными производными, так как в точке эквивалентности красно-оранжевая флуоресценция исходного комплекса исчезает вследствие образования нерастворимого иодидного комплекса<sup>223</sup>.

Для отделения следов железа (10<sup>-7</sup>%) от Ni, Cr, Mn, Sn была применена адсорбция комплекса железа на силикагеле с последующим определением его фотометрическим методом<sup>224</sup>.

Отдельной задачей в анализе является определение органических веществ. Для этого используются различные методы. Так, микрограммовые количества фенола определяют в спиртовом растворе с дипириди-

лом и  $\text{FeCl}_3$  методом бумажной хроматографии<sup>159</sup>. Для определения самих производных фенантролина и дилиридила чаще всего применяют весовые или фотометрические методы с использованием различных катионов металлов<sup>221</sup>.

Фталевая кислота в количестве  $10^{-5} M$  может быть определена косвенным атомно-адсорбционным методом с предварительной экстракцией метилизобутилкетоном фталата неокупроинового комплекса  $\text{Cu}^{\text{I}}$ <sup>225</sup>.

Практическое применение в радиодозиметрии нашел коричневый двудерный комплекс  $\text{Fe}^{\text{III}}$  с фенантролином, который под действием  $\gamma$ -лучей разлагается с образованием определенного количества ферроина, пропорционального дозе облучения<sup>226</sup>.

В последние годы значительно возросло количество исследований с применением новых физических методов<sup>227–230</sup>. Использование данных ЯМР-, ЭПР-, масс-спектроскопии и квантово-химических расчетов позволяет в ряде случаев выяснить влияние электронных и структурных факторов, природы растворителя, температуры, давления на химико-аналитические свойства систем металлов с указанными лигандами<sup>231–234</sup>. Установление зависимостей между кинетическими и термодинамическими параметрами этих систем и их химико-аналитическими свойствами дает возможность выяснить механизмы многих аналитических реакций, найти корреляции между строением лигандов и состоянием комплексных ионов в растворе, предвидеть физико-химические свойства новых комплексов в зависимости от природы лигандов и растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. U. M. Irving, F. G. Rossotti, *Analyst*, **77**, 801 (1952).
2. J. Tasaku, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 702 (1969).
3. X. Tadao, K. Tocuaki, *Japan Analyst*, **11**, 727 (1962); РЖХим, 1963, 10Г113.
4. S. S. Yamamura, J. H. Sikes, *Analyt. Chem.*, **38**, 793 (1966).
5. И. М. Юрист, Ж. аналит. химии, **22**, 442 (1967).
6. R. Přibil, E. Vydra, *Coll. Czechosl. Chem. Comms*, **24**, 3103 (1959).
7. Н. Кейси, Х. Кико, Д. Таэко, Н. Сэйко, *Japan Analyst*, **12**, 854 (1963); РЖХим, 1964, 19Г20.
8. Н. Irving, D. U. Mellor, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5233.
9. Н. Irving, D. H. Mellor, Там же, **1962**, 5237.
10. W. Brandt, G. F. Smith, *Analyt. Chem.*, **21**, 1313 (1949).
11. G. F. Smith, W. U. McCurdy, Там же, **24**, 376 (1952).
12. S. C. Lahiri, S. Aditya, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2487 (1968).
13. G. F. Smith, *Analyt. Chem.*, **26**, 1534 (1954).
14. G. F. Smith, W. H. McLurdy, H. Diehl, *Analyst*, **77**, 418 (1952).
15. B. G. Stephens, U. A. Sudeeth, *Analyt. Chem.*, **39**, 1479 (1967).
16. E. N. Pollock, A. N. Miguel, Там же, **39**, 272 (1967).
17. E. Gagliardi, P. Höhne, *Microchim. acta*, **1964**, 1961.
18. A. P. Gahler, *Analyt. Chem.*, **26**, 577 (1954).
19. A. I. Frank, A. G. Goulston, A. A. Deacutis, Там же, **29**, 750 (1957).
20. B. Nebesar, Там же, **36**, 1961 (1964).
21. I. W. Lindsay, C. E. Plock, *Talanta*, **16**, 414 (1969).
22. Д. Перрин, Органические аналитические реагенты, «Мир», М., 1967.
23. F. W. Cagle, C. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1860 (1947).
24. I. R. Hall, M. R. Litzow, R. A. Plowman, *Analyt. Chem.*, **35**, 2124 (1963).
25. А. Л. Гершунс, Н. Г. Васина, Н. Н. Степанов, Уч. зап. Харьковского гос. ун-та, **17**, 59 (1961).
26. А. Л. Гершунс, Л. Г. Гринева, Ж. аналит. химии, **26**, 1485 (1971).
27. G. Beck, *Analyt. chim. acta*, **4**, 23 (1950).
28. G. Ackerman, W. Angerman, *Talanta*, **15**, 79 (1968).
29. G. F. Smith, D. H. Wilkins, *Analyt. Chem.*, **25**, 510 (1953).
30. H. A. Goodwin, R. N. Sylvia, *Austral. J. Chem.*, **20**, 217 (1967).
31. H. A. Goodwin, R. N. Sylvia, Там же, **22**, 2013 (1969).
32. I. M. Koithoff, T. S. Lee, D. L. Leussing, *Analyt. Chem.*, **20**, 985 (1948).
33. I. M. Koithoff, T. S. Lee, D. L. Leussing, Там же, **28**, 806 (1956).
34. A. Albert, I. M. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1294.
35. I. Burgess, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1085.

36. I. Burgess, Там же, **1969**, 1899.
37. I. Burgess, R. U. Prince, Там же, **1963**, 5752.
38. I. Burgess, R. U. Prince, Там же, **1965**, 4697.
39. I. E. Dickens, F. Basolo, E. Neumann, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1286 (1957).
40. F. Pantanini, Ricerca sci., **37**, 33 (1967).
41. V. R. John, A. P. Frank, Inorg. Chem., **8**, 2242 (1969).
42. G. W. Watt, D. E. Upchurch, J. Am. Chem. Soc., **90**, 914 (1968).
43. V. Ricerguto, A. Orsi, L. Cattalino, Ricerca sci., **37**, 861 (1967).
44. I. Burgess, Chem. Comm., **1967**, 1134.
45. Химия координационных соединений, под ред. Д. Бейлора, ИЛ, М., 1960.
46. Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963.
47. A. R. Ghosh, I. I. Radhakrishnan, J. Inst. Chemists (India), **1967**, 168.
48. K. Tagabana, Japan Analyst, **10**, 61 (1961); РЖХим., **1961**, 23Д69.
49. W. Fresenius, W. Schneider, Ztschr. analyt. Chem., **209**, 340 (1965).
50. R. Driver, W. R. Walker, Austral. J. Chem., **20**, 1375 (1967).
51. C. M. Harris, T. N. Lockyer, Chem. & Ind., **1958**, 123.
52. L. Mulay, N. L. Hofmann, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **7**, 189 (1966).
53. A. V. Khaderkar, I. Lewis, F. E. Mobbs, U. Weigold, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1561.
54. W. M. Reiff, W. A. Baker, N. E. Erickson, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4794 (1968).
55. M. W nicholas, Там же, **92**, 4114 (1970).
56. L. B. Ryland, G. S. Ronay, F. U. Fowkes, J. Phys. Chem., **62**, 798 (1958).
57. I. R. Hall, N. K. Marchant, R. A. Plowman, Austral. J. Chem., **16**, 34 (1963).
58. C. M. Harris, E. Sinn, W. R. Walker, P. R. Wooliam, Там же, **21**, 63 (1968).
59. I. R. Hall, M. R. Litzow, R. A. Plowman, Analyt. Chem., **37**, 1331 (1965).
60. I. R. Hall, M. R. Litzow, R. A. Plowman, Там же, **37**, 297 (1965).
61. R. G. Inskeep, M. Benson, J. Inorg. Nucl. Chem., **23**, 207 (1961).
62. E. D. McKenzie and R. A. Plowman, Там же, **32**, 199 (1970).
63. H. K. Saha, M. S. Halden, J. Indian Chem. Soc., **45**, 88 (1968).
64. I. Burianova, L. Buriané, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **28**, 2138 (1963).
65. D. E. Blair, H. Diehl, Analyt. Chem., **33**, 867 (1961).
66. D. E. Blair, H. Diehl, Talanta, **8**, 163 (1961).
67. R. Powell, C. G. Taylor, Chem. & Ind., **1954**, 726.
68. F. Nakasima, K. Sakai, Japan Analyst, **10**, 89 (1961); РЖХим., **1961**, 20Д104.
69. P. Collins, H. Diehl, Analyt. Chem., **31**, 1892 (1959).
70. Ф. П. Горбенко, Л. Я. Закоря, И. А. Шевчук, Ф. В. Лапшин, Гидрохимические материалы, **40**, 194 (1965).
71. E. T. Penner, W. R. Imman, Talanta, **9**, 1036 (1962).
72. Y. Yamamoto, T. Kumamaru, J. Thajasi, M. Otsuti, Japan Analyst, **18**, 354 (1969); РЖХим., **1969**, 16Г180.
73. Y. Yamamoto, T. Kumamaru, M. Tsubouti, H. Okimura, Japan Analyst, **16**, 937 (1967); РЖХим., **1968**, 18Г219.
74. Y. Yamamoto, T. Tarumoto, Y. Namamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 268 (1969).
75. Y. Yamamoto, S. Kimuraki, Там же, **37**, 434 (1964).
76. Y. Yamamoto, T. Kumamaru, J. Thajasi, S. Kumura, K. Fukasi, Japan Analyst, **19**, 1168 (1970); РЖХим., **1971**, 8Г92.
77. Y. Yamamoto, T. Tarumoto, E. Iwamoto, Analyt. Letters, **1969**, 7.
78. K. Sono, X. Watanabe, Y. Mutsukami, Japan Analyst, **14**, 213 (1965); РЖХим., **1965**, 21Г146.
79. H. Diehl, E. B. Buchanan, Talanta, **1**, 76 (1958).
80. K. Tachibana, Mem. Fac. Sci. kynshu. univ., C 4, 3, 221 (1961).
81. T. Sihematsu, M. Matsui, T. Aoki, M. Ito, Japan Analyst, **19**, 412 (1970); РЖХим., **1970**, 23Г112.
82. L. Ducret, L. Pateau, Analyt. chim. acta, **20**, 565 (1959).
83. C. V. Banks, O'Langlin, Analyt. Chem., **29**, 1412 (1957).
84. O. A. Vita, C. F. Trivisone, Nucl. Applic., **4**, 375 (1969).
85. G. A. Crosby, W. G. Perkins, D. M. Klassen, J. Chem. Phys., **43**, 1498 (1965).
86. D. M. Klassen, G. A. Crosby, Chem. Phys. Letters, **1**, 127 (1967).
87. H. Veening, W. W. Brandt, Analyt. Chem., **32**, 1426 (1960).
88. R. J. Watts, G. A. Crosby, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3184 (1971).
89. K. R. Wunschel, W. E. Ohnesorge, Там же, **89**, 2777 (1967).
90. X. Одзима, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **84**, № 909 (A—61) (1963); РЖХим., **1965**, 16Б639.
91. T. R. Harkins, H. Freiser, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1143 (1956).
92. I. L. Walter, H. Freiser, Analyt. Chem., **26**, 217 (1954).
93. G. Beek, Analyt. chim. acta, **4**, 23 (1950).
94. S. K. Madan, E. W. Bull, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 2211 (1964).

95. J. Burgess, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 431.
96. D. H. Busch, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1137 (1956).
97. И. Стары, Экстракция хелатов, «Мир», М., 1966.
98. P. Krumholz, Inorg. Chem., **4**, 612 (1965).
99. F. Pantani, G. Ciantelli, Ricerca sci., **39**, 850 (1969).
100. A. B. Lever, J. Lewis, R. S. Nyholm, Nature, **189**, 58 (1961).
101. F. John, F. Geldard, Inorg. Chem., **2**, 270 (1963).
102. A. A. Schilt, W. C. Hoyle, Analyt. Chem., **39**, 114 (1967).
103. H. Diehl, E. B. Buchanan, G. F. Smith, Там же, **32**, 1117 (1960).
104. P. F. Collins, H. Diehl, G. F. Smith, Там же, **31**, 1862 (1959).
105. E. B. Buchanan, X. D. Criston, J. R. Vascon, Talanta, **13**, 903 (1966).
106. С. А. Ломоносов, Ж. аналит. хим., **22**, 1125 (1967).
107. А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, Там же, **24**, 460 (1969).
108. А. А. Schilt, Talanta, **13**, 895 (1966).
109. A. A. Schilt, J. Taylor, Analyt. Chem., **42**, 220 (1970).
110. J. A. Dongherty, M. G. Melton, Там же, **37**, 1096, (1965).
111. J. W. Duswalt, M. G. Melton, Там же, **33**, 1782 (1961).
112. А. К. Асамов, ДАН УзбССР, **8**, 29 (1963).
113. III. Т. Талипов, Р. Х. Джиянбаева, Узб. хим. ж., **5**, 25 (1962).
114. III. Т. Талипов, Там же, **4**, 17 (1961).
115. H. F. Schaeffer, Microchim. acta, **1970**, 148.
116. T. R. Musgrave, C. E. Mattson, Inorg. Chem., **7**, 1433 (1968).
117. С. О. Кобяков, В. М. Савостина, И. С. Добычина, Ж. аналит. химии, **25**, 1346 (1970).
118. K. S. Math, K. S. Bhatki, U. Freiser, Talanta, **16**, 412 (1969).
119. I. P. Scharfe, M. R. Paris, Bull. soc. chim. France, **1967**, 1782.
120. H. Siegel, R. Griesser, Helv. chim. acta, **50**, 1842 (1967).
121. R. Griesser, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **4**, 443 (1968).
122. В. Б. Леонтьев, Тр. Ташкент. ун-та 1964, вып. 263, 53.
123. I. P. Scharfe, M. R. Paris, C. r., **C263**, **16**, 935 (1966).
124. R. L. Dutta, A. Syamal, J. Indian Chem. Soc., **46**, 62 (1969).
125. R. L. Dutta, D. D'hrubananda, A. Syamal, Там же, **45**, 662 (1968).
126. B. W. Bailey, R. M. Dagnall, T. S. West, Talanta, **13**, 753 (1966).
127. B. W. Bailey, R. M. Dagnall, T. S. West, Там же, **13**, 1661 (1966).
128. M. Dehyti, K. Tanno, K. Sanai, Japan Analyst, **19**, 1291 (1970); РЖХим, **1971**, 8Г80.
129. R. M. Dagnall, T. S. West, Talanta, **11**, 1533 (1964).
130. R. M. Dagnall, M. Chambry, Там же, **13**, 1667 (1966).
131. К. П. Столяров, В. В. Фирюлина, Ж. аналит. химии, **24**, 1494 (1969).
132. К. П. Столяров, В. В. Фирюлина, в сб. Применение органических реагентов в аналит. химии. Изд. ЛГУ, **1969**, стр. 92.
133. Э. П. Шкробот, Н. В. Лукашкова, Н. С. Толмачева, Г. И. Родман, в сб. научн. тр. НИИ цвет. мет. **34**, 22 (1971).
134. Е. Д. Фридман, М. Т. Левина, Ж. неорг. химии, **13**, 516 (1968).
135. H. Siegel, K. Becker, D. B. McCormide, Biochim. biophys. acta, **1967**, 685.
136. G. M. Harris, T. N. Lockyer, J. Chem. Soc., **1959**, 3083.
137. R. J. Carlton, G. M. Harris, H. Patie, N. C. Stephenson, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 409 (1966).
138. R. K. Strinhaus, D. W. Margerum, J. Am. Chem. Soc., **88**, 441 (1966).
139. A. A. Schilt, T. W. Leman, Там же, **89**, 2012 (1967).
140. A. A. Schilt, Inorg. Chem., **9**, 1323 (1964).
141. I. E. Fergusson, G. M. Harris, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1293.
142. J. A. Bromhead, F. P. Dwyer, Austral. J. Chem., **14**, 250 (1961).
143. R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963).
144. L. Cattalini, M. Martelli, Gazz. chim. ital., **97**, 498 (1967).
145. L. Cattalini, A. Orsi, A. Dipli, Inorg. Chem., **5**, 1517 (1966).
146. F. A. Palosca, I. V. Rund, Там же, **8**, 524 (1969).
147. T. Boschi, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 2423 (1969).
148. J. L. Burgeister, F. Basolo, Inorg. Chem., **5**, 962 (1965).
149. Л. И. Кононенко, И. Т. Орлова, М. С. Полуэктов, Укр. хим. ж., **32**, 627 (1966).
150. Н. С. Полуэктов, Р. С. Лауэр, С. Л. Тава, В. Г. Мищенко, Ж. неорг. химии, **14**, 726 (1969).
151. Н. С. Полуэктов, В. Г. Мищенко, Р. С. Лауэр, Там же, **15**, 988 (1970).
152. L. R. Melby, N. J. Rose, F. Abramson, J. C. Cario, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5117 (1964).
153. А. Н. Севченко, В. В. Кузнецова, в сб. Редкоземельные элементы, АН СССР, М., 1963.
154. K. K. Rohatgi, S. K. Gupta, J. Indian Chem. Soc., **46**, 579 (1969).

155. Л. И. Кононенко, Л. М. Буртиенко, Ж. неорг. химии, **13**, 195 (1968).
156. И. А. Церковницкая, Е. И. Новикова, Ж. аналит. химии, **24**, 1160 (1969).
157. М. И. Штокало, Укр. хім. ж., **34**, 630 (1968).
158. М. И. Штокало, Там же, **34**, 392 (1968).
159. G. M. Bartoli, J. Chromatogr., **1965**, 184.
160. R. L. Dutta, S. Ghosh, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 247 (1966).
161. Рахимов Х. Р., К. Г. Нигай, Д. Н. Сидикова, И. Агопова, Тр. Ташкент, ун-та, **1968**, вып. 323, 100.
162. Zalk, P. R. Aggarwal, J. Less Common Metals, **12**, 269 (1967).
163. К. И. Кононенко, М. А. Тищенко, Ж. неорг. химии, **13**, 2221 (1968).
164. А. К. Бабко, А. И. Волкова, Там же, **7**, 2345 (1962).
165. И. М. Гибало, И. П. Алимарин, Т. В. Еремина, ДАН, **176**, 1300 (1967).
166. E. Nauermans, F. Verbeek, J. Hoste, Analyt. chim. acta, **26**, 326 (1962).
167. V. P. Rao, K. V. Rao, P. V. Sargam, Current sci. (India), **12**, 323 (1967).
168. R. G. Inskeep, I. Bierrum, Acta chem. scand., **15**, 62 (1961).
169. L. Gregorovitch, Ztschr. analyt. Chem., **214**, 25 (1965).
170. T. Pirtea, Microchim. acta, **1962**, 813.
171. T. Pirtea, M. Dumitru, Там же, **1961**, 647.
172. Ф. П. Судаков, Л. Г. Апыхтина, Вестник МГУ, сер. хим., **1969**, 95.
173. R. Ripan, V. Sacelaeau, Rev. roumaine chim., **1967**, 16.
174. M. Bobetelsky, J. Barzoly, Analyt. chim. acta, **28**, 82 (1963).
175. M. Bobetelsky, M. Cohen, Там же, **22**, 532 (1960).
176. M. Brezeanu, An. Univ. C. J. Parhon ser. stiint. nature, **1961**, 239.
177. G. Anderregg, Helv. chim. acta, **42**, 344 (1959).
178. K. Madjea, J. prakt. Chem., **22**, № 1—2, 70 (1965).
179. F. Vydra, K. Stulik, Chem. Analyst, **3**, 77 (1965).
180. J. Lewis, F. F. Mables, R. A. Walton, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1366.
181. D. A. Buckingham, L. F. Dwyer, A. U. Sargent, Austral. J. Chem., **17**, 622 (1964).
182. W. W. Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyarfás, Chem. Rev., **54**, 997 (1954).
183. S. Kaisaro, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 988 (1969).
184. D. W. Bois, J. Kleinberg, R. T. Iwamoto, Inorg. Chem., **8**, 815 (1969).
185. S. Herzog, R. Berger, Ztschr. Chem., **11**, 435 (1966).
186. G. Giantelli, F. Pantanini, Ricerca sci., **38**, 706 (1968).
187. M. Charlton, J. Org. Chem., **31**, 3739 (1966).
188. W. P. Schalfer, Analyt. Chem., **35**, 1746 (1963).
189. G. W. Fowles, T. F. Lester, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 805.
190. B. K. Sen, N. N. Ghosh, P. B. Sarkar, Sci. and Cult., **28**, 6 (1962).
191. F. A. Cotton, R. A. Walton, Inorg. Chem., **5**, 1082 (1966).
192. C. Liteanu, I. Rostas, Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. chim., **8**, 215 (1963).
193. H. A. Goodwin, R. N. Sylwa, Austral. J. Chem., **18**, 1743 (1965).
194. H. A. Goodwin, R. N. Sylwa, Там же, **20**, 629 (1967).
195. A. A. Vlček, R. Albert, Proc. Chem. Soc., **1961**, 1612.
196. Y. Yamamoto, K. Morifushi, S. Ikeda, T. Saido, Y. Uchida, A. Misuno, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1876 (1968).
197. I. Ulstrup, Acta chem. scand., **23**, 3091 (1969).
198. J. Pecht, M. Anbar, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 1902.
199. J. E. Gai, M. Mitzmagen, Israel J. Chem., **6**, 8 (1968).
200. R. Forina, R. G. Wilkins, Inorg. Chem., **7**, 514 (1968).
201. F. P. Dwyer, E. C. Gyarfás, Nature, **166**, 481 (1950).
202. F. Eichler, A. C. Wahl, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4145 (1958).
203. F. Vydra, R. Přibík, Talanta, **8**, 824 (1961).
204. Г. М. Гинзбург, Г. В. Мальцева, Зав. лаб., **31**, 406 (1958).
205. D. Z. Florant, Bull. soc. chim. France, **1963**, 2114.
206. F. Vydra, R. Přibík, Talanta, **9**, 1009 (1962).
207. Ю. И. Быковская, Ж. аналит. химии, **20**, 178 (1965).
208. R. Rosotte, E. Jaudon, Chim. anal., **36**, 160 (1954).
209. C. C. Tsien, Analyt. Chem., **33**, 849 (1961).
210. R. Bailey, D. F. Boltz, Там же, **31**, 117 (1959).
211. L. B. Donald. Англ. пат. 1119096; РЖХим, **1969**, 7Г17ОП.
212. A. A. Schilt, A. M. Gresswell, Talanta, **15**, 911 (1968).
213. I. D. Miller, R. U. Prince, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1048.
214. T. N. Venka, S. Sandaram, Current sci., **23**, 662 (1965).
215. I. R. Beattie, F. Basolo, Inorg. Chem., **6**, 2069 (1967).
216. И. А. Церковницкая, Е. И. Новикова, Изв. вузов, **1970**, 749.
217. I. Hanazaki, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan., **44**, 2312 (1971).
218. F. König, S. Herzog, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 585 (1970).
219. Chelating Agents and metal Chelates, ed. by F. P. Dwyer and D. P. Mellor, Academic Press, New York — London, **1964**, стр. 395—481.

220. A. A. Schilt, J. Am. Chem. Soc., **85**, 904 (1963).
221. A. A. Schilt, Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and related compounds, Pergamon Press, Oxford — London — New York — Paris, 1969, стр. 132, 174.
222. W. I. Evenson, E. M. Ramiriz, Analyt. Chem., **37**, 812 (1965).
223. B. Kratochvil, M. C. White, Analyt. chim. acta, **31**, 528 (1964).
224. F. Vydra, V. Markova, Talanta, **10**, 339 (1963).
225. T. Kumamatsu, V. Hayashi, N. Okamoto, E. Tao, Y. Yamamoto, Analyt. chim. acta, **35**, 524 (1966).
226. I. Puchault, J. Chem. Phys., **35**, 705 (1956).
227. M. I. Harding, S. F. Mason, D. I. Robbins, A. I. Thomson, J. Chem. Soc. (A), **1971**, 3058.
228. V. K. Garg, N. Malathi, S. P. Puri, Chem. Phys. Letters, **11**, 393 (1971).
229. R. D. McAlpine, J. Mol. Spectrosc., **38**, 44 (1971).
230. J. Ferguson, C. J. Hawkins, N. A. P. Rane-Maguire, Inorg. Chem., **8**, 771 (1969).
231. N. Mar Gerd, G. Van Hede, Там же, **9**, 1547 (1970).
232. H. Rosenberg, M. Pettig, K. Madeja, T. Pehk, E. Lippma, Org. Magn. Reson., **2**, 329 (1970).
233. N. Sanders, P. Day, J. Chem. Soc. (A), **1970**, 1190.
234. A. T. Casey, B. F. Hoskins, F. D. Whillans, Chem. Comm., **1970**, 904.
235. B. Zak, N. Ressler, Analyt. Chem., **28**, 1158 (1956).
236. F. Vydra, V. Markova, Chem. Listy, **9**, 958 (1963).
237. A. Vernon, Talanta, **14**, 921 (1967).
238. K. Kotsuji, Y. Yoshimura, S. Ueda, Analyt. chim. acta, **27**, 225 (1968).
239. K. Thiiro, T. Tanaka, T. Sirai, Y. Tamamoto, Japan Analyst., **18**, 563 (1969); РЖХим, **1970**, 3Г109.
240. Y. Yamamoto, T. Kumamatsu, Y. Uemura, Analyt. chim. acta, **26**, 51 (1967).
241. K. Keja, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **86**, 741 (1965).
242. Е. Б. Сендаэл, Колориметрическое определение следов металлов, «Мир», М., 1964, стр. 472.
243. A. Schilt, Analyt. Chem., **30**, 1409 (1958).
244. N. Tanaka, Y. Sato, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **11**, 359 (1966).
245. R. D. Geve, E. G. Mellon, Separat. sci., **1968**, 187.
246. V. S. Archer, F. G. Doolittle, Analyt. Chem., **39**, 371 (1967).
247. T. S. Fritz, I. E. Abbink, P. A. Campbell, Там же. **36**, 2123 (1964).
248. Д. П. Щербов, Г. П. Гладышев, А. И. Иванова, в сб. Исследование цветных и флуоресцентных реакций определения благородных металлов, Алма-Ата, 1969, стр. 78.
249. A. A. Schilt, A. V. Nowak, Analyt. Chem., **36**, 845 (1964).

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев