

УДК 541.49; 547.324.41

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

А. Т. Пилипенко и Е. Р. 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 *трис*-фенантролинатного комплекса железа давно используется для спектрофотометрического определения двухвалентного железа. Высокая стабильность этого комплекса

вызвана делокализацией заряда из t_{2g} орбитали железа на π -орбиталь лиганда¹. Как известно, устойчивые комплексы 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'-дипиридил (Dipy), образующие низкоспиновые комплексы с Fe^{2+} в отличие от высокоспиновых этилендиаминных комплексов². Низшие вакантные уровни в $[FePhen_3]^{2+}$ и $[FeDipy_3]^{2+}$ являются разрыхляющими молекулярными орбиталями, расположенными между лигандами и e_g -орбиталями металла, что и объясняет возможность образования дативных π -связей. Кислородсодержащие лиганды (EDTA, лимонная, щавелевая, винная кислоты), образующие высокоспиновые комплексы с Fe^{2+} , связывают его менее прочно и поэтому могут быть использованы для маскировки других элементов (Al, Pb, Bi, Ca и др.) при определении железа с 1,10-фенантролином^{3,4}.

С другой стороны, Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , 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 ионов⁵⁻⁷.

Комплексы металлов с фенантролином обычно более прочные и интенсивно окрашенные, чем комплексы с дипиридилем. По-видимому, расширение сопряжения за счет включения еще одного ароматического кольца в случае фенантролина создает энергетически более выгодные орбитали для образования обратной π -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 $[ML]^{2+}$, образованные фенантролином, дипиридилем и 5-метилфенантролином (L), имеют один ряд устойчивости:



а *трис*-комплексы $[ML_3]^{2+}$ — другой^{8,9}:

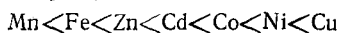


Различное положение железа в этих рядах вызвано аномально высоким значением ступенчатой константы устойчивости K_3 , значительно превышающей две предыдущие и соответствующую константу для Ni:

	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 *трис*-фенантролината железа по сравнению с *бис*-комплексом обусловлено переходом от высокоспиновой конфигурации к низкоспиновой.

Такого эффекта не наблюдается для 2-метилфенантролинов, где ряды устойчивости *бис*- и *трис*-комплексов совпадают, за исключением одновалентной меди, не образующей *трис*-комплекса:



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

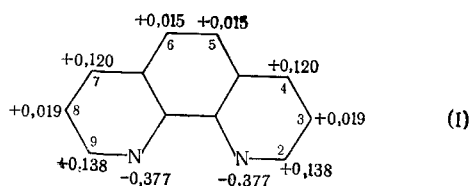
чаях при замещении атомов водорода в молекулах на метильные группы длины волн и молярные коэффициенты светопоглощения в максимумах полос для фенантролиновых комплексов железа и меди являются аддитивными функциями¹⁰⁻¹² (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Светопоглощение комплексов железа (II) с метильными производными 1,10-фенантролина^{10,11,12}

Положение CH ₃ -группы	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	Положение CH ₃ -группы	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
—	510	11,1	4,5	516	12,7
3	502	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 плотности¹³ 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 CH₃-группы, донорной способностью, приводит в случае 4,7-дифенилфенантролина (батифенантролина) к увеличению чувствительности реакции с Fe²⁺ в 2 раза ($\epsilon = 2,22 \cdot 10^4$) по сравнению с фенантролином. Батифенантролин — один из наиболее чувствительных реагентов на двухвалентное железо¹⁴⁻¹⁶ (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⁺, обладающий интенсивной желтой окраской ($\epsilon = 7,95 \cdot 10^3$), соответствующий бис-комплекс железа — слабоокрашенный и неустойчивый, а трис-комплекс железа вообще не образуется. Это обстоятельство позволяет использовать 2,9-диметилфенантролин (неокупроин) как высокочувствительный реагент на Cu⁺ в присутствии Fe^{II}^{11, 17, 18}, титана¹⁹, теллура²⁰, плутония²¹.

Фенильные группы в 2,9-дифенилфенантролине препятствуют не только образованию трис-комплексов железа, но и существенно затрудняют, по-видимому, образование тетраэдрического бис-комплекса меди¹³. 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 Dipy. Положениям 2,9 у фенантролина соответствуют 3,3' (или 6,6')-положения в 2,2'-дипиридиле. 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 фенантролиновым комплексам²². Так, если 4,4'- и 5,5'-диметильные производные дипиридила образуют *трис*-комплексы с железом с такой же, как и у $[\text{Fe Dipy}_3]^{2+}$ интенсивностью поглощения²² ($\epsilon = 8,7 \cdot 10^3$), то интенсивность поглощения комплекса железа с 3,3'-(CH_3)₂Dipy уменьшается в 5 раз — вследствие нарушения планарности структуры, ухудшающего условия сопряжения²³. Как и в случае неокупроина, метильные группы не препятствуют образованию *бис*-комплекса Cu^+ , а, наоборот, увеличивают его стабильность, возможно, за счет повышения основности атомов азота²². По-видимому, по той же причине медь образует комплексы^{24–26} с 3,3'-(NH_2)₂Dipy и 4,4'-, 6,6'-(CH_3)₄Dipy, а железо не дает комплексов с этими лигандами. Эти реактивы весьма избирательны для определения меди, но мало применяются ввиду трудностей их синтеза²⁷.

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 реактива, не отражаясь на стабильности и других свойствах комплекса²⁷. 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 ядра¹³. В случае 4,4'-дифенил-2,2'-дихинолила донорные свойства фенильной группы сказываются еще сильнее ($\epsilon = 9,02 \cdot 10^3$) по сравнению с $\epsilon = 5,49 \cdot 10^3$ для комплекса с дихинолилом^{13, 26, 27}. Очень избирательным реактивом на Cu^+ является купротест — производное батофенантролина, в котором в орто-положении к атомам азота находятся ароматические группы²⁸. Определению Cu^+ не мешают все анионы (вплоть до 1M концентрации), за исключением CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, EDTA, S^{2-} . При определении микрограммовых количеств меди не мешают в количестве 10 мкг все металлы. Одним из наиболее чувствительных и избирательных реактивов на Cu^+ является 2,9-диметил-4,7-дифенилфенантролин (батокупроин), в котором селективность неокупроина сочетается с чувствительностью батофенантролина²⁹ и который можно использовать для определения меди в железе. Уступая по чувствительности примерно в 2 раза дитизону, этот реактив 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 малореакционноспособным²² по отношению к Fe^{2+} . 2-Карбоксифенантролин образует ряд смешанных комплексов с Cu и Cd, а также *бис*-комплексы с Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Cd, где он выступает как тридентатный электроотрицательный лиганд. Железо образует или шестикординационный комплекс, интенсивность поглощения раствора которого в хлороформе невысока ($\epsilon = 2,5 \cdot 10^3$), или двоядерный комплекс^{30, 31}.

ТАБЛИЦА 2

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

Реактив	Определяемый ион	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	Оптимальное значение pH	Применение растворов и экстрагентов	Посторонние ионы и возможности устранения их влияния	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
1,10-Фенантролин	Fe ²⁺	510	11,1	2—9	Пропиленкарбонат	Мешают Cu ⁺ , ClO ₄ ⁻	47,67,242
	Cu ⁺	435	11,4		—		242
	Ru ²⁺	610 (флуоресц.)	7,03	6—8	—	В количестве 50 мкг не мешают платиновые металлы (Os в количестве 20 мкг)	83,248
	Ag ²⁺	420	—	—	—	Мешают Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺ , Мешают Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ 1 мг Fe и 5 М количества SO ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , Ca ²⁺ , Cu ⁺ не мешают, но устойчивость окраски всего пол- минуты	236 166,167
	Mo	508	6,29	—	3N HCl		
	Ti ³⁺	410	0,80	1,8—2,8	Ди-2-этилгексил- фосфорная кис- лота	В присутствии H ₂ C ₂ O ₄ Ti ^{IV} не эк- страгируется ди-2-этилгексилфосфор- ной кислотой	156,216
2,2'-Дипиридил	Fe ²⁺	552	8,7	3—9	—	—	242
	Cu ⁺	435	4,55		Водно-спиртовая среда	—	242
	Ru ²⁺	450 630 (флуоресц.)	14,5	— 7	—	—	10 85—87,248
	Ti ³⁺	340	3,9	3,4	Ди-2-этилгексил- фосфорная кис- лота	В условиях избытка реактива Ti ^{IV} не экстрагируется	156,216
3-Сульфифенантролин	Fe ²⁺	512	12,24	3—11	—	HClO ₄ не мешает	65
5-Сульфифенантролин	Fe ²⁺	517	10,84	—	—	HClO ₄ не мешает	65
4,7-Дифенилфенантролин (батифенантролин)	Fe ²⁺	533	22,2	2—9	Водно-спиртовая среда или экст-	При pH ≤ 4 не мешает Cu ⁺ ; железо можно определить в Mo, W, Sn, Nb	14—16, 69—71

					ракция нитробен- золом, пропилен- карбонатом, изо- амиловым спир- том или смесью спирта и CHCl_3	и тантале высокой чистоты	
	Ru^{2+}	460	27,0	4—5	Гексанол	При нагревании и избытке реактива Ru можно определить в уране	84
2,9-Диметилфенантролин (неокупроин)	Cu^+	454	7,95	3—10	Гексанол или изо- амиловый спирт	Железо не мешает	11,17—21
Смесь неокупроина и бато- фенантролина	Cu^+ Fe^{2+}	454 535	7,95 22,0	2—3	Изопентанол в вод- ной фазе	Медь определяют в органической фазе, а железо в водной, так как Cu^+ при $\text{pH} < 4$ не образует комплекса с ба- тофенантролином	235
2,9-Диметил-4,7-дифенил- фенантролин (батокупроин)	Cu^+	479	14,2	5	Гексанол	При определении меди в железе не мешают Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и др.	29
2,3,8,9-Дибензо-4,7-диме- тил-5,6-дигидро-1,10-фе- нантролин (купротест)	Cu^+	554	7,95	3—11	Хлороформ	Почти все металлы в количестве 10 мкг/мл и анионы до 1 M концент- рации (за исключением $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , S^{2-} , ЭДТА) не мешают	28
5-Нитрофенантролин	Fe^{2+}	510	11,79	0 (HNO_3)	Водная среда или экстракция смесью высших спиртов	—	32,33
2,9-Диметилнитрофенантро- лин (нитронеокупроин)	Cu^+	455	7,92	5—6	Водная среда или экстракция гек- санолом и хло- роформом	При определении в Ru не мешают Al^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , F^- , SO_4^{2-} .	17
4,7-Диоксифенантролин	Fe^{2+}	520	15,0 (4 M NaOH)	8—18 M NaOH	—	Мешают CN^- -ионы	22

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Реактив	Определяемый ион	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Оптимальное значение pH	Применение растворов 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'-дипиридил	Cu ⁺	455	6,57	7—8	Водная среда или экстракция изоамиловым спиртом	При определении Cu ⁺ в Рн, Те железо не мешает	22
4,4',6,6'-Тетраметил-2,2'-дипиридил	Cu ⁺	455 454	7,9 6,7	—	Изопентанол, CHCl ₃ или изоамиловый спирт	Не мешают Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	25
4,4'-Дифенил-2,2'-дипиридил	Fe ²⁺ Cu ⁺	552 463	21,1 9,6	—	—	—	221
2-Пиридил-2'-хинолин	Cu ⁺	490	5,78	—	Изоамиловый и бензиловый спирты, этилацетат и CHCl ₃	Не мешают Fe ²⁺ , Fe ³⁺	11,13
2,2'-Дихинолил (купроин)	Cu ⁺	540 546	5,49 6,4	>3	CHCl ₃ Бутиловый спирт	Мешает Ti в концентрации 1 мг/мл; не мешают Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	11,13,27 26
3-Метил-2,2'-дихинолил	Cu ⁺	525	4,12	3	CHCl ₃	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ не мешают	11,13,27
4,4'-Дифенил-2,2'-дихинолил	Cu ⁺	554	9,02	—	—	—	11,221
2,2',2''-Трипиридил	Fe ²⁺	552	12,0	3—10	В среде HClO ₄ применяют нитробензол	Мешает Co ²⁺	45,242
4,4''-Диэтил-4'-фенил-2,2',2''-трипиридил	Fe ²⁺	570	27,1	—	—	—	221
2-(2'-Пиридил)бензимидазол	Fe ²⁺	490	3,8	5,7	Изоамиловый спирт	Сильно мешают Ag ⁺ , Hg ²⁺ , тартраты	91
2-(2'-Пиридил)имидазолин	Fe ²⁺	560	7,8	9	Изоамиловый спирт	Co ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ⁺ образуют желтоватые комплексы	91

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

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Реактивы	Определяемый ион	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Оптимальное значение pH	Применение растворятелей 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-пирогалловым красным или бенгальским розовым	CN^-	635 570	51,0 40,0	7 7	— —	Мешают Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , I^-	130
1,10-Фенантролин и сульфарсазен	Ag^+	600 630		5—7,5 10,8	— —	С целью отделения от Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , NO_3^- серебро предварительно экстрагируют дитизоном	131
1,10-Фенантролин и галлион	Ag^+	630	40,0	—	—	Пиридин и аммиак не образуют смешанного комплекса	132
1,10-Фенантролин и дитизон	Ni^{2+}	520	49,1	6,0	CHCl_3	—	118
1,10-Фенантролин и пирокатехин	Nb^V	360	18,0	3,5—4,5	CHCl_3	—	165
1,10-Фенантролин и роданид	Nb^V	400	24,0	3—5 М HCl	Смесь CHCl_3 и трибутилфосфата (10:1)	—	165
Ферроин	CN^-	597	—	9,2—9,7	CHCl_3	Не мешают Cu^{2+} , SO_4^{2-} , SCN^- , ClO_4^-	79,243
	SCN^-	515	22,5	5—10	Нитробензол	Мешают Co^{2+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , I^- , Br^- , NO_3^-	75,244
	ReO_4^-	528	—	2—8	Нитробензол	5 мг Мо и W не мешают	241
	CrO_4^{2-}	516	—	3—4	Нитробензол	Не мешают Cr^{3+} , Ni , Cu , Zn , Mo , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ; мешают Fe^{3+} , Pb^{2+}	76
	HBF_4^-	510	12,0	4—8	CH_2Cl_2	—	73

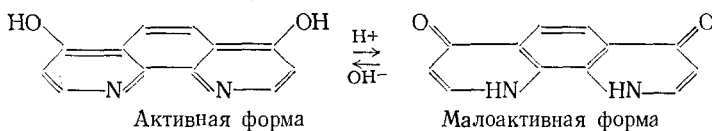
Батофенантролинат железа Трис-2,2'-дипиридинный комплекс Fe ^{II}	ClO ₄ ⁻	510	11,0	5 (буфер ацетат.)	Нитробензол или <i>n</i> -бутиронитрил	Метод может применяться для определения Fe ²⁺ в среде HClO ₄	74,245,247
	HSaI ⁻	516	—	5,5—9,5	Нитробензол	—	72
	PF ₆ ⁻	505	—	2,2—10,6	<i>n</i> -Бутиронитрил	—	246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

5-Нитрофенантролин может применяться для определения железа при рН 0, при этом нитрогруппа не влияет на чувствительность реакции, которая, однако, зависит от природы кислоты. Условия определения железа наилучшие в HNO_3 . Как известно, фенантролин ведет себя как одноосновная кислота PhenH^+ с $K_{\text{дис. } 25^\circ} = 1,1 \cdot 10^{-5}$. Благодаря высокой кон-

станте равновесия $K_{\text{равн. } 25^\circ} = \frac{[\text{FePhen}_3^{2+}][\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}][\text{PhenH}^+]^3} = 2,5 \cdot 10^6$, фенантролиновый комплекс количественно образуется при рН 3—9; при рН < 2 уже начинается обесцвечивание комплекса^{32, 33}. По-видимому, нитрогруппа в нитроферроине, снижая основность азота в Phen, увеличивается прочность комплекса, что обеспечивает возможность определения железа в более кислых средах.

Нитроферроин также позволяет определять Cu^+ при более низком рН, чем неокупроин¹⁷.

Комплексообразующая способность 4,7-диоксифенантролина по отношению к 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 равновесия²² по аналогии с 4-оксихинолином³⁴):



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

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

Кинетические исследования аквакации и гидролиза различных замещенных ферроинов^{35—39} 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 NO_2^- , Cl^- , наоборот, уменьшая электронную плотность у атомов железа в *трис*-комплексах, облегчают атаку центрального атома гидроксильными ионами при гидролизе и способствуют замещению лигандов на молекулы воды. Поэтому и аквакация, 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-аминоферроине. Ферроин имеет промежуточные кинетические характеристики между двумя этими типами производных. Исключением является только 4,7-диоксифенантролиновый комплекс железа, который легко поддается аквакации 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 аквакации, 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 дипиридилных комплексов меди⁴⁰. Установлено, что реакции комплексообразования между Pt^{II} и фенантролином или дипиридиллом проходят значительно быстрее в присутствии спиртов^{41–43}.

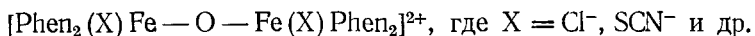
В связи с этим заслуживает внимания тот факт, что зависимость $\lg K_b/K_c$, где K_b и K_c — константы скоростей реакций акватации 5-нитроферроина в водном и водно-бутанольном растворах соответственно, от молярной доли спирта имеет экстремальный характер⁴⁴. Это может быть вызвано изменениями в структуре раствора, поэтому применение органических добавок требует учета и структурных факторов.

Интересные данные, позволяющие судить об устойчивости комплексов, получены при изучении рацемизации *трис*-комплексов железа и никеля с фенантролином⁴⁵. 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 электролитов⁴⁶. 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^{2+} и Fe^{3+} с фенантролином используются при их совместном определении⁴⁷. При определении с фенантролином Fe^{3+} обычно восстанавливают аскорбиновой кислотой, гидроксиламином или сульфитом натрия до двухвалентного состояния⁴⁸. Таким образом определяют железо в ванадии (V^{IV} в слабокислой среде дает с фенантролином бесцветный комплекс⁴⁹).

Наиболее прочные комплексы трехвалентное железо дает с кислород- и серосодержащими лигандами, в которых оно находится в высокоспиновом состоянии вследствие энергетической выгоды d^5 конфигурации; поэтому синий *трис*-комплекс с фенантролином $[Fe\ Phen_3]^{3+}$ менее устойчив, чем ферроин, и получается при окислении последнего¹³. При прямом взаимодействии Fe^{3+} с раствором фенантролина, согласно многим исследованиям^{50–55}, образуются полиядерные комплексы предполагаемого строения⁵⁴:



Кроме железа, полиядерные комплексы с фенантролином образуют также медь^{56–60}, хром⁶¹, родий⁶², молибден⁶³ и палладий⁶⁴, 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 *трис*-фе-

нантролината железа в перхлоратных средах в положения 3 или 5 молекулы фенантролина вводят сульфогруппы. При этом спектральная характеристика комплекса почти не меняется⁶⁵. Таким же образом повышают растворимость комплексов меди⁶⁴ с батокупроином.

Однако понижение растворимости реагентов и комплексов в воде, как правило, сопровождается улучшением их растворимости в органических растворителях. Применение экстракционных методов на много повышает избирательность и чувствительность реакций. Если для экстракции ферроина необходимо присутствие длинноцепочечных алкилсульфатов и сульфонов⁶⁷ (типол), то батофенантролинат железа очень хорошо экстрагируется хлороформом и амиловым спиртом¹⁶, что позволяет определить 0,25 мкг Fe в присутствии H_2PO_4^- . Правда, спорным является вопрос о кинетической устойчивости комплекса железа (при содержании Fe^{III} 25 мг и более) в хлороформе⁶⁸.

Чаще применяется более полярный экстрагент — нитробензол^{69, 70} или менее токсичный — пропиленкарбонат¹⁵. При экстракции комплекса железа изоамиловым спиртом определению не мешает присутствие кобальта, комплекс которого при pH 2—9 не экстрагируется¹¹. Экстракционно-фотометрическим методом с использованием изоамилового спирта определяют железо в Sn, Mo, W, Nb и Ta высокой чистоты⁷¹. 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^{72, 73} (салициловой, пикриновой кислот, пентахлорфенола), так и неорганические^{74—76} (SCN^- , ClO_4^- , CrO_4^{2-} , PtCl_6^{2-} , 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 Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и ClO_4^- найдено, что разница энергий сольватации (ΔH) в воде и растворителе наиболее отрицательна в случае I^- , SCN^- , ClO_4^- , равна 0 для Br^- и больше 0 для Cl^- , что согласуется с их прочностью и экстрагируемостью^{75, 77}.

Разработаны очень чувствительные методы определения железа, основанные на образовании ассоциатов ферроина с диоктилсульфоянтарной кислотой⁷⁸ и цианидами⁷⁹. 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 pH 9,2—9,7 определению железа не мешают большинство анионов.

Подобно ферроину, Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^+ , Cd^{2+} образуют соединения^{80, 81} MPhen_3X_2 , где $\text{X}=\text{I}^-$, SCN^- , 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 Ni^{2+} с фенантролином и трихлоруксусной кислотой. В присутствии окислителя (Ce^{IV}) железо и кобальт не экстрагируются⁸².

Как известно, электронный аналог железа Ru^{II} образует при нагревании с фенантролином желтый *трис*-комплекс, пригодный для его спектрофотометрического определения⁸³, однако более чувствительным является экстракционно-фотометрический метод, основанный на экстракции батофенантролината рутения гексанолом ($\varepsilon=2,7 \cdot 10^4$) и уступающий по чувствительности только 4-фенилтиокарбазидному методу⁸⁴.

4. Люминесцентные и каталитические свойства комплексов металлов с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридил

Поскольку большинство методов, включая каталитические, требуют предварительного отделения Ru от Os и других платиновых металлов, то известное преимущество перед ними имеют флуоресцентные методы, основанные на специфической флуоресценции дипиридилного⁸⁵, 4,4'-диметилдипиридилного и 5,6-диметилфенантролинового комплексов рутения⁸⁶⁻⁸⁸. 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 *трис*-фенантролиновых комплексов Ir^{III} в диметилформамидных растворах⁸⁹.

Поскольку обычно переходные металлы тушат люминесценцию вследствие легкости $d-d$ -переходов, Ru^{2+} и Ir^{III} , по-видимому, являются исключениями из-за достаточно большой энергетической разницы между заполненными и вакантными орбиталями в их *трис*-комплексах.

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

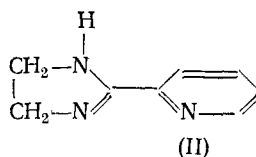
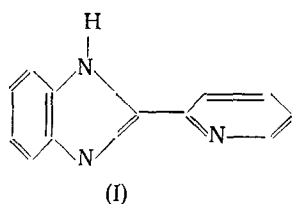
Многие комплексные соединения переходных металлов с фенантролином и дипиридил проявляют каталитические свойства. Известно, что $[\text{FeDipy}_3]^{3+}$ катализирует цепную реакцию разложения перекиси водорода⁴⁶, а дипиридилные комплексы Cu^{II} активно влияют на широко применяемую в люминесцентном анализе систему люминол — H_2O_2 , причем каталитическая активность увеличивается в ряду⁹⁰:



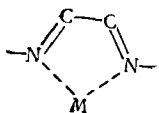
5. Фотометрические реакции с участием лигандов, содержащих одну или несколько группировок $\text{=N}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}=\text{N=}$

В качестве реагентов, содержащих ферроиновую группировку

$\text{=N}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}=\text{N=}$ применены⁹¹ 2-(2'-пиридил)-бензимидазол (I) и 2-(2'-пиридил)-имидазол (II):

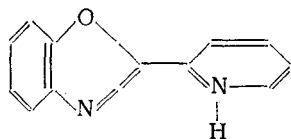


Трис-комплекс Fe^{2+} с II поглощает значительно сильнее ($\epsilon = 7,8 \cdot 10^3$), чем с I ($\epsilon = 3,8 \cdot 10^3$), что, по-видимому, связано с неблагоприятным стерическим влиянием ароматического ядра в I, как и в случае реактивов типа 2,2'-дихинолила и 2-пиридил-2'-хинолина^{11, 92}. Не имея 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

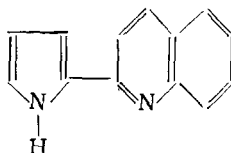


. Интересно, что Fe^{2+} не образует комплексов с 2-(2'-пи-

ридил)бензоксазолом (III) и 2-пирролил-2'-хинолином (IV) — возможно, из-за пониженной основности атома азота в пятичленном цикле⁹³. 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-оксида⁹⁴, однако для спектрофотометрии, из-за недостаточной интенсивности поглощения, мало пригодные.

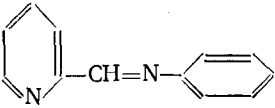
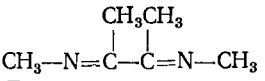
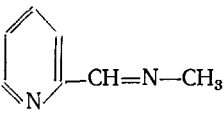
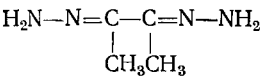
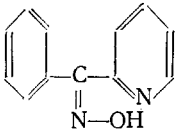
Сравнение структуры реактивов на железо и медь позволяет сделать заключение о двух специфических группировках¹³: $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ для Fe^{2+} и $\text{R}-\text{CH}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}-\text{R}$ для Cu^+ , где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 , NH_2 .

В зависимости от природы групп, непосредственно примыкающих к атомам азота ферроиновой группировки, может меняться характер комплексообразования лиганда с Fe^{2+} . Это видно из спектральных характеристик комплексов железа с лигандами, где непосредственно у атомов азота находятся различные группы^{95,96} (табл. 3). Так, *трис*-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 -пиридилкетоксима, то как и для всей группы реактивов оксимного и диоксимного рядов, характер комплексообразования его с различными металлами определяется способностью водородной группы замещаться на металл⁹⁷.

Положения 2,9 у фенантролина и 3,3' у дипиридила являются наиболее ответственными участками этих молекул за избирательностью их действия по отношению к железу и меди. Если наличие карбоксигруппы в положении 2 фенантролина превращает лиганд в тридентатный, то 3,3'-производные Dipy и 2,9-производные Phen с заместителями CH_3 , C_6H_5 , NH_2 вообще теряют способность к комплексообразованию с Fe^{II} . Последний факт объясняется стерическими препятствиями при координации железа, которые, однако, не проявляются при комплексообразовании с 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 *трис*-комплексы⁹⁶ с Fe^{2+} . С появлением и увеличением числа ароматических ядер при переходе от диацетилдиметилимина к фенантролину максимумы поглощения комплексов с Fe^{2+} сдвигаются в сторону коротких длин волн, удлинение же цепи сопряжения двойных связей в случае N-фенилимино-2-формилпиридина вызывает bathochromный сдвиг вследствие делокализации π -связей. Подобное bathochromное смещение на-

ТАБЛИЦА 3

Спектральные характеристики комплексов Fe^{2+} с лигандами, содержащими ферроиновую группировку^{95,96}

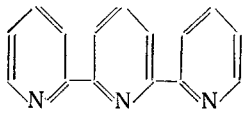
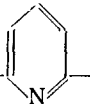
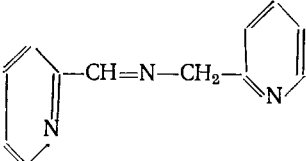
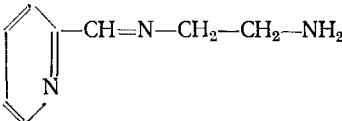
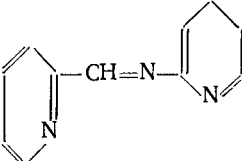
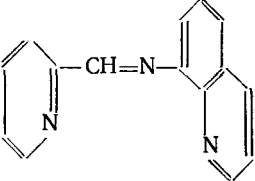
№ п/п	Лиганды	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
1	 N-Фенилимино-2-формилпиридин	578	—
2	 Диацетилдиметилимин	568	10,7
3	 N-Метилимино-2-формилпиридин	551	11,15
4	2,2'-Дипиридил	522	8,7
5	1,10-Фенантролин	510	11,5
6	 Дигидразон диацетила	444	7,0
7	 Фенил- α -пиридилкетоксим	560	15,6

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

2,2',2''-Трипиридил, как и 2,2'-дипиридил, является плоским лигандом, что подтверждается как рентгеноструктурными исследованиями, так и отсутствием оптически активных бис-трипиридных комплексов, например, с Ru^{2+} и Ni^{2+} ⁴⁶. 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 трипиридные и дипиридные

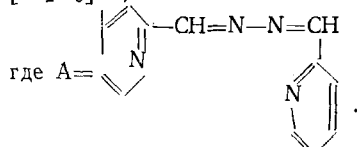
ТАБЛИЦА 4

Спектральная характеристика бис-комплексов Fe^{II} с лигандами,
имеющими трипиридильную $(-\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-)$ группировку⁹⁸

№ п/п	Лиганды	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1	 2,2',2''-Трипиридил	552	
2	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{CH}-$  $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$ бис-(N-Метилимино)-2,6-диформил- 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 комплексообразования⁹⁹.

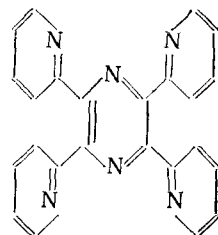
Так, тридентатный α -пиридинальдазин образует сильноокрашенные октаэдрические комплексы с Fe^{2+} и Ni^{2+} , однако известны и двудерные соединения типа $[\text{M}_2\text{A}_3]^{4+}$,



В этих комплексах лиганд А является бис-бидентатным.

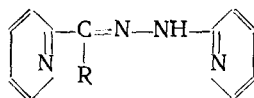
Получен также и комплекс железа с этим реагентом $[\text{FeA}_3]^{2+}$. Как и для Rhen и Dipy, наличие в положении 2-пиридинового ядра каких-либо заместителей сильно сказывается на координирующих свойствах подобных лигандов.

Интересно, что 2,3,5,6-тетракис-(α -пиридил)пиазин



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 пиазинового цикла вызывает резкое уменьшение донорных свойств другого; это находит подтверждение в том, что пиазин не образует бис-четвертичных аммониевых оснований. Однако для незамещенного пиазина известны соединения с Cu^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , в которых с металлом координированы оба атома азота пиазинового кольца¹⁰⁰.

В тридентатных лигандах производных гидразина общей формулы:



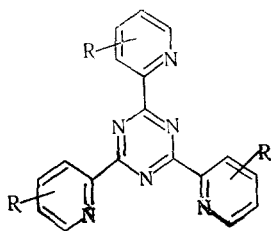
в зависимости от величины рН раствора могут входить в координацию либо три донорных атома азота (с образованием комплексных катионов $[\text{MA}_2]^{2+}$), либо (в щелочной среде) все четыре N-атома с образованием нейтральных бис-комплексов¹⁰¹. Обратимость подобных превращений может быть использована для технологических способов очистки металлов, так как в щелочном растворе эти нейтральные комплексы хорошо экстрагируются.

Для трипиридила, кроме комплексов с Fe^{2+} и Co^{2+} , описаны комплексы с четырехвалентной платиной $[\text{PtTipyCl}_3]\text{Cl}$, а также пятикоординационные комплексы типа $[\text{MTipyX}_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}$), механизм образования которых недостаточно выяснен⁴⁵.

Одним из наиболее чувствительных реактивов на Fe^{II} является 4,4',4''-трифенил-2,2',2''-трипиридил (террозит)¹⁰² ($\epsilon_{583} = 3,02 \cdot 10^4$), 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 Fe^{II} наиболее чувствительными оказались 2,4,6-производные 1,3,5-триазина общей формулы:

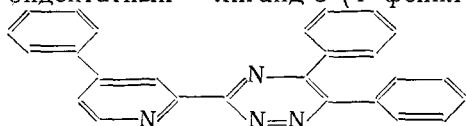


для комплексов которых при $R = \epsilon = 2,26 \cdot 10^4$; $R = 4\text{-Et}$ $\epsilon = 2,44 \cdot 10^4$, а при $R = 4\text{-Ph}$ $\epsilon = 2,52 \cdot 10^4$. Сравнительная доступность 2,4,6-три-(α -пиридил) 1,3,5-триазина и обусловило его широкое применение для определения железа в различных объектах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

При наличии в кольце триазина аминогрупп комплексообразующая способность лиганда сильно снижается, причем это снижение находится в аддитивной зависимости от числа таких групп. Если ϵ для комплекса железа с 2-амино-4,6-ди-(α -пиридил)-1,3,5-триазином уменьшается больше, чем в 2 раза по сравнению с три-(α -пиридил)-1,3,5-триазином ($\epsilon_{497} = 8,0 \cdot 10^3$), то для 2,4-диамино-6-(α -пиридил)-1,3,5-триазина $\epsilon_{455} = 3,0 \cdot 10^2$, а триаминопроизводное 1,3,5-триазина (меламин) вообще не образует комплекса с Fe^{II} . Введение этильных и фенильных заместителей в ядро пиридина, как и следовало ожидать, несколько увеличивает ϵ комплексов. Применение полярного экстрагента нитробензола также позволяет повысить интенсивность поглощения комплексов ¹⁰⁵. При этом значения ϵ , 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 ^{106, 107}.

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



, уступающий по чувствительности

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

Комплексы N-гетероциклических амидразонов, содержащих ферроиную группировку, как правило, малоустойчивы даже при больших избытках реактива. Однако в ряде случаев они могут быть использованы в качестве кислотно-основных индикаторов, благодаря наличию в молекуле атома водорода, способного в щелочной среде отщепляться ¹⁰¹.

Разработан комбинированный метод совместного определения меди и железа с использованием 3-(2'-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазина и способности Cu образовывать прочный комплекс с CN^- -ионами в присутствии этого реактива ¹⁰⁹. Концентрацию меди определяют по уменьшению

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

Из изомерных фенантролинов и дипиридилов в спектрофотометрических методах используют 6-окси-1,7-Phen (аналог 8-оксихинолина) для определения железа и ванадия ^{110, 111} и 2,3'-дипиридил для определения ниобия и титана в виде смешанных комплексов с салициловой кислотой и пирокатехином ¹¹²; германия ¹¹³ и уранила ¹¹⁴.

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

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 сульфоталеинового ряда (бромфеноловым синим) интенсивно окрашен ¹¹⁷ ($\epsilon_{630}=5,9 \cdot 10^4$) и хорошо экстрагируется смесью 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 CHCl_3 синий комплекс NiDz_2Phen , интенсивность окраски которого выше, чем дитизоната ($\epsilon=4,91 \cdot 10^4$).

Если для Cu^+ , вследствие устойчивости пространственной конфигурации характерны простые комплексы с поляризующимися лигандами типа фенантролина и дипиридила, то легко деформируемые ионы Cu^{2+} легко образуют смешанные комплексы, давая прочные ковалентные связи с различными лигандами. Известны, например, комплексы Cu^{2+} с Dipy и глицином, 2-пиридинкарбоновой кислотой, 8-оксихинолинсульфокислотой, ацетилацетоном ^{119–123}, бигуанидином и двухосновными шиффовыми основаниями ^{124, 125}. 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» — тетрахлоротетраинодофлуоресцеин), экстрагируемого хлороформом и этилацетатом ($\epsilon_{570}=7,8 \cdot 10^4$). Этим методом 1 мкг 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 неocupроином в присутствии EDTA¹²⁶.

Поскольку многие металлы с фенантролином и RBE образуют комплексы подобного типа^{127, 128} (табл. 5), для повышения избирательности метода необходимо использовать маскирующие вещества.

ТАБЛИЦА 5

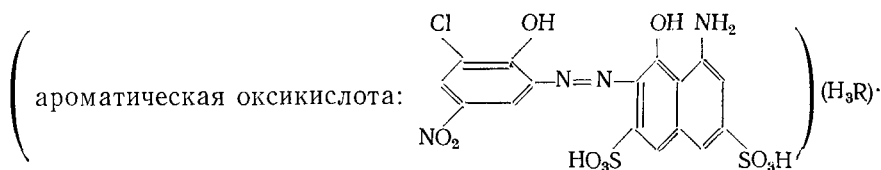
Сравнительная характеристика интенсивности светопоглощения дитизонатов металлов и их смешанных комплексов состава $[\text{MPhen}_2\text{RBE}]^{127}$

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

Разработан высокочувствительный метод определения Ag^{+} с другими производными флуоресцеина — бромпиirroгаллоловым 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 AgBPR ($\epsilon_{390} = 1,0 \cdot 10^4$). При избытке фенантролина Fe^{2+} не мешает определению¹²⁹.

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} М. Конечная точка титрования определяется фотометрически или визуально по флуоресценции смешанного комплекса $\text{AgPhen}_2\text{BPR}$ (или $\text{AgPhen}_2\text{RBE}$)¹³⁰. Серебро в концентрации 0,2—15 мкг/мл определяется в виде смешанного комплекса с дипиридиллом и сульфарсазеном (Na-солью 4''-нитробензол-1',4-диазаамино-1,1'-азобензол-2'-арсоно-4'-сульфокислоты), представляющем собой трехосновную кислоту¹³¹. Предварительная экстракция дитизоном устраняет влияние катионов Hg^{2+} , Cu^{+} , Pd^{2+} и анионов SO_4^{2-} , Cl^{-} , 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 серебра¹³² ($\epsilon_{630} = 4,0 \cdot 10^4$). 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-

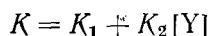
разце ¹³³ (краткие данные о влиянии посторонних ионов приведены в табл. 2).

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 Ni^{2+} изучалось влияние природы аминов на прочность смешанных соединений. Так, замещение пиридина на NH_3 легче происходит в комплексах 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 π -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 Co^{2+} и Zn^{2+} одинакова, а для меди более устойчивыми являются смешанные комплексы.

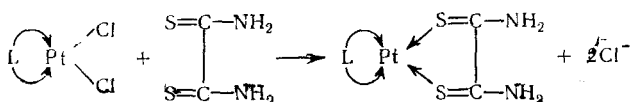
Если характер связи в комплексах меди при переходе от *Dipy* к дихинолилу изменяется мало, а для железа главную роль играют стерические факторы, то для Au^{III} в комплексах с дихинолином создаются благоприятные условия для увеличения ковалентности связи. Это проявляется, например, в том, что комплексы $[AuDipyX_2]^+$ являются электролитами ¹³⁶, в то время как $[Au(дихинолил)X_3]$ — неэлектролиты ¹³⁷. Изучение комплексообразования между монокомплексами никеля с фенантролином и его производными, с одной стороны, и диэтилендиамином и нитрилотриуксусной кислотой, — с другой, показало ¹³⁸, что, хотя природа заместителя в *Phen* и влияет на скорость образования смешанного комплекса, определяющей стадией процесса является дегидратирование катиона $NiPhen^{2+}$. На основании ИК-спектров комплексов $Fe(CN)_2 \cdot (5-X-Phen)_2$ ($X=Cl, NO_2, CH_3, C_6H_5$) сделан вывод об усилении связи $Fe-NC$ 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 Fe^{2+} , Ru^{2+} и Os^{2+} π -связанность CN -групп с центральным атомом металла усиливается от Fe к Os ¹⁴⁰. Повышение ковалентности связи металл — лиганд и устойчивости двухвалентного состояния в ряду $Fe < Ru < Os$ характерно и для соединений ¹⁴¹ типа $MDipy_2Cl_2$, а в ряду $Ni^{2+} < Pd^{2+} < Pt^{2+}$ — для соединений типа $[MAminX_2]$ ($Amin=Phen, Dipy$) ^{42, 142, 143}.

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



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

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



показало¹⁴⁶, что наиболее реакционноспособным является дипиридилный комплекс, хотя по данным ИК-спектроскопии именно в этом комплексе связь Pt—Cl наиболее прочная¹⁴⁷. 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 комплексов¹⁴⁸ Pd²⁺ и Pt²⁺ типа [MDipyX₂] (X=SCN⁻, SeCN⁻). В водных растворах более устойчивы роданиды, в которых металл координируется с атомом азота, и селеноцианаты, в которых осуществляется координация металла с атомом селена. Смешанные комплексы с Phen и Dipy используются для аналитического определения Sc, PЗЭ и UO₂²⁺. Многие восьмикоординационные соединения Sc и PЗЭ с фенантролином и теноилтрифторацетоном¹⁴⁹, ацетилацетоном¹⁵⁰, купфероном и 5,7-дибром-8-оксихинолином¹⁵¹ хорошо экстрагируются бензолом и другими растворителями в кислых средах. Эти комплексы, как правило, слабо окрашены, однако различия в экстрагируемости, связанные с величинами ионных радиусов PЗЭ, по-видимому, могут быть использованы для экстракционных определений с применением изотопов.

Некоторые смешанные комплексы Eu, Sm, Tb, Dy с дипиридилем и теноилтрифторацетоном, дибензоилметаном и др. флуоресцируют, причем, как правило, сильнее, чем простые комплексы^{152, 153}. Вероятно, молекулы дипиридила создают благоприятные асимметричные поля для f—f-переходов¹⁵⁴.

Комплекс уранила с фенантролином и теноилтрифторацетоном также хорошо экстрагируется бензолом, а его растворы флуоресцируют при облучении длинноволновым УФ-светом¹⁵⁵.

Высокозарядные катионы, как правило, образуют малопрочные комплексы с лигандами типа фенантролина, которые стабилизируют обычно низшие степени окисления (Fe²⁺, Cu⁺, Ru²⁺, Ti³⁺). Стабилизация трехвалентного титана, весьма неустойчивого в обычных условиях, позволяет определить его в присутствии Ti^{IV} и стократного избытка фенантролина или дипиридила в виде *трис*-комплекса. В присутствии H₂C₂O₄ четырехвалентный титан, связанный в анионный комплекс, не экстрагируется ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой, а комплекс трехвалентного титана хорошо экстрагируется¹⁵⁶ (*K*_{распр.} ≈ 1000). Для изучения устойчивости комплексов Ti и Zr с фенантролином применялся также металлиндикаторный метод^{157, 158}.

Более устойчивы смешанные комплексы высокозарядных катионов. Для открытия фенолов в бумажной хроматографии используется¹⁵⁹ спиртовой раствор дипиридила с FeCl₃.

Известны многие комплексы^{160–163} 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^V и Ti^{IV} характерно образование анионных комплексов, которые с катионами органических оснований как алифатического, так и ароматического ряда дают в слабокислых растворах осадки, экстрагируемые хлороформом¹⁶⁴. Разработаны довольно чувствительные методики определения ниобия в виде смешанных комплексов с фенантролином и пирокатехином или SCN⁻-ионами¹⁶⁵. Определенных зависимостей между

рК 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 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 ($\sim 0,5$ мин.). Механизм реакции не выяснен, но установлено, что наибольшая интенсивность окраски наблюдается при соотношении $[\text{Mo}^{\text{VI}}]/[\text{Mo}^{\text{V}}] = 1:5$, и использовании фенантролина. В случае применения производных фенантролина значения ϵ снижаются; для трипиридила $\epsilon_{508} \approx 880$; батофенантролин образует нерастворимый белый осадок. Эта же реакция используется для капельного обнаружения Мо в количестве 0,2 мкг в 0,5 мл раствора, по окраске бензольного экстракта^{166, 167}.

Отмечено образование сложных двуядерных соединений Cr^{3+} с фенантролином^{61, 168}, однако механизм этих процессов также не изучен.

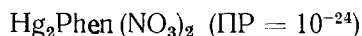
III. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Двухвалентные металлы Co, Zn, Ni, Cu, а также Bi^{3+} в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов, NH_4^+ , Al, Cr, Be и Sc с фенантролином и SCN^- -ионами образуют нерастворимые смешанные комплексы, пригодные для весового определения этих металлов^{169–171}.

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 формой¹⁷². Для определения уранила применяется комбинированный метод, основанный на предварительном осаждении смешанного комплекса с Phen и *m*-аминобензойной кислотой $\text{UO}_2(m\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Phen}_4$ и последующем титровании комплекса нитритом¹⁷³. Смешанные комплексы, но более растворимые, образуют также пара- и орто-аминокислоты.

При гетерометрическом титровании фенантролином фосфорно-вольфрамовой кислоты¹⁷⁴ можно определить $2,5 \cdot 10^{-3}$ М гетерополикислоты или 10^{-3} М фенантролина. Структура образующегося комплекса не изучена. Разработаны также методы гетерометрического титрования Pd, Pt и Au в виде смешанных комплексов с фенантролином и SCN^- - или Cl^- -ионами¹⁷⁵. 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 ферроином¹⁷⁶. На нерастворимости смешанных комплексов скандия и ванадила с фенантролином и теноилтрифторацетонном основаны турбидиметрические методы^{149, 163} их определения в водных растворах. Нерастворимое соединение с Phen

образует одновалентная ртуть ¹⁷⁷:



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 ¹⁴⁶. Поскольку ассоциат ферроина с этим красителем экстрагируется в узком интервале pH 8,7—8,9, предварительно железо осаждают в виде ферроиниодида. Косвенный метод ⁸⁰ определения лития основан на осаждении LiKFeIO_6 с последующим разложением и определением железа с Phen.

На образовании осадка CuPhenSO_4 с последующим разложением его аммиаком и экстракцией Phen хлороформом основан метод ¹⁷⁸ регенерации Phen (до 86%) из ферроиновых комплексов.

Турбидиметрический метод ¹⁷⁹ определения Cd^{2+} основан на нерастворимости CdPhenI_2 . Предложены также весовые методы определения Cd^{2+} и UO_2^{2+} с 2,3'-Dipy ¹⁴³.

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

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	Cu^{2+}	0,0005—0,003 г	0,1—0,6	169
	Zn^{2+}	0,0005—0,003 г	0,1—0,6	169
	Ni^{2+}	0,0005—0,003 г	0,1—0,6	169
	Co^{2+}	0,0001 г	—	170
	Bi^{3+}	0,005—0,020 г	1,5	171
1,10-Фенантролин и <i>m</i> -аминобензойная к-та	UO_2^{2+}	0,01 г	0,2	173
1,10-Фенантролин и молибдат натрия	H_2PO_4^-	0,001—0,01 г	—	172
1,10-Фенантролин	Фосфорно-вольфрамовая гетерополиоксидная кислота	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	—	174
$\text{K}_2[\text{FePhen}(\text{CN})_4]$	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^{183–186} 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 обуславливает 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^{III} ¹⁵⁶ в присутствии Ti^{IV} и широко применять для определения различных анионов ферроин $[FePhen_3]^{2+}$, окислительно-восстановительный потенциал которого $E_0 = -1,06$ в, в то время, как $E_{0Fe(H_2O)_6^{2+}/Fe(H_2O)_6^{3+}} = -0,77$ в. Для 2,3,4-замещенных фенантролинов Fe и Cu^{II} наблюдается линейная зависимость между окислительно-восстановительными потенциалами и константами диссоциации лигандов¹⁸⁷. Использование замещенных фенантролинов позволило создать целую серию оксидиметрических индикаторов²²:

Индикаторы	E_0 в 1M H_2SO_4 , в
$[(5-NO_2Phen)_3Fe]^{2+}$	1,25
$[(5-SO_4Phen)_3Fe]^{2+}$	1,20
$[FePhen_3]^{2+}$	1,06
$[(5-CH_3Phen)_3Fe]^{2+}$	1,02
$[(5,6-(CH_3)_2Phen)_3Fe]^{2+}$	0,97
$[(4,7-(CH_3)_2Phen)_3Fe]^{2+}$	0,88
$[(3,4,7,8-(CH_3)_4Phen)_3Fe]^{2+}$	0,81

Устойчивый комплекс ванадия $[VPhen_3]^{2+}$ также употребляется как редокс-индикатор¹⁸⁸ при титровании двухвалентным хромом хлорного железа. Аналогичный дипиридилный 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 структуру¹⁸⁹.

Весьма устойчиво в водных растворах соединение рения $Na_2[Re(CN)_4Dipy]$, хотя рений и находится в нем в несвойственном ему двухвалентном состоянии. Кислота $H_2[Re(CN)_4Dipy]$ является очень сильной кислотой ($pK_2 = 2,23$); она дает нерастворимые осадки со многими катионами¹⁹⁰: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и др.

Для соединений рения с дипиридилом, где Re находится в низших валентных состояниях, характерно двуядерное строение¹⁹¹. 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 метод¹⁹², включающий его предварительную экстракцию в виде $MnPhen_2(SCN)_2$ с последующим титрованием этого комплекса в кислой среде $KMnO_4$. Хотя ион Mn^{2+} вследствие d^5 -конфигурации очень устойчив в кислых рас-

творах, однако перманганат калия^{193, 194} в присутствии фенантролина окисляет его в среде концентрированной HCl до Mn^{3+} . В аммиачно-ацетатном буфере Mn^{2+} более прочно связывается с EDTA, чем с фенантролином, что и используется для его маскировки⁵ при определении Ni, Co.

Окислительно-восстановительные системы часто выступают катализаторами реакций между двумя другими системами, если они имеют промежуточное значение редокс-потенциала. Так, система $[CoDipy_3]^{2+} \rightleftharpoons [CoDipy_3]^{3+} + e$ ($E_0 = -0,91$ в в 50%-ном спирте и $-1,2$ в в H_2O) является катализатором при восстановлении ароматических нитросоединений боргидридом натрия¹⁹⁵.

Трис-дипиридилный комплекс железа катализирует цепную реакцию разложения перекиси водорода⁴⁶, а комплексы меди являются катализаторами хемилюминесценции⁹⁰.

При взаимодействии в эфире ацетилацетоната железа и моноэтилата диэтилалюминия синтезирован комплекс $[(C_2H_5)_2Dipy_2Fe]^{3+}$, являющийся очень активным катализатором циклополимеризации бутадиена, ацетилена и акрилонитрила¹⁹⁶, 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 каталитического действия¹⁹⁷.

Так, с помощью изотопного метода показано, что при окислении кислородом катиона $[CuDipy_2]^+$ образуется перекись водорода, причем молекулы воды в реакции участия не принимают¹⁹⁸. Этот факт очень важен для понимания роли катиона $[CuDipy_2]^+$ в процессе хемилюминесценции.

Хлорид Co^{II} в присутствии фенантролина является переносчиком кислорода¹⁹⁹. Высокая скорость электронного переноса в комплексах металлов с лигандами типа Phen обуславливает 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^{22, 200}. Скорости электронного переноса в подобных комплексах намного превосходят скорости комплексообразования⁴⁶.

Изучение оптических свойств системы $D-[OsDipy_3]^{2+} - L-[OsDipy_3]^{+4}$ показало, что потеря оптической активности и электронный перенос в этой системе происходят с одинаковой скоростью и одновременно^{201, 202}.

Большая разница потенциалов между системами Co^{2+}/Co^{3+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} в присутствии фенантролина, а также стабилизация состояний Co^{3+} и Fe^{2+} этим лигандом и, следовательно, получение отчетливой конечной точки титрования ($\Delta\nu = 600$ мв) используется при потенциометрическом титровании Co^{II} трехвалентным железом²⁰³. Так, можно определять кобальт в металлическом никеле. Образовавшийся при этом ферроин определяют спектрофотометрически или оттитровывают Ce^{IV} ²⁰⁴. Можно также непосредственно титровать двухвалентный кобальт солью четырехвалентного церия в присутствии ферроина как редокс-индикатора²⁰⁵. Подобные косвенные методы с использованием хлорного железа в присутствии фенантролина применялись также при определении U^{IV} ²⁰⁶, ниобия²⁰⁷, ванадия²⁰⁸ и витамина E²⁰⁹.

Чувствительный метод²¹⁰ определения следов перекиси водорода основан на реакции последней с ферроином или батофенантролином железа.

Низкие потенциалы перехода $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ обуславливают использование комплексов меди с дихинолилом и 2,9-дизамещенными фенантролина для определения окислителей и восстановителей (глюкозы, креатина, аскорбиновой и мочевой кислот²¹¹).

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); ($E_{\text{окл}} = 0,656 \text{ в}$). Потенциал этой системы практически не зависит от pH среды. Первый из этих комплексов имеет четкий максимум поглощения при $\lambda = 462 \text{ нм}$, второй практически не поглощает в этой области. Измерение оптической плотности при $\lambda = 462 \text{ нм}$ 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	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	pH	Чувствительность	Ссылки на литературу
Ферроин	H_2O_2	510	11,1	2—9	10^{-5} М	210
Батофенантролинат железа	H_2O_2	533	22,4	4	10^{-6} М	210
$\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Phen}]$	<i>Восстановители:</i>				$\text{мкг}/100 \text{ мл}$	212
	Гидрохинон, аскорб. к-та, танин, гидросиламин, гидразин, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	462		2	60—300 100—500 16—490 30—300 4—50 130—550 400—4800	
	<i>Окислители:</i>				$\text{мкг}/100 \text{ мл}$	
	Ce^{IV} , Cr^{VI} , MnO_4^- , IO_4^-	462		2	60—560 10—70 30—120 110—460	
	U^{IV}	510	11,1	1,5—5		206
$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Phen}]$						
1,10-Фенантролин и FeCl_3						

ограничением этого метода является недостаточно высокая скорость окислительно-восстановительных процессов при определении того или иного вещества²¹². Природа заместителя заметно влияет на кинетику окисления ферроинов четырехвалентным церием⁴⁶: оказалось, что 5-нитроферроин окисляется на несколько порядков медленнее, чем ферроин.

Исследование скорости окисления Ru^{2+} трехвалентным таллием показало, что скорости окисления в D_2O значительно меньше, чем в воде, что, по-видимому, указывает на роль протона при окислении²¹³.

Установлено, что фенантролин и дипиридил ускоряют окисление яблочной и молочной кислот²¹⁴ хромовой кислотой. Изучение механизма данного процесса имеет важное значение для выяснения роли этих кислот в биохимических превращениях.

Кинетическое изучение реакции восстановления Pt^{IV} трис-дипиридилным комплексом двухвалентного хрома позволило установить, что в

водных растворах стабильные соединения Pt^{IV} , как правило, содержат две OH^- -группы²¹⁵.

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.

В. 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^{3, 4, 90, 156, 188, 216-218}.

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 катализатора¹⁹⁶ $[(C_2H_5)_2Dipy_2Fe]^{3+}$. Многие комплексы металлов восьмой группы с лигандами, содержащими дипиридилные группировки и группы $=NH$, являются также эффективными биологическими катализаторами. Биологическая активность этих соединений зависит от природы координированного металла, что используется при создании фармацевтических препаратов²¹⁹. Способность атома водорода группы $=NH$ в таких лигандах обратимо замещаться на металл может быть использована для технологической очистки металлов и в анализе²¹⁹.

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 металлов⁴⁴.

В связи с возрастающим применением в химии и технологии неводных растворов все большее распространение в анализе находят комплексы металлов. Так, дициано-бис-фенантролинат Fe^{II} (ферроцифен) и аналогичный комплекс Ru^{II} , 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.)^{220, 221}. Представляет интерес селективное определение диэтилцинка (в присутствии продуктов его гидролиза) с фенантролином в толуоле (спектрофотометрическим или термометрическим методами)²²².

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 комплекса²²³.

Для отделения следов железа ($10^{-7}\%$) от Ni, Cr, Mn, Sn была применена адсорбция комплекса железа на силикагеле с последующим определением его фотометрическим методом²²⁴.

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 FeCl_3 методом бумажной хроматографии¹⁵⁹. Для определения са-
мых производных фенантролина и дипиридила чаще всего применяют
весовые или фотометрические методы с использованием различных
катионов металлов²²¹.

Фталевая кислота в количестве 10^{-5} М может быть определена
косвенным атомно-адсорбционным методом с предварительной экстрак-
цией метилизобутилкетонотом фталата неocupроинового комплекса Cu^{I} ²²⁵.

Практическое применение в радиодозиметрии нашел коричневый дву-
ядерный комплекс Fe^{III} с фенантролином, который под действием γ -лучей
разлагается с образованием определенного количества ферроина, про-
порционального дозе облучения²²⁶.

В последние годы значительно возросло количество исследований с
применением новых физических методов^{227–230}. Использование данных
ЯМР-, ЭПР-, масс-спектроскопии и квантово-химических расчетов позво-
ляет в ряде случаев выяснить влияние электронных и структурных фак-
торов, природы растворителя, температуры, давления на химико-анали-
тические свойства систем металлов с указанными лигандами^{231–234}.
Установление зависимостей между кинетическими и термодинамически-
ми 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 комп-
лексов в зависимости от природы лигандов и растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. U. M. Irving, F. G. Rossoti, *Analyst*, **77**, 801 (1952).
2. J. Tasuku, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 702 (1969).
3. X. Tadao, K. Tosuaku, *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. Commun.*, **24**, 3103 (1959).
7. Н. Кейси, Х. Кнеко, Д. Таэко, Н. Сэйко, *Japan Analyst*, **12**, 854 (1963); *РЖХим*, **1964**, 19Г20.
8. H. Irving, D. U. Mellor, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5233.
9. H. 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. McCurdy, H. Diehl, *Analyst*, **77**, 418 (1952).
15. B. G. Stephens, U. A. Sudeth, *Analyt. Chem.*, **39**, 1479 (1967).
16. E. N. Pollock, A. N. Miguel, Там же, **39**, 272 (1967).
17. E. Gagliardi, P. Höhn, *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 реактивы*, «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. Sylva, *Austral. J. Chem.*, **20**, 217 (1967).
31. H. A. Goodwin, R. N. Sylva, Там же, **22**, 2013 (1969).
32. I. M. Kolthoff, T. S. Lee, D. L. Leussing, *Analyt. Chem.*, **20**, 985 (1948).
33. I. M. Kolthoff, 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. Riceruto, A. Orio, 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. К. Татибана, 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. a. 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. Wicholas, 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. Burianée, 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. a. 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. Загора, И. А. Шевчук, Ф. В. Лалшин, Гидрохимические материалы, **40**, 194 (1965).
71. E. T. Penner, W. R. Inman, 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. kyushu. 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. Trivisohne, 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. Х. 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. Bacon, *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. A. A. Schilt, *Talanta*, **13**, 895 (1966).
109. A. A. Schilt, J. Taylor, *Analyt. Chem.*, **42**, 220 (1970).
110. J. A. Donghetry, M. G. Mellon, Там же, **37**, 1096, (1965).
111. J. W. Duswalt, M. G. Mellon, Там же, **33**, 1782 (1961).
112. А. К. Асамов, *ДАН УзССР*, **8**, 29 (1963).
113. Ш. Т. Талипов, Р. Х. Джиянбаева, *Узб. хим. ж.*, **5**, 25 (1962).
114. Ш. 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. Кобянов, В. М. Савостинна, И. С. Добычинна, *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. Dhruvananda, 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. Лукашенкова, 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. Beker, 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. Orio, A. Dini, *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. Burmeister, F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **5**, 962 (1965).
149. Л. И. Кононенко, И. Т. Орлова, М. С. Полуэктов, *Укр. хім. 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. Sario, *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. Церковническая, 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. Barton, 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. Agarwal, 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. Еремينا, ДАН, **176**, 1300 (1967).
166. E. Havermans, F. Verbeek, J. Hoste, Analyt. chim. acta, **26**, 326 (1962).
167. V. P. Rao, K. V. Rao, P. V. Sarma, 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. Saceleau, Rev. roumaine chim., **1967**, 16.
174. M. Bobtelsky, J. Barzoly, Analyt. chim. acta, **28**, 82 (1963).
175. M. Bobtelsky, 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. Madeja, 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. Sargeson, Austral. J. Chem., **17**, 622 (1964).
182. W. W. Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyarias, 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. Schaffer, 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. Morifuji, S. Ikeda, T. Saido, Y. Uchida, A. Misono, 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. Gyarias, Nature, **166**, 481 (1950).
202. F. Eichler, A. C. Wahl, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4145 (1958).
203. F. Vydra, R. Přibil, 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. Přibil, 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. Tsen, 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. Церковническая, 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. Ramirlz, 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. Kumamaru, V. Hayashi, N. Okamoto, E. Tao, Y. Yamamoto, Analyt. chim. acta, **35**, 524 (1966).
226. I. Pucheault, J. Chem. Phys., **53**, 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 Hedec, 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. Thiir, T. Tanaka, T. Sirai, Y. Tamamoto, Japan Analyst., **18**, 563 (1969); РЖХим, **1970**, 3Г109.
240. Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Uemura, Analyt. chim. acta, **26**, 51 (1967).
241. K. Keja, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **86**, 741 (1965).
242. Е. Б. Сендэл, 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