

УДК 543.70

УСПЕХИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. М. Иванов

Рассмотрено влияние заместителей в диазо- и азосоставляющих на свойства гетероциклических азосоединений пиридинового, анабазинового, тиазольного, хинолинового и антипиринового рядов и их соединений с ионами металлов. Указаны способы изменения чувствительности реагентов, устойчивости образующихся комплексов и селективности реакций с неорганическими ионами. Отмечены перспективы применения гетероциклических азосоединений в аналитической химии.

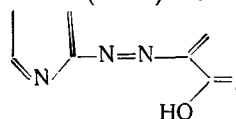
Библиография — 199 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.	456
II. Чувствительность ГАС.	458
III. Устойчивость комплексных соединений.	465
IV. Селективность гетероциклических азосоединений.	472
V. Перспективы изучения и использования ГАС в аналитической химии.	472

I. ВВЕДЕНИЕ

К гетероциклическим азосоединениям (ГАС) относят реагенты, содержащие группировку атомов



В ка-

честве диазосоставляющей используют амины азотсодержащих гетероциклов — пиридинового, тиазольного, бензтиазольного, хинолинового, пиримидинового, анабазинового, антипиринового и других рядов; в качестве азосоставляющей — ароматические соединения с оксигруппой — фенол, резорцин, нафтол, оксихинолин и т. д. Число публикаций по изучению и практическому применению ГАС в аналитической химии ежегодно возрастает: к 1964 г. их насчитывалось около 150, к 1968 г. — около 400, к 1972 г. — около 700, к концу 1975 г. — свыше 1100. ГАС широко применяют как реагенты для фотометрического и экстракционно-фотометрического определений, как комплексометрические индикаторы и как индикаторы при определении различных анионов методом осаждения¹⁻⁴. Реагенты образуют с ионами многих металлов интенсивно окрашенные соединения, реакции комплексообразования высоко контрастны, что и положено в основу многих методов определения неорганических ионов с использованием ГАС.

Основная часть работ посвящена практическому применению ГАС при анализе природных и промышленных объектов и лишь очень немногие работы посвящены выяснению причин высокой реакционной спо-

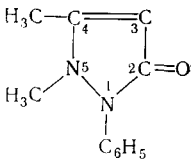
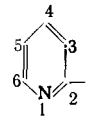
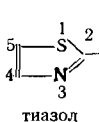
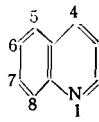
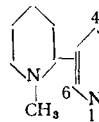
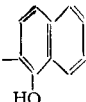
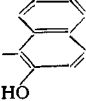
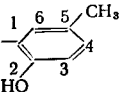
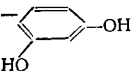
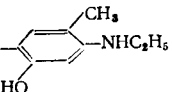
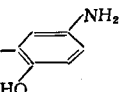
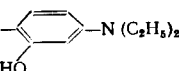
способности ГАС, изучению влияния заместителей на свойства реагентов и комплексов и другие теоретические проблемы.

В данной работе рассмотрены только оптические характеристики комплексов, поскольку, как отмечено выше, способность образовывать окрашенные комплексы с ионами металлов положена в основу методов определения последних.

Структурные формулы и рациональные названия ГАС, принятые в литературе, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Структурные формулы и рациональные названия гетероциклических азосоединений

Азосоставляющие	Диазосоставляющие				 антипирин
	 пиридин	 тиазол	 хинолин	 метиланабазин	
 НО	1-ПАН	1-ТАН	1-(2-ХАН)	1-МАН	1-АНАН
 НО	2-ПАН	2-ТАН	2-(2-ХАН)	2-МАН	2-АНАН
 НО	o-ПАК	o-ТАК	—	—	—
 НО	ПАР	ТАР	2-ХАР	МААР	АНАР
 НО	ПААК	ТААК	2-ХААК	МААК	АНАК
 НО	—	—	—	МАОФ I	—
 НО	ПААФ	ТААФ	2-ХААФ	МАОФ II	АНАФ

В работе использованы следующие обозначения: ϵ — молярный коэффициент поглощения; β — общая константа устойчивости комплекса; K_p — константа равновесия реакции комплексообразования; K_{OH} — константа диссоциации оксигруппы в *o*-положении к азогруппе; K_{NH} — константа диссоциации протонированного азота гетероцикла в *o*-положении к азогруппе; E — диэлектрическая проницаемость раствора; μ — ионная сила раствора.

Ценность фотометрических органических реагентов определяется совокупностью свойств реагентов и комплексов: чувствительностью и се-

лестивностью реагентов, контрастностью изменения окраски раствора при комплексообразовании, устойчивостью образующихся комплексов. Эти свойства и рассмотрены ниже.

II. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГАС

Чувствительность реагентов в фотометрическом анализе выражают предельным разбавлением или детектируемым минимумом. В последние годы все чаще используют в качестве характеристики чувствительности величину молярного коэффициента погашения как наиболее объективную: исходя из чувствительности прибора, минимально определяемой величины оптической плотности, объема раствора и толщины поглощающего слоя, по величине ϵ можно рассчитать предельное разбавление или детектируемый минимум. В данной работе для характеристики чувствительности реагента выбрана величина ϵ .

ТАБЛИЦА 2

Влияние диазосоставляющей на чувствительность определения ионов (производные резорцина) *

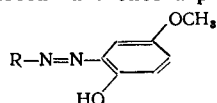
Реагент	$\epsilon \cdot 10^{-4}$				
	Cu (II)	Ga (III)	In (III)	Ni (II)	Co (II)
ПАР	5,9 ⁶	9,9 ⁶	3,3 ⁷	7,3 ⁸	6,0 ⁹
ТАР	3,1 ¹⁰	6,3 ¹¹	2,3 ¹²	6,6 ¹³	5,6 ⁹
2-ХАР	4,9 ¹⁴	4,7 ¹⁴	6,0 ¹⁴	5,5 ¹⁴	6,6 ¹⁴
МААР	5,4 ¹⁵	—	3,8 ¹⁶	—	—

* Сравниваются комплексы с диссоциированной *p*-оксигруппой.

Роль диазосоставляющей. Наиболее чувствительными являются, как правило, пиридиновые азосоединения. За ними следуют анабазиновые, 2-аминохинолиновые, тиазольные и, наконец, антипириновые. Эта закономерность подтверждена на реагентах ряда резорцина (табл. 2), моноэтиламино-*p*-крезола, *m*-диэтиламинофенола и справедлива для большинства ионов. Однако существенна не только природа гетероцикла, но и положение аминогруппы по отношению к гетероциклическому атому. Реагенты на основе 2-аминохинолина более чувствительны, чем на основе 8-аминохинолина. Например, для соединения Co(II) с 2-ХААК $\epsilon = 7,1 \cdot 10^4$, а с 8-ХААК $\epsilon = 6,0 \cdot 10^4$; для соединений галлия с теми же реагентами $9,8 \cdot 10^4$ и $7,4 \cdot 10^4$ соответственно; с 2-ХААФ $\epsilon = 10,5 \cdot 10^4$, а с 8-ХААФ $\epsilon = 7,7 \cdot 10^4$ ^{17, 18}. Для меди и индия также предпочтительнее производные 2-аминохинолина, чем производные 8-аминохинолина.

Увеличение числа гетероатомов в диазосоставляющей мало влияет на чувствительность реагентов, если диазосоставляющая не содержит конденсированных колец. Действительно, реагенты пиридинового и тиазольного рядов близки по чувствительности, хотя введение нового гетероатома — серы — может изменить реакционную способность реагентов и механизм комплексообразования. Существенно меняются оптические характеристики реагентов. Введение новых гетероатомов, например азота, существенно изменяет свойства реагента, максимумы светопоглощения, его форм, интенсивность светопоглощения, константы диссоциации (табл. 3). Изменяются и свойства комплексов; например, у соединений меди с ТАМФ, ТРАМФ и ТЕАМФ максимум светопоглощения лежит соответственно при 631, 578 и 578 нм, логарифмы констант

ТАБЛИЦА 3

Влияние числа гетероатомов азота на свойства реагентов ¹⁹ (2 об. % этанола)

Реагент (R)	Форма	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$p K_n$
ТАМФ 	H_2R^+	523	1,4	$-0,03 \pm 0,03$
	HR	468	1,2	$8,13 \pm 0,02$
	R^-	561	1,4	
ТРАМФ 	H_3R^{2+}	470	0,6	$-0,10 \pm 0,02$
	H_2R^+	432	0,5	$7,79 \pm 0,05$
	HR	520—550	0,5	$9,69 \pm 0,04$
	R^-	494	1,1	
ТЕАМФ 	H_3R^{2+}	468—480	1,4	$-2,81 \pm 0,05$
	H_2R^+	460	5,3	$3,37 \pm 0,06$
	HR	422	5,4	$8,69 \pm 0,06$
	R^-	503	9,2	

устойчивости 9,8; 16,28 и 10,56, а чувствительность практически одинакова: для соединения с ТРАМФ $\varepsilon = 0,71 \cdot 10^4$, а с ТЕАМФ — $0,84 \cdot 10^4$ ¹⁹.

Аналогична закономерность для шестичленных гетероциклов пиридинового и пиримидинового рядов; например, величина ε для соединений 2-(2-пиридилазо)-1-нафтола (1-ПАН) с Zn(II) равна $2,5 \cdot 10^4$, с Cu(II) — $2,1 \cdot 10^4$, а с Ni(II) — $2,2 \cdot 10^4$ ²⁰; для соединений 2-(2-пиримидилазо)-1-нафтола (1-ПИАН) с теми же ионами — $2,5 \cdot 10^4$; $2,0 \cdot 10^4$ и $2,1 \cdot 10^4$ соответственно ²¹. Незначительно (на 2—4 нм) различается и положение максимумов поглощения комплексов 1-ПАН и 1-ПИАН.

Таким образом, повышать чувствительность ГАС по отношению к ионам металлов следует в первую очередь не изменением природы диазосоставляющей, а другим способом, например введением заместителей в определенные положения. По данным ^{22, 23}, одноцентровые заместители с высоким значением параметра кулоновского интеграла, например хлор или бром, вводимые в положение 5 пиридинового кольца, могут существенно изменить чувствительность реагентов ^{24, 25}. Как правило, более чувствительны реагенты, содержащие в положении 5 бром, а не хлор (табл. 4, 5).

Влияние метильной группы можно проследить только на небольшом числе комплексов. Например, по отношению к индию чувствительность реагентов резорцинового ряда возрастает при введении метильной группы: для соединения с ПАР $\varepsilon = 3,3 \cdot 10^4$; с 4- CH_3 -ПАР, 5- CH_3 -ПАР и 6- CH_3 -ПАР соответственно $4,5 \cdot 10^4$; $3,9 \cdot 10^4$ и $4,3 \cdot 10^4$; бромпроизводное более чувствительно: $\varepsilon = 5,6 \cdot 10^4$ (с 5-Br-ПАР) ^{7, 14}. Для Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) и U(VI) более чувствителен ПАР, чем его аналоги, содержащие метильную группу в пиридиновом кольце ⁴³. Для этих ионов чувствительность уменьшается в ряду $\text{ПАР} > 4\text{-CH}_3\text{-ПАР} > 5\text{-CH}_3\text{-ПАР} > 6\text{-CH}_3\text{-ПАР}$. По-видимому, метилирование пиридинового или тиазольного ядер нежелательно, поскольку в большинстве случаев понижается чувствительность реагентов (табл. 6). Повышение чувствительности при взаимодействии с индием можно объяснить образованием соединений с соотношением $\text{M} : \text{R} = 1 : 3$ в случае метилированных аналогов ПАР в отличие от соединения $\text{M} : \text{R} = 1 : 1$ при взаимодействии индия с ПАР. Пониже-

ТАБЛИЦА 4

Сравнительная чувствительность 2-ПАН и его галоидпроизводных

Ион	2-ПАН ²⁸		5-Cl-ПАН ²⁸		5-Br-ПАН ²⁷	
	$\lambda_{\text{макс. нм}}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс. нм}}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс. нм}}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Mn(II)	562	4,8	566	7,2	574	7,2
Ni(II)	570	5,0	580	7—8	582	8—9
Cu(II)	564	4,4	567	5,8	572	5,2
Zn(II)	550	5,6	569	7,1	570	6,7
Pd(II)	678	1,9	670	0,8	695	1,8
Cd(II)	555	4,9	560	7,0	568	7,3

ТАБЛИЦА 5

Влияние галогенирования диазосоставляющей на чувствительность реагентов

Реагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$					
	Co(II)	Cu(II)	Pd(II)	Ga(III)	In(III)	Tl(III)
2-ПАН	3,0 ²⁸	4,4 ²⁷	1,4 ²⁷	2,2 ²⁹	1,9 ⁷	2,2 ³⁰
5-Br-ПАН	4,1 ³¹	5,2 ²⁷	1,8 ²⁷	—	1,1 ²⁷	—
ПААК	7,4 ³²	3,8 ³³	2,8 ³⁴	11,9 ³⁵	2,9 ³⁶	5,5 ³⁷
5-Br-ПААК	7,5 ³²	5,4 ³³	4,0 ³⁴	11,5 ³⁵	5,0 ³⁸	8,6 ²⁵
ПААФ	8,6 ³⁹	3,8 ²⁴	4,7 ⁴⁰	9,6 ⁴¹	7,5 ⁴²	6,6 ²⁵
5-Br-ПААФ	9,8 ³⁹	6,2 ²⁴	4,3 ⁴⁰	12,3 ⁴¹	7,8 ⁴²	11,9 ²⁵

ТАБЛИЦА 6

Влияние метилирования диазосоставляющей на чувствительность реагентов

Реагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$				
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Ga(III)	In(III)
ПАР	5,9 ⁵	7,1 ⁴⁴	6,0 ⁹	9,9 ⁶	3,3 ⁷
6-CH ₃ -ПАР	4,7 ¹⁴	5,1 ¹⁴	5,4 ¹⁴	4,2 ¹⁴	4,3 ¹⁴
ТАР	3,1 ¹⁰	6,6 ¹³	5,6 ⁹	6,3 ¹¹	—
4-CH ₃ -ТАР	2,4 ⁴⁵	—	3,8 ⁴⁶	—	—
ТААК	3,7 ⁴⁵	—	5,8 ⁴⁶	6,5 ⁴⁷	3,7 ⁴⁸
4-CH ₃ -ТААК	3,1 ⁴⁵	—	—	—	2,5 ⁴⁸

ние чувствительности в случае 3-CH₃-ПАР авторы⁴³ связывают с пространственными затруднениями, возникающими вследствие поворота оксигруппы азосоставляющей в *транс*-положение по отношению к заместителю в положении 3 диазосоставляющей. Если это так, то любой заместитель, особенно большого размера, введенный в положение 3 диазосоставляющей, должен понижать чувствительность реагента. Обнаруженная закономерность справедлива для большинства ионов (табл. 7). Дибромпроизводные почти всегда менее чувствительны по сравнению с монобромпроизводными, хотя в ряде случаев и превосходят небромированные реагенты.

Сульфогруппу обычно вводят для повышения растворимости реагента и комплекса; она мало изменяет чувствительность реагента и контрастность реакции. Например, для соединений палладия с ТАР и с 5-сульфо-ТАР $\varepsilon = 9,3 \cdot 10^3$, с 4-(2-тиазолилазо)-6-карбоксирезорцином $\varepsilon = 8,2 \cdot 10^3$, а с его 5-сульфопроизводным $\varepsilon = 6,9 \cdot 10^3$ ^{59, 60}.

Учитывая отмеченное выше влияние заместителей, можно заключить, что наиболее чувствительными должны быть реагенты на основе 5-бром-2-аминопиридина.

ТАБЛИЦА 7

Влияние бромирования на чувствительность реагентов

Реагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$								
	V(V)	Co(II)	Cu(II)	Ga(III)	Nb(V)	Pd(II)	In(III)	Tl(III)	Bi(III)
ПАР	3,6 ⁴⁸	6,0 ⁹	5,9 ⁵	10,2 ⁴⁹	3,5 ⁵⁰	1,8 ⁵¹	3,3 ⁷	2,9 ¹²	1,1 ⁵
5-Br-ПАР	—	5,6 ⁹	—	—	2,1 ⁵²	—	5,6 ⁷	—	—
3,5-ди-Br-ПАР	—	2,4 ⁹	—	—	1,6 ⁵²	—	—	—	—
ПААК	3,8 ⁵³	7,4 ³²	3,8 ³³	11,9 ³⁵	3,9 ⁵⁴	2,8 ³⁴	2,9 ³⁶	5,1 ³⁷	4,4 ⁵⁵
5-Br-ПААК	3,7 ⁵³	7,5 ³²	5,4 ³³	11,5 ³⁵	3,5 ⁵⁰	4,0 ³⁴	5,0 ³⁸	8,6 ²⁵	4,6 ⁵⁶
3,5-ди-Br-ПААК	4,1 ⁵³	6,0 ³²	4,7 ³³	10,4 ³⁵	2,3 ⁵⁰	3,5 ⁴³	4,3 ³⁸	5,2 ³⁷	5,2 ⁵⁶
ПААФ	6,0 ¹³	8,6 ³⁹	3,8 ²⁴	9,6 ⁵⁷	3,6 ⁵⁰	4,7 ⁴⁰	7,5 ⁴²	6,6 ⁵⁸	3,8 ⁵⁶
5-Br-ПААФ	4,0 ¹³	9,8 ³⁹	6,2 ²⁴	12,3 ⁴¹	3,0 ⁵²	4,3 ⁴⁰	7,8 ⁴²	11,9 ²⁵	5,8 ⁵⁶
3,5-ди-Br-ПААФ	5,0 ¹³	9,3 ³⁹	5,9 ²⁴	8,8 ⁴¹	2,0 ⁵²	4,1 ⁴⁰	5,0 ⁴²	9,2 ²⁵	6,6 ⁵⁶

ТАБЛИЦА 8

Влияние азосоставляющей на чувствительность реагентов

Реагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$				Реагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$			
	V(V)]	Co(II)	Nb(V)	Cu(II)		V(V)	Co(II)	Nb(V)	Cu(II)
o-ПАК	0,7 ⁵³	1,5 ³²	0,6 ⁵²	0,9 ⁵⁷	ПААФ	6,0 ⁵³	8,6 ³⁹	3,8 ⁵²	3,8 ²⁴
2-ПАН	1,7 ²⁷	3,0 ²⁸	—	4,4 ²⁷	ТАР	2,7 ⁵⁸	5,6 ⁹	3,2 ⁶⁹	3,1 ¹⁰
ПАР	3,6 ⁴⁸	6,0 ⁹	3,5 ⁵⁰	5,9 ⁵	ТААК	2,8 ⁶³	5,8 ⁴⁶	3,6 ⁷⁰	—
ПААК	3,8 ⁵³	7,4 ³²	3,9 ⁵⁴	3,8 ³³	ТААФ	3,5 ⁷¹	7,0 ³⁹	3,5 ⁷⁰	—

ТАБЛИЦА 9

Молярные коэффициенты погашения соединений анабазиновых азосоединений с ионами металлов

Реагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$				Реагент	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$			
	Mn(II)	Cu(II)	Co(II)	In(III)		Mn(II)	Cu(II)	Co(II)	In(III)
1-МАН	3,8 ⁷²	2,2 ¹⁵	0,8 ⁷³	1,9 ⁷⁴	МАОФ I	7,6 ⁷²	4,1 ¹⁵	—	—
МАОР	6,1 ⁷²	5,4 ¹⁵	—	3,8 ¹⁶	МАОФ II	11,2 ⁷²	5,6 ⁷⁵	7,8 ⁷⁵	6,1 ⁷⁵

Роль азосоставляющей. Квантовохимическим методом показано^{22, 23}, что заместители, вводимые в азосоставляющую в *p*-положение к азо-группе, могут существенно изменить чувствительность реагентов: чем большей поляризуемостью обладает заместитель, тем выше чувствительность реагента. Значит, чувствительность должна возрастать в ряду реагентов, содержащих заместитель: фенол < нафтол < резорцин < моноэтиламино-*p*-крезол < диэтиламинофенол. Наиболее часто используют производные нафтола, однако общей закономерности при использовании пиридиновых и анабазиновых азо-нафтолов не наблюдается. Например, у пиридилазо-нафтолов более чувствителен 1-ПАН, чем 2-ПАН (приведены величины $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ для соединений 1-ПАН и 2-ПАН соответственно): Ni(II) — 2,2; 1,9²⁰; Co(III) — 3,3; 2,5^{27, 31}; Co(II) — 3,9; 3,0^{28, 31}; Cu(II) — 4,8; 4,4^{27, 61}; Zn(II) — 6,6; 5,8^{62, 63}; Tl(III) — 3,9; 2,2^{30, 63}. У анабазиновых производных более чувствительны производные 2-нафтола (приведены величины $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ для соединений 1-МАН и 2-МАН соответственно): Cu(II) — 2,2; 3,0¹⁵; Co(II) — 1,0 и 1,9^{65, 66}. Влияние заместителя в азосоставляющей на чувствительность реагентов показано в табл. 8, 9.

Особое положение занимают производные резорцина, которые могут образовывать два типа комплексов. В кислой среде оксигруппа в *p*-по-

ТАБЛИЦА 10

Молярные коэффициенты погашения протонированных (MRH) и нормальных (MR) комплексов

Реагент	Ион	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$		Реагент	Ион	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
		MRH	MR			MRH	MR
ПАР	U(VI) ⁷⁶	1,9	3,8	ТАР	U(VI) ⁸¹	2,4	3,4
	Pd(II) ⁷⁷	1,5	1,8		Pd(II) ⁶⁹	0,9	2,2
	Rh(III) ⁷⁸	0,9	2,7		Rh(III) ⁸²	0,6	2,5
	Pt(II) ⁷⁹	2,3	6,0		Cu(II) ¹⁰	1,9	3,1
	Pr(III) ⁸⁰	1,1	2,0		Bi(III) ¹⁰	2,2	3,1
	Nd(III) ⁸⁰	1,1	4,0		Pb(II) ¹⁰	2,0	3,0
	Er(III) ⁸⁰	1,6	4,1		Zn(II) ¹⁰	3,1	3,5

ложении не диссоциирована и образуются комплексы, получившие в литературе название протонированных (MRH). Контрастность изменения окраски при комплексообразовании очень высока, особенно у комплексов Co(II) и платиновых металлов, чувствительность реагентов близка к чувствительности азопроизводных фенола. В нейтральной среде оксигруппа в *p*-положении начинает диссоциировать, что равносильно введению ауксохрома в молекулу реагента. Образуются комплексы, получившие в литературе название нормальных (MR), обладающие высокой интенсивностью окраски (табл. 10); эти комплексы экстрагируются только полярными растворителями типа спиртов. Переход протонированных комплексов в нормальные обратим и очень быстр. Протонированные комплексы могут найти применение в аналитической химии, несмотря на малую интенсивность окраски. Их образуют ионы только некоторых металлов, и в кислой среде, где высока селективность взаимодействия этих ионов с ГАС, комплексы хорошо экстрагируются неполярными растворителями. После селективной экстракции их можно реэкстрагировать буферным раствором в виде нормальных комплексов, имеющих высокие молярные коэффициенты погашения.

Влияние диссоциации *p*-оксигруппы на чувствительность реагентов убедительно доказано. Если группу прометиловать, то чувствительность реагентов сильно уменьшится, хотя контрастность реакции заметно не изменится (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Молярные коэффициенты погашения соединений с тиазолилазодиоксibenзолом и его метиловыми эфирами

Ион	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ для соединений с реагентом *		
	ТАР	ТАМР ⁸³	ТАМГ ⁸³
Cu(II)	3,1 (505) ¹⁰	3,1 (535)	1,3 (631)
Cd(II)	3,2 (500) ¹⁰	2,8 (508)	1,5 (598)
Hg(II)	—	2,8 (537)	1,4 (628)
Zn(II)	3,5 (500) ¹⁰	2,7 (513)	1,6 (594)
Ni(II)	6,6 (510) ¹³	3,1 (520)	1,5 (608)
Co(II)	5,6 (510) ⁹	2,8 (511)	0,9 (618)
U(VI)	3,4 (540) ⁸¹	2,0 (530) ⁸⁴	1,4 (610) ⁸⁴

* В скобках указан максимум светопоглощения, нм.

В азосоставляющей, как и в diazosоставляющей, есть положения, введение заместителей в которые резко уменьшает чувствительность реагентов, например положение 6. Действительно, если в это положение

переместить метоксигруппу (ТАМГ), чувствительность реагента сильно уменьшится, хотя столь же значительно изменится контрастность реакции (табл. 11). Сильное уменьшение чувствительности можно объяснить стерическими препятствиями, возникающими вследствие возможного поворота *o*-оксигруппы в *транс*-положение по отношению к гетероциклическому атому азота. Этим же объясняется, что производные *p*-крезола являются наименее чувствительными реагентами из всех указанных в табл. 8. Влияние размера заместителя у пиридиновых и тиазольных азосоединений различно, как это показано ниже на примере соединений урана(VI) с ПАР, ТАР и их производными⁸⁴:

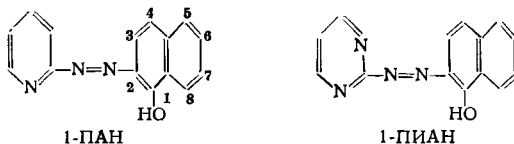
Реагент $\varepsilon \cdot 10^{-4}$	ПАР	6'-CH ₃ -ПАР	6'-C ₂ H ₅ -ПАР	6'-C ₃ H ₇ -ПАР	ТАР	6'-CH ₃ -ТАР	6'-C ₂ H ₅ -ТАР
	3,8	3,6	1,3	1,7	3,2	3,0	2,9

Введение заместителей в диазо- и азосоставляющие в положения, вызывающие стерические затруднения при комплексообразовании, резко уменьшает молярный коэффициент погашения. Например, для соединения Со(II) с ПАР $\varepsilon = 6,0 \cdot 10^4$, с 5-Br-ПАР $\varepsilon = 5,6 \cdot 10^4$, с 4-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-резорцином $\varepsilon = 2,4 \cdot 10^4$, с 4-(2-пиридилазо)-2,6-дибромрезорцином $\varepsilon = 5,2 \cdot 10^4$, а с 4-(3,5-ди-Br-2-пиридилазо)-2,6-дибромрезорцином $\varepsilon = 3,0 \cdot 10^4$.

Введение сульфогруппы в азосоставляющую практически не изменяет чувствительности реагентов, но влияет на кислотно-основные свойства лигандов (табл. 12). Наиболее контрастны реакции у 8-сульфопр-

ТАБЛИЦА 12

Влияние сульфирования нафталинового кольца на свойства соединений реагентов с ионами металлов

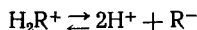


Реагент	pK_{NH}^*	pK_{OH}^*	Zn (II)		Cu (II)		Ni (II)		Pd (II)	
			λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1-ПАН ²⁰	2,29	10,00	545	2,5	566	2,1	548	2,2	—	—
1-ПАН-4-SO ₃ H	2,03	8,63	528	2,6	555	2,3	563	4,2	650	1,2
1-ПАН-5-SO ₃ H	2,39	9,11	543	2,3	567	2,3	580	4,1	631	0,9
1-ПАН-6-SO ₃ H	2,48	9,13	545	2,5	570	2,2	582	4,3	675	0,9
1-ПАН-7-SO ₃ H	2,46	9,09	543	2,6	569	2,2	579	4,2	670	1,0
1-ПАН-8-SO ₃ H	2,85	10,44	589	2,7	582	2,2	592	4,3	703	1,3
1-ПИАН ²¹	0,92	9,66	543	2,5	564	2,0	544	2,1	—	—
1-ПИАН-4-SO ₃ H	0,58	8,41	529	2,7	555	2,2	572	4,1	670	1,1
1-ПИАН-5-SO ₃ H	0,87	8,87	541	2,7	565	2,2	583	3,9	690	1,0
1-ПИАН-6-SO ₃ H	0,89	8,91	544	2,7	539	2,3	583	4,1	696	1,0
1-ПИАН-7-SO ₃ H	0,87	8,66	542	2,7	567	2,2	585	3,9	693	1,0
1-ПИАН-8-SO ₃ H	1,17	10,10	551	2,7	576	2,1	582	3,5	710	1,1

* $\mu = 0,1$; 50 об. % CH₃OH.

изводных, наименее — у 4-сульфопроизводных. Резкое увеличение чувствительности сульфопроизводных по отношению к никелю авторы^{20, 21} объясняют образованием в этих случаях соединений с отношением Ni:R = 1:2, в то время как у 1-ПАН и 1-ПИАН оно составляет 1:1. Интересную закономерность установили в²⁰; батохромный сдвиг при переходе от протонированной формы H₂R⁺ к полностью диссоциирован-

ной R^- пропорционален общей константе диссоциации



для 1-ПАН, 2-ПАН и сульфопроизводных. Вероятно, эта закономерность справедлива и для других реагентов, как установлено нами на примере 1-ПИАН и его сульфопроизводных; данные взяты из ²¹ (рис. 1, табл. 13).

ТАБЛИЦА 13

Максимумы светопоглощения и константы ионизации ПАН, ПИАИ и их сульфопроизводных

Реагент	λ , нм		ν , см ⁻¹		$\Delta\nu$, см ⁻¹	pK_{NH}	pK_{OH}	$pK_{NH} + pK_{OH}$
	H_2R^+	R^-	H_2R^+	R^-				
2-ПАН	425	495	23 530	20 200	3330	2,32	12,00	14,32
1-ПАН	460	514	21 740	19 460	2280	2,29	10,00	12,29
1-ПАН-4-SO ₃ H	465	498	21 510	20 080	1430	2,03	8,63	10,66
1-ПАН-5-SO ₃ H	463	510	21 600	19 610	1990	2,39	9,11	11,50
1-ПАН-6-SO ₃ H	465	513	21 510	19 490	2020	2,48	9,13	11,61
1-ПАН-7-SO ₃ H	465	512	21 510	19 530	1980	2,46	9,09	11,54
1-ПАН-8-SO ₃ H	468	532	21 370	18 800	2570	2,85	10,44	13,29
1-ПИАН	455	523	21 980	19 120	2860	0,92	9,66	10,58
1-ПИАН-4-SO ₃ H	445	508	22 470	19 690	2780	0,58	8,41	8,99
1-ПИАН-5-SO ₃ H	447	523	22 370	19 120	3250	0,87	8,87	9,74
1-ПИАН-6-SO ₃ H	452	527	22 120	18 980	3240	0,89	8,91	9,80
1-ПИАН-7-SO ₃ H	449	523	22 270	19 120	3150	0,87	8,66	9,53
1-ПИАН-8-SO ₃ H	448	531	22 320	18 830	3490	1,17	10,10	11,27

Экстракция позволяет повысить чувствительность реагента за счет концентрирования элемента. Влиянию диэлектрической проницаемости раствора, которую можно варьировать подбором растворителей, и использованием их смесей, до сих пор уделяли мало внимания. Примене-

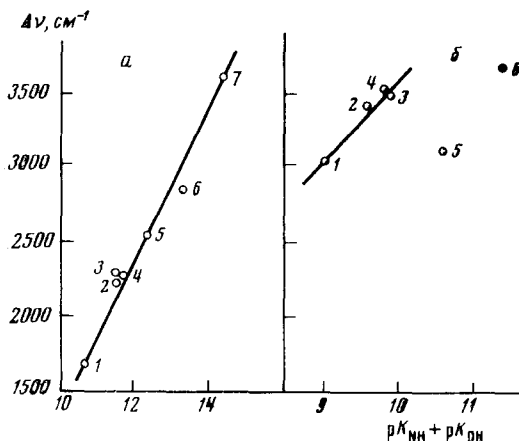


Рис. 1. Влияние основности лиганда на bathochromic сдвиг при реакции $RH_2^+ \rightleftharpoons R^- + 2H^+$ а) для пиридилазо-нафтолов ²⁰: 1 — 1-ПАН-4-SO₃H; 2 — 1-ПАН-5-SO₃H; 3 — 1-ПАН-6-SO₃H; 4 — 1-ПАН-7-SO₃H; 5 — 1-ПАН; 6 — 1-ПАН-8-SO₃H; 7 — 2-ПАН; б) для пиридилазо-нафтолов ²¹: 1 — 1-ПИАН-4-SO₃H; 2 — 1-ПИАН-7-SO₃H; 3 — 1-ПИАН-6-SO₃H; 4 — 1-ПИАН-5-SO₃H; 5 — 1-ПИАН; 6 — 1-ПИАН-8-SO₃H.

ние водно-органических и органических растворов позволяет изменять и молярные коэффициенты поглощения. Например, из изученных растворителей — CCl₄, CHCl₃, C₆H₆, диэтилового, диизопропилового эфиров и метилизобутилкетона чувствительность определения цинка ⁸⁵ и кадмия ⁸⁶ при помощи 5-Cl-2-ПАН максимальна в растворе диэтилового эфира (для цинка $\epsilon = 8,5 \cdot 10^4$, для кадмия $\epsilon = 6,6 \cdot 10^4$) и минимальна в растворе диизопропилового эфира ($5,1 \cdot 10^4$ и $5,4 \cdot 10^4$ для соединений цинка и

ТАБЛИЦА 14

Молярные коэффициенты погашения соединений кобальта (II) с ГАС в различных растворителях ³¹

Растворитель	Максимум светопоглощения (нм) и молярный коэффициент погашения ($\epsilon \cdot 10^{-4}$) комплексов Co (II) с реагентами				
	2-ПАН	Cl-ПАН	Br-ПАН	ТАН	Br-ТАН
CCl ₄	2,7 (500)	2,4 (535)	3,1 (540)	3,2 (550)	4,8 (570)
CHCl ₃	3,0 (525)	3,1 (535)	4,1 (540)	3,3 (555)	4,7 (570)
C ₆ H ₆	3,5 (530)	2,7 (535)	4,0 (540)	3,4 (550)	5,3 (570)
(C ₂ H ₅) ₂ O	3,2 (520)	— —	4,4 (540)	3,3 (550)	4,2 (560)
n-C ₈ H ₁₇ OH	2,7 (520)	2,9 (535)	4,6 (540)	3,3 (550)	— —

кадмия соответственно). Контрастность реакций почти не изменяется (табл. 14).

Достоинством ГАС является высокая контрастность изменения окраски раствора при комплексообразовании. Это обстоятельство обусловило широкое применение ГАС в качестве комплексометрических индикаторов. Особенно контрастны реакции с ГАС на основе производных крезол и реакции почти всех реагентов с ионами кобальта (III) и платиновых металлов: светопоглощение реагентов в максимуме светопоглощения комплекса практически равно нулю, а максимум светопоглощения комплекса смещается на 200 нм и больше по сравнению с максимумом светопоглощения реагентов в тех же условиях.

Улучшение аналитических свойств наиболее перспективных аналитических реагентов — ПААК и ПААФ их моногалогенированием увеличивает контрастность реакции комплексообразования вследствие батохромного сдвига; часто возрастает отношение молярных коэффициентов погашения комплекса и реагента ϵ_K/ϵ_P в максимуме светопоглощения комплекса, значительно увеличивается молярный коэффициент погашения соединения с моногалогенированным реагентом по сравнению с аналогичной величиной негалогенированного реагента. Низкая чувствительность азопроизводных *p*-крезола ограничивает использование этих реагентов в фотометрическом анализе, несмотря на высокую контрастность реакции (табл. 15).

ТАБЛИЦА 15

Контрастность реакций ПААК, ПААФ и их производных с ионами металлов

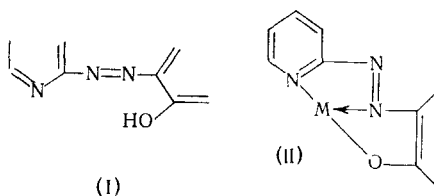
Реагент	Ga(III) ¹⁷		Cu(II) ²⁴		Nb(V) ²²	
	$\Delta\lambda$, нм	ϵ_K/ϵ_P	$\Delta\lambda$, нм	ϵ_K/ϵ_P	$\Delta\lambda$, нм	ϵ_K/ϵ_P
ПААК	100	91,0	105	2,7	145	41
5-Br-ПААК	110	100,0	105	14,9	145	31
3,5-Br-ПААК	115	94,5	105	4,9	140	20
ПААФ	110	46,0	100	5,9	145	38
5-Br-ПААФ	125	137,0	115	6,4	140	27
3,5-Br-ПААФ	120	52,0	110	7,3	145	17

III. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Устойчивость является важной характеристикой комплексного соединения, поскольку величины констант устойчивости комплексов и констант кислотной диссоциации лиганда позволяют расчетным путем найти оптимальные условия определения и сделать реакцию неорганического иона с выбранным лигандом максимально селективной.

Устойчивость комплексного соединения зависит от дентатности лиганда, основности донорных атомов в нем, кислотно-основных свойств функциональной группы, участвующей в комплексообразовании, координационного числа центрального иона, числа образующихся циклов и их размера, ионного радиуса центрального иона, молярного отношения при взаимодействии компонентов и от других факторов.

Большинство исследователей считает ГАС трехдентатными лигандами. В комплексообразовании участвует группа атомов (I), при этом образуются при взаимодействии с одним лигандом два цикла (II); из двух атомов азота азогруппы наиболее реакционноспособен более удаленный от гетероатома диазосоставляющей.



Полидентатность ГАС как лигандов объясняет высокую прочность комплексных соединений с ними. Исключение одного из атомов указанной группировки (I) и замена его атомом углерода сильно изменяют устойчивость комплексов. Например, для соединений меди с ПАР $\lg \beta_1 = 16,4$, с 2-ПАН — 16,0; с 4-(бензолазо)-резорцином — 13,9 (исключен атом азота гетероцикла и заменен на атом углерода); с 2-(-о-оксифенилиминометил)-пиридином $\lg \beta_1 = 13,8$ (азогруппа заменена на группу $-\text{CH}=\text{N}-$); с салицилиден-2-аминопиридином $\lg \beta_1 = 7,3$ (азогруппа заменена на группу $-\text{N}=\text{CH}-$) и с 4-(-2-пиридилазо)-диметиланилином $\lg \beta_1 = 5,2$ (исключена оксигруппа в азосоставляющей)².

Основность лиганда. Для гетероциклических соединений основность гетероцикла уменьшается в ряду (в скобках указана величина pK_a): 2-аминохиолин (7,34) > 2-аминопиридин (6,86) > 2-аминотиазол (5,39) > 2-аминобензтиазол (4,51) > 8-аминохиолин (3,99) > 2-аминопиримидин (3,54)⁸⁷. Введение гетероциклического атома азота или серы, обладающего неподеленной парой электронов, не участвующих в общей цепи сопряжения, равносильно введению сильного негативизирующего заместителя типа нитрогруппы. Кислотные свойства таких лигандов должны возрастать, а устойчивость образующихся комплексов уменьшаться. Если гетероатом вводить также в азосоставляющую, кислотность оксигруппы в о-положении в азогруппе возрастет, и тем больше, чем ближе к ней вводится гетероатом (резорциновые и диоксипиридиновые, нафталиновые и оксихинолиновые азопроизводные, табл. 16).

Влияние растворителя. Широкое применение органических реагентов в аналитической химии ставит проблему изучения влияния растворителей на кислотно-основные свойства лигандов и устойчивость комплексов. Если реагент присутствует в растворе в протонированной форме (протонирован гетероатом), его константа диссоциации возрастает при уменьшении диэлектрической проницаемости раствора, если же реагент присутствует в молекулярной или анионной форме, то его кислотные свойства уменьшаются при уменьшении диэлектрической проницаемости раствора. Эта закономерность справедлива для 1-(2-ХАН)⁸⁹, ПАН и ТАН⁹⁴, ПАР и ТАР⁹⁵, ТАМР⁹⁶, 2-(3,4-диоксифенил)-азо-4-оксиметил-5-карбметокситиазола⁹⁷, 4-(2-тиазолилазо)-пирокатехина⁹⁸. Для ПАН и ТАН показано⁹⁴, что независимо от природы растворителя

ТАБЛИЦА 16

Константы диссоциации ГАС (pK_{OH})

Реагент	Условия	pK_{OH}	Ссылки на литературу
4-(2-тиазолилазо)-резорцин	2 об. % C_2H_5OH , $\mu=0,1$	9,44	10
5-(2-тиазолилазо)-2,6-диоксипиридин	8 об. % C_2H_5OH , $\mu=0,1$	5,83	88
2-(2-хинолилазо)-1-нафтол	50 об. % диоксана	10,65	89
7-(2-хинолилазо)-8-оксихинолин	$\mu=0,1$	8,30	90
2-(2-бензтиазолилазо)-1-нафтол	изоамиловый спирт	7,90	91
7-(2-бензтиазолилазо)-8-оксихинолин	10 об. % C_2H_5OH , $\mu=0,01$	7,22	9
2-(2-пиридилазо)-1-нафтол	20 об. % C_2H_5OH , $\mu=0,5$	11,11	61
7-(2-пиридилазо)-8-оксихинолин	4 об. % C_2H_5OH , $\mu=0,4$	7,90	93

(диоксан, этанол, ацетон, диметилформамид) при его концентрации в растворе 20—50 об. % можно вывести единое уравнение, связывающее условную константу диссоциации реагента с диэлектрической проницаемостью раствора:

$$\begin{aligned} \text{для ПАН} \quad pK_{NH} &= 1,12 + 0,0175E - A \quad (E = 35 - 75), \\ pK_{OH} &= 14,07 - 0,0260E - A \quad (E = 50 - 75); \\ \text{для ТАН} \quad pK_{NH} &= 0,47 + 0,0235E - A \quad (E = 45 - 70), \\ pK_{OH} &= 10,43 - 0,0215E - A \quad (E = 50 - 70), \end{aligned}$$

$$\text{где } A = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\mu = 0,1 - 0,5).$$

Найденную закономерность нужно учитывать для повышения селективности определения. При уменьшении диэлектрической проницаемости раствора взаимодействие лиганда с определяемым ионом должно протекать в более кислой среде из-за увеличения кислотных свойств протонированного гетероатома, в то же время должна возрасти устойчивость комплекса вследствие возрастания основности оксигруппы (табл. 17).

ТАБЛИЦА 17

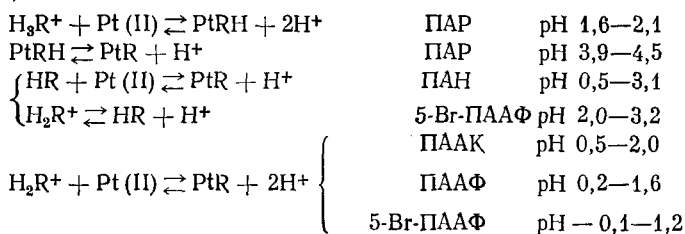
Влияние диоксана на константы ионизации 1-(2-ХАН) и его комплексов с медью и цинком ($\mu = 0,1$)⁸⁹

Концентрация диоксана, об. %	Реагент		Комплекс меди	Комплекс цинка	
	pK_{NH}	pK_{OH}	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
30	2,65	10,03	12,74	—	—
34	2,59	10,16	12,85	—	—
40	2,33	10,35	13,04	—	—
44	—	—	13,20	9,73	—
50	2,03	10,65	13,35	9,88	20,25
54	—	—	—	9,97	20,34
60	—	—	—	10,13	20,29

Молярные отношения компонентов и схема комплексообразования. На примере одного лиганда — 2-ПАН — можно показать многообразие типов комплексов, которые он образует с ионами различных металлов⁸⁹: MR_2^0 с Mn, Cd, Ni, U(VI); MR_2^+ с Fe(III), Y, In, Co(III); MR^{2+} с Ga,

Tl(III); MR^0 с V(V); MR^+ с Pd(II), Cu(II). Во всех случаях комплексы с отношением $M:R=1:2$ прочнее комплексов с отношением 1:1 (приведены величины $\lg \beta_1$ и $\lg \beta_2$ соответственно): Zn(II) — 12,3 и 21,7; Ni(II) — 14,0 и 27,5; Mn(II) — 8,5 и 16,4¹⁰⁰; Cu(II) — 16,2 и 30,5¹⁰¹. Особенно велика устойчивость высококоординированных комплексов; например, для комплексов 2-ПАН с Eu(III) $\lg \beta_1=12,4$; $\lg \beta_2=23,8$; $\lg \beta_3=34,5$; $\lg \beta_4=43,7$; с Ho(III) $\lg \beta_1=12,7$; $\lg \beta_2=24,4$; $\lg \beta_3=34,8$; $\lg \beta_4=44,1$; для комплексов Ub(III) с 2-ТАН $\lg \beta_1=9,8$; $\lg \beta_2=19,3$; $\lg \beta_3=28,5$; $\lg \beta_4=37,4$ ^{101, 102}.

На примере Pt(II) можно показать многообразие схем комплексообразования ее с азосоединениями пиридинового ряда¹⁰³ (заряд комплексов опущен):



Эти различия в схемах комплексообразования даже с участием родственных лигандов необходимо учитывать при установлении зависимости прочности образующихся комплексов от основности лиганда. При этом можно рассмотреть несколько случаев взаимодействия и в соответствии с ними — типы корреляций.

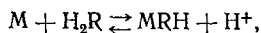
1. Один комплексообразователь взаимодействует с различными родственными лигандами по одной схеме комплексообразования. В этом случае возможно построение зависимостей $\lg \beta = f(\lg K_p)$ и $\lg \beta = f(pK_{OH})$ (рис. 2, 3). Отступления от зависимостей часто свидетельствуют о неправильно определенных величинах K_p или pK_{OH} . Более универсальна зависимость $\lg \beta = f(pH_{1/2})$:

$$-n pH_{1/2} = \lg K_p + n \lg C_R;$$

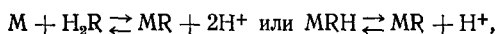
$$-n pH_{1/2} = \lg \beta - n pK_{OH} + n \lg C_R$$

Результаты представлены на рис. 4 ($Cu:R=1:1$, $Co:R=1:2$) и получены в предположении, что концентрация реагента равна 10^{-4} мол/л. Эти зависимости позволяют по найденной экспериментально величине $pH_{1/2}$ (путем построения зависимости кривых оптической плотности от pH) оценить величину β .

2. Несколько комплексообразователей взаимодействуют с одним лигандом по одной схеме. В этом случае целесообразно построение зависимостей $\lg \beta = f(pH_{1/2})$, как показано на рис. 4, 5. Например, ПАР может взаимодействовать с ионами металлов по нескольким схемам, образуя протонированные (MRH) и нормальные (MR) комплексы; для каждой схемы вычисляют $pH_{1/2}$ по соответствующему уравнению:



$$-pH_{1/2} = \lg \beta - pK_{OH} + n \lg C_R;$$



$$-pH_{1/2} = \lg \beta - pK_{OH} - pK_{p-OH} + n \lg C_R$$

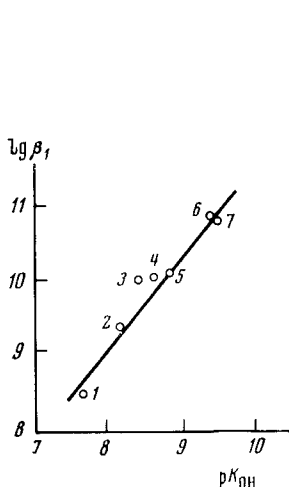


Рис. 2

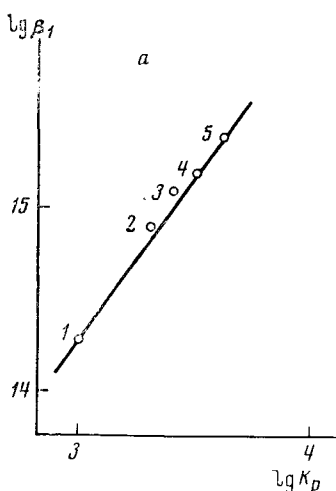


Рис. 3

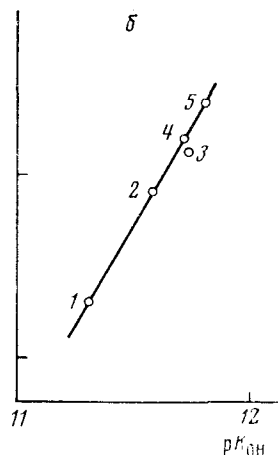


Рис. 2. Влияние основности лиганда ¹⁰⁴ на устойчивость соединений меди ¹⁰⁵ с: 1 — 2-(2-тиазолилазо)-4-хлорфенолом; 2 — 2-(4-метил-2-тиазолилазо)-4-метилфенолом; 3 — 2-(2-тиазолилазо)-4-метоксифенолом; 4 — 2-(4-метил-2-тиазолилазо)-4-метоксифенолом; 5 — 2-(2-тиазолилазо)-4-метилфенолом; 6 — 2-(4-метил-2-тиазолилазо)-4,6-диметилфенолом; 7 — 2-(2-тиазолилазо)-4,6-диметилфенолом (комплексы в отношении 1:1, определено спектрофотометрически в присутствии 20 об.% диоксана).

Рис. 3. Влияние константы равновесия (а) реакции комплексообразования и основности лиганда (б) на устойчивость соединений меди с: 1 — 5-Cl-ПААК; 2 — 5-Br-ПААК; 3 — 5-Cl-ПААФ; 4 — 1-ПАН; 5 — 5-Cl-ПААФ ²⁴.

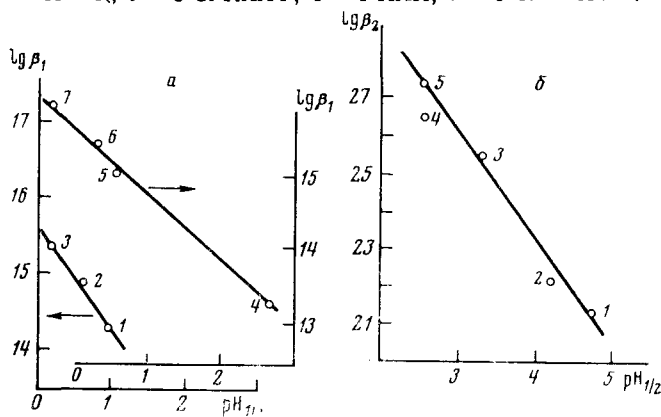


Рис. 4. Влияние pH полуреакции на устойчивость соединений: а) соединения меди (комплексы 1:1) ²⁴ с: 1 — 5-Cl-ПААК; 2 — 5-Br-ПААК; 3 — 3,5-Br-ПААК; 4 — ПААФ, 5 — 5-Cl-ПААФ; 6 — 5-Br-ПААФ; 7 — 3,5-Br-ПААФ; б) соединения кобальта (комплексы 1:2) ⁹ с: 1 — ПАР; 2 — 5-Br-ПАР; 3 — 3,5-Br-ПАР; 4 — тетрабром-ПАР; 5 — пиридилазо-2,6-Br-резорцин

(pK_{p-OH} — обратный логарифм константы диссоциации оксигруппы в p -положении к азогруппе).

Эти зависимости позволяют: а) сравнить устойчивость протонированных и нормальных комплексов одного комплексообразователя; б) по экспериментально найденной величине $pH_{1/2}$ найти $lg \beta$; в) построить ряд устойчивости комплексов различных комплексообразователей с одним

лигандом; г) подтвердить предполагаемую схему комплексообразования по найденным величинам $pH_{1/2}$ и $\lg \beta$.

3. Один комплексообразователь взаимодействует с родственными лигандами по различным схемам. Здесь невозможны все корреляции приведенных выше типов, справедлива лишь зависимость $\lg \beta = f(\lg K_p)$ (рис. 6). Исключение составляют нормальный комплекс с ПАР типа MR, образующийся при pH 3,9—4,5,

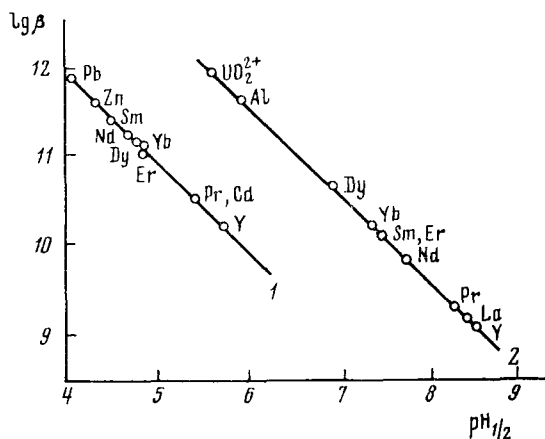


Рис. 5. Ряд устойчивости 1 — протонированных (MRH) и 2 — нормальных (MR) комплексов с ПАР. Для комплексов р. з. э. константы взяты из ⁸⁰, урана ⁷⁶, Pb, Zn, Cd¹⁷.

и комплекс с 5-Br-ПААФ, образующийся при pH —0,1—1,2 (протонированный комплекс типа MRH). Эти исключения легко объяснить: при исследовании комплексообразования Pt(II) с ПАР⁷⁹ установлено влияние ацетат-иона на условия комплексообразования и на свойства комплекса, в частности на молярный коэффициент погашения ($\epsilon = 6,0 \cdot 10^4$). Это позволяет предположить образование смешанно-лигандного трехкомпонентного соединения платина — ацетат — ПАР. Все пиридиновые азосоединения, за исключением 5-Br-ПААФ (при pH —0,1—1,2) взаимодействуют в слабокислой среде с платиной; область кислотности примерно совпадает, что может косвенно указывать на постоянство ионного состояния платины. Комплекс с 5-Br-ПААФ, образующийся в сильно-кислой среде, вероятно, содержит платину в ином ионном состоянии, чем при взаимодействии с другими пиридиновыми азосоединениями. Поэтому свойства получающегося комплекса резко отличаются от свойств комплексов, образующихся в слабокислой среде.

Следовательно, построение зависимости $\lg \beta = f(\lg K_p)$ позволяет подтвердить схему комплексообразования.

4. Соседние по группе или ряду периодической системы комплексообразователи взаимодействуют с родственными лигандами. Если комплексообразование описывается одной схемой, то существуют корреляции между устойчивостью комплексов двух комплексообразователей, равно как между устойчивостями комплексов двух соседних по ряду комплексообразователей, с основностью лиганда (рис. 7, 8). Отклонение от корреляций свидетельствует, как правило, о неправильно учтенной константе диссоциации реагента для реальных условий; при этом необходимо сравнивать константы, определенные одним методом.

Следует указать на очень большие различия в величинах констант устойчивости, приводимых различными авторами для одного и того же комплекса. Например, для соединений ПАР с таллием (III) приводят

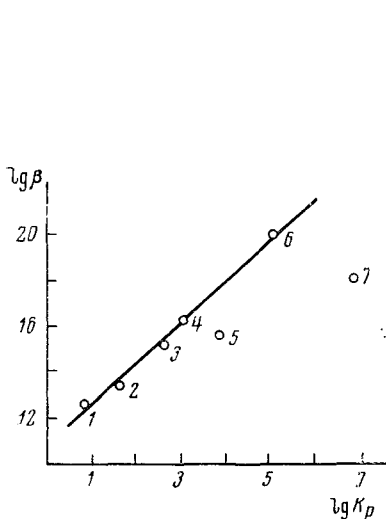


Рис. 6

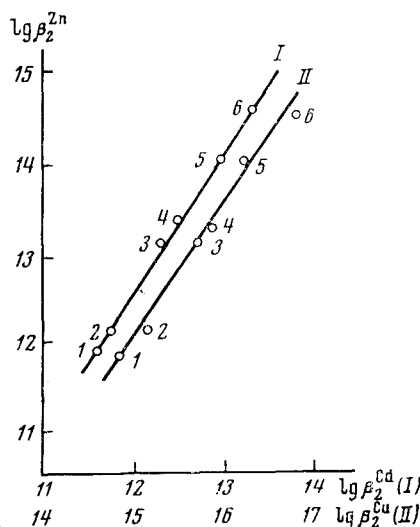


Рис. 7

Рис. 6. Влияние константы равновесия реакции комплексообразования на устойчивость соединений платины (II) с пиридиновыми азосоединениями¹⁰³: 1 — 2-ПАН; 2 — 5-Br-ПААФ (pH < 2,0); 3 — ПААФ; 4 — ПААК; 5 — ПАР (pH < 4,5); 6 — ПАР (pH < 1,6); 7 — 5-Br-ПААФ (pH ~ 0).

Рис. 7. Соотношение констант устойчивости соединений одного типа лигандов с ионами цинка, меди и кадмия¹⁰⁶ (определено потенциометрически в среде 50%-ного диоксана). Соединения с: 1 — 2-(2-тиазолилазо)-4-метилфенолом; 2 — 2-(2-тиазолилазо)-4-метоксифенолом; 3 — 2-(тиазолилазо)-4,6-диметилфенолом; 4 — 2-(4',5',6',7'-тетрагидробензо-2-тиазолилазо)-4-метилфенолом; 5 — 2-(4-метил-2-тиазолилазо)-4-метоксифенолом; 6 — 2-(4',5',6',7'-тетрагидробензо-2-тиазолилазо)-4-метоксифенолом.

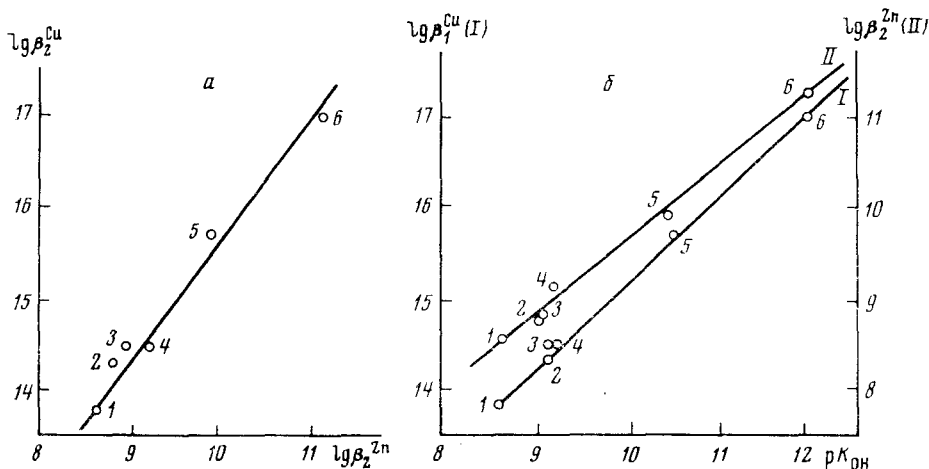


Рис. 8. Соотношение констант устойчивости (а) соединений меди и цинка и влияние основности лиганда на устойчивость соединений меди и цинка²⁰ (б) с: 1 — 1-ПАН; 2 — 1-ПАН-5SO₃H; 3 — 1-ПАН-7-SO₃H; 4 — 1-ПАН-6-SO₃H; 5 — 1-ПАН-8-SO₃H; 6 — 2-ПАН.

значения $\lg \beta$ 9,8¹⁰⁷; 17,93¹² и 24,17¹⁰⁸; для соединения галлия с ПАР — 10,0¹⁰⁷ и 14,5⁶. Эти различия отчасти обусловлены неправильно найденным отношением компонентов в комплексе, выбранной схемой комплексообразования, использованием термодинамических, а не условных констант диссоциации реагентов, без учета природы растворителя и диэлектрической проницаемости среды.

IV. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

ГАС очень широко используют для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения практически всех ионов металлов, кроме щелочных и щелочноземельных элементов, в объектах природного и производственного происхождения. Этому способствуют высокая чувствительность реагентов и селективность их взаимодействия с рядом ионов. Существует ряд способов повышения селективности реакций с органическими лигандами, некоторые из них реализованы для ГАС (табл. 18).

ТАБЛИЦА 18

Способы повышения селективности реакций ГАС с ионами металлов

Способ повышения селективности	Определяемые элементы
Определение в кислой среде Различие в скорости образования Использование маскирования Соосаждение определяемых элементов Электролитическое отделение мешающих элементов Экстракция определяемого иона Экстракция мешающих элементов Реэкстракция определяемого или мешающих элементов Хроматографическое разделение Различие в спектрах поглощения	Cu ¹⁰⁹ , In ¹¹⁰ , V ¹¹¹ , Sb ^{112,113} , Pd ¹¹⁴ Co, Cr ^{115,116} , Pd, Rh ¹¹⁷ , Pt ¹¹⁸ Cu ⁶⁴ , Zn, Cd ¹¹⁹ , Ga ¹²⁰ , In ¹¹⁰ , Gd ¹²¹ р. з. э. ¹²² U ^{123,124} Co ^{9,125} Sm ¹²⁶ , Ti, Nb ¹²⁷ , V ¹²⁸ Cu ¹²⁹ , Zn ⁶² , Ga ¹³⁰ , In ¹¹⁰ , Nb ¹³¹ Zn ¹³² , Nb ¹³³ , U ¹²⁴ , Mn ^{134, 135} , Ni ¹³⁶ Zr ¹³⁷ , Sn ¹³⁸ , V ¹³⁹ , Nb ¹⁴⁰ , Co, Ni ¹⁴¹ Mn ¹⁴² , Co ^{143, 144} , Ni ¹⁴⁵ Fe ¹⁴⁶ , Ru, Os ¹⁴⁷ , Rh, Ir ¹⁴⁸

Широкий ассортимент ионов, с которыми взаимодействуют ГАС, возможность экстрагирования комплексов в сочетании со спектральным анализом позволили, например, определить Cu, Co, Cd, Ga, Fe, In, Mn, Ni, Ti и V в броматах и иодатах щелочных металлов (в концентрациях $7 \cdot 10^{-7}$ — $7 \cdot 10^{-5}$ масс.%)¹⁴⁹. Вероятно, после концентрирования экстракцией возможно определение многих элементов из одной аликвотной порции атомно-абсорбционным или полярографическим методами. Специфичность ГАС полезно использовать в активационном анализе.

V. ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАС В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Экстракция. Этот прием может оказаться очень полезным для повышения чувствительности, селективности определения и изучения комплексообразования. Хотя реагенты часто используют для экстракционно-фотометрического определения, экстракция комплексных соединений с ГАС охарактеризована мало. В последнее время появился ряд работ по изучению скорости экстракции^{150—152}, по влиянию различных растворителей на распределение реагентов между органической и водной фазами^{101, 151, 153}. Полученные закономерности можно использовать для повышения селективности реагентов.

Смешанно-лигандные соединения. Введение двух лигандов в координационную сферу комплекса часто повышает чувствительность и селективность реагентов. Смешанно-лигандные (смешанные) комплексы ГАС начинают интенсивно исследовать. Некоторые примеры смешанных комплексов приведены в табл. 19.

ТАБЛИЦА 19

Смешанно-лигандные соединения с участием ГАС

Комплексообразователь	ГАС	Второй лиганд
Al(III)	ПАР	антипирин ¹⁵⁴
Ga(III)	ПАР	антипирин ¹⁵⁵
In(III)	ПАР	антипирин ¹⁵⁴
	ПАН	ацетат, хлорид ¹⁵²
Ti(IV)	ПАР	H ₂ O ₂ ¹⁵⁶ , SCN ¹⁵⁷ , ацетат ¹⁵⁸ , пирокатехин ¹⁵⁹ , салициловая, 5-сульфосалициловая кислоты ¹⁶⁰
	ПАН	H ₂ O ₂ ¹⁶¹
V(V)	ПАР	H ₂ O ₂ ^{141, 162} , тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний ¹⁶³ , диантипирилметан ¹⁶⁴ , хинин ¹⁶⁵
Nb(V)	ПАР	H ₂ O ₂ ¹⁶⁶ , оксалат, тартрат ^{50, 52}
	ПАН	H ₂ O ₂ ¹⁶¹
Ta(V)	ПАР, ПАН	H ₂ O ₂ ^{161, 168}
Mo(VI)	ПАР, ТАР	гидроксиламин ^{167, 168}
Fe(II)	ПАР	гидроксиламин ¹⁶⁹
Co(III)	ПАР	четвертичные аммониевые основания ¹⁶⁹

Синтез новых реагентов. В качестве диазосоставляющих, помимо указанных гетероциклических аминов, использованы производные пиррола ¹⁷⁰, имидазола ¹⁷¹, антипирина ¹⁷², триазола ¹⁹, тетразола ^{173, 174}, тиадиазола ¹⁷⁵; синтезированы *бис*-азосоединения ^{173, 174, 176–178}. Однако до сих пор наиболее перспективными являются пиридиновые азосоединения. Стали синтезировать соединения, содержащие в качестве азосоставляющей реагенты, сами по себе широко используемые в аналитической химии, например азопроизводные роданина ^{179–184}, пирокатехина ^{92, 97, 185–187} и хромотроповой кислоты. Реагенты обладают рядом преимуществ по сравнению с роданином, пирокатехином или хромотроповой кислотой: отсутствует ступенчатое комплексообразование, увеличивается устойчивость комплексов, максимум поглощения комплексов смещается в длинноволновую область. Видимо, такой путь наиболее целесообразен в синтезе новых реагентов.

Методы исследования. Наряду с широко применяемыми фотометрическим и потенциометрическим методами стали использовать экстракцию. Характеристики комплексных соединений получают машинными методами расчета по предлагаемым программам ^{96, 171, 188–190}; преимущества таких методов многократно доказаны. Структуры комплексных соединений и реакционноспособных форм реагентов устанавливают квантовохимическими расчетами ^{22, 23, 191, 192}, ЯМР ¹⁹³, определением магнитных и дипольных моментов комплексов ^{194, 195}, изучением инфракрасных спектров ^{50, 52, 193, 196–199}.

* *
*

Гетероциклические азосоединения широко используют как реагенты для фотометрического определения элементов и как комплексонометрические индикаторы. Наиболее чувствительны пиридиновые и 2-аминоинолиновые азосоединения, образующие устойчивые соединения с ионами металлов. Для улучшения свойств реагентов в азосоставляющую целе-

сообразно вводить окси-, amino-, диалкиламиногруппы в *p*-положение к азогруппе. В пиридиновые азосоединения в *p*-положение диазосоставляющей по отношению к азогруппе следует вводить галогены — хлор или бром. В качестве комплексонометрических индикаторов перспективны тиазольные азосоединения, образующие с ионами металлов соединения высокой интенсивности окраски и средней устойчивости. Для повышения растворимости этих реагентов можно вводить сульфогруппы в азо- и диазосоставляющие. Для определения легко гидролизующихся ионов поливалентных металлов ценными должны быть реагенты, содержащие в азосоставляющей гетероатом азота — оксихинолин, 2,6-диоксипиридин и другие. Перспективно использование экстракции для исследования комплексообразования и группового концентрирования с целью последующего полярографического, спектрального или атомно-абсорбционного определений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Ж. аналит. химии, 19, 1238 (1964).
2. L. Sommer, M. Hnilickova, Folia pñr. fak. UJEP (Brno, CSSR), 5, 113 (1964).
3. M. Langova-Hnilickova, L. Sommer, Там же, 9, 1 (1968).
4. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Л. С. Крысина, В сб. Современные методы анализа материалов, «Металлургия», М., 1969, стр. 135.
5. M. Hnilickova, L. Sommer, Coll. czech. Chem. Comm., 26, 2189 (1961).
6. M. Hnilickova, L. Sommer, Z. analyt. Chem., 193, 171 (1963).
7. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Н. С. Хлыбова, Ж. аналит. химии, 22, 547 (1967).
8. Y. Shijo, T. Takeuchi, Bunseki kagaku, Japan Analyst, 14, 511 (1965); С. А., 63, 17236 (1967).
9. Ж. И. Немцева, Кандид. диссер., М., МГУ, 1969.
10. M. Hnilickova, L. Sommer, Talanta, 13, 667 (1966).
11. M. Langova-Hnilickova, L. Sommer, Там же, 16, 681 (1969).
12. M. Hnilickova, L. Sommer, Там же 16, 83 (1969).
13. S. P. Mushran, L. Sommer, Coll. czech. Chem. Comm., 34, 3693 (1969).
14. Н. Кулмуратов, Автореферат кандид. диссерт., Среднеазиатск. гос. ун-т, Ташкент, 1971.
15. Г. Камаева, Автореферат кандид. диссерт., Ташкент, 1967.
16. Ш. Т. Талипов, Х. С. Абдуллаева, Г. С. Андрушко, Узб. хим. ж., 1967, № 1, 17.
17. Л. Г. Дажина, Автореферат кандид. диссерт., Пермск. гос. ун-т, 1970.
18. С. И. Гусев, Л. Г. Дажина, Н. Н. Кирюхина, Тр. Пермск. мед. ин-та, 108, 53, (1972).
19. V. Chromý, L. Sommer, Spisy pñr. fak. UJEP (Brno, CSSR), 517, 507 (1970).
20. R. G. Anderson, G. Nickless, Analyst, 93, 13 (1968).
21. R. G. Anderson, G. Nickless, Там же, 93, 20 (1968).
22. А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, ДАН, 195, 614 (1970).
23. С. Б. Саввин, Л. А. Грибов, В. Л. Лебедев, Е. А. Лихонина, Ж. аналит. химии, 26, 2108 (1971).
24. И. Н. Глушкова, Автореферат кандид. диссерт., Пермск. гос. ун-т, 1970.
25. Г. А. Куреп, Автореферат кандид. диссерт., Пермск. гос. ун-т, 1969.
26. Sh. Shibata, M. Furukawa, E. Kamata, K. Goto, Anal. chim. acta, 50, 439 (1970).
27. Sh. Shibata, K. Goto, E. Kamata, Там же, 45, 279 (1969).
28. А. И. Бусев, Н. С. Еришова, В. М. Иванов, Ж. неорган. химии, 17, 1036 (1972).
29. А. И. Бусев, Л. М. Скребкова, Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1962, № 7, 57.
30. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Ж. аналит. химии, 15, 573 (1960).
31. Н. С. Еришова, В. М. Иванов, А. И. Бусев, Там же, 28, 2220 (1973).
32. Н. Н. Кирюхина, Автореферат кандид. диссерт., Пермск. гос. ун-т, 1969.
33. С. И. Гусев, И. Н. Глушкова, Л. А. Кетова, Ж. аналит. химии, 24, 993 (1969).
34. С. И. Гусев, В. А. Винькова, Там же, 22, 376 (1967).
35. С. И. Гусев, Л. Г. Дажина, Там же, 24, 362 (1969).
36. С. И. Гусев, Э. М. Николаева, Там же, 21, 281 (1966).
37. С. И. Гусев, Г. А. Куреп, Там же, 22, 863 (1967).
38. С. И. Гусев, Э. М. Николаева, Там же, 21, 1183 (1966).
39. С. И. Гусев, Н. Н. Кирюхина, Там же, 24, 210 (1969).
40. С. И. Гусев, В. А. Винькова, Там же, 22, 552 (1967).
41. С. И. Гусев, Л. Г. Дажина, Там же, 27, 2156 (1972).
42. С. И. Гусев, Э. М. Николаева, Уч. зап. Пермск. ун-та, 1968, № 178, 228.
43. W. J. Geary, F. Bottomley, Talanta, 14, 537 (1967).

44. С. А. Ахмедов, Автореферат кандид. диссерт., Уральск. ун-т, Свердловск, 1971.
45. С. И. Гусев, И. Н. Глушкова, Л. А. Кетова, Тр. Пермск. мед. ин-та, 108, 32 (1972).
46. Н. Н. Кирюхина, Там же, 108, 78 (1972).
47. С. И. Гусев, Л. Г. Дажина, Л. В. Поплевина, Там же, 108, 39 (1972).
48. F. W. Staten, E. W. D. Huffman, *Analyt. Chem.*, 31, 2003 (1959).
49. К. Хагивара, М. Никанэ, Я. Осуми, Э. Исии, И. Миякэ, *Bunseki kagaku*, Japan Analyst, 10, 1379 (1961); РЖХим., 1962, 18Д69.
50. С. В. Елинсон, Л. С. Мальцева, Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР, «Наука», М., 1969, 17, 175.
51. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Ж. аналит. химии, 19, 232 (1964).
52. С. В. Елинсон, Л. С. Мальцева, Там же, 24, 1524 (1969).
53. Г. Г. Шаламова, Тр. Пермск. мед. ин-та, 108, 48 (1972).
54. С. В. Елинсон, Л. С. Мальцева, Ж. аналит. химии, 22, 79 (1967).
55. С. И. Гусев, Л. М. Шурова, Там же, 19, 964 (1964).
56. С. И. Гусев, Л. М. Шурова, Там же, 21, 1042 (1966).
57. Л. Г. Дажина, И. А. Кожевникова, Тр. Пермск. мед. ин-та, 108, 60 (1972).
58. С. И. Гусев, Г. А. Курепа, Ж. аналит. химии, 24, 1148 (1969).
59. Л. С. Крысина, Кандид. диссерт., М., МГУ, 1968.
60. Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс, А. А. Олейник, Нгуэн Тхи Зунг, Ж. аналит. химии, 28, 715 (1973).
61. С. И. Гусев, И. Н. Глушкова, Л. А. Кетова, А. С. Песис, Там же, 25, 260 (1970).
62. Э. М. Николаева, Тр. Пермск. мед. ин-та, 108, 17 (1972).
63. С. И. Гусев, Г. А. Курепа, Там же, 108, 21 (1972).
64. H. Flaschka, R. Weiss, *Mikrochem. J.*, 14, 318 (1969).
65. Л. В. Чапрасова, Ш. Т. Талипов, Р. Х. Джиянбаева, Научн. тр. Ташкентск. ун-та, 1967, вып. 284, 42.
66. Е. Л. Круковская, Ш. Т. Талипов, Л. М. Жабицкая, Т. Лобанова, Ж. аналит. химии, 27, 2427 (1972).
67. С. И. Гусев, И. Н. Глушкова, Л. А. Кетова, Там же, 28, 1064 (1973).
68. J. Minczewski, E. Grzegeżolska, K. Kasiura, *Chem. anal. (PRL)*, 14, 631 (1969).
69. Юй Жу-цинъ, Вэнь Чже-си, Фэй-чжень, *Кехуе tongbao*, 1965, 1114; РЖХим., 1966, 15Г92.
70. Л. С. Мальцева, С. В. Елинсон, Заводск. лабор., 39, 385 (1973).
71. С. И. Гусев, Г. А. Курепа, Л. В. Поплевина, Г. Г. Шаламова, Л. М. Шурова, А. С. Песис, Ж. аналит. химии, 24, 1319 (1969).
72. Н. Г. Каграманова, Ш. Т. Талипов, Р. Х. Джиянбаева, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1969, № 2, 14.
73. Т. Б. Амиранова, В. С. Подгорнова, И. П. Шестерова, Научн. тр. Ташкентск. ун-та, 1967, вып. 288, 116.
74. В. С. Подгорнова, Х. С. Абдуллаева, Ш. Т. Талипов, Узб. хим. ж., 1967, № 5, 25.
75. Ш. Т. Талипов, Р. Х. Джиянбаева, А. Е. Мартиросов, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1968, № 6, 1.
76. L. Sommer, V. M. Ivanov, H. Novotna, *Talanta*, 14, 329 (1967).
77. А. И. Бусев, В. М. Иванов, *Buletinul institutului politehnic. Din. Iasi, ser. noua*, XII (XVI), № 1—2, 147 (1966).
78. А. И. Бусев, В. М. Иванов, В. Г. Гресль, Ж. неорган. химии, 13, 2518 (1968).
79. В. М. Иванов, А. И. Бусев, В. Н. Фигуровская, Там же, 17, 1091 (1972).
80. L. Sommer, H. Novotna, *Talanta*, 14, 457 (1967).
81. L. Sommer, V. M. Ivanov, Там же, 14, 171 (1967).
82. А. И. Бусев, В. М. Иванов, В. Г. Гресль, Ж. аналит. химии, 23, 1570 (1968).
83. V. Chromy, L. Sommer, *Talanta*, 14, 393 (1967).
84. L. Sommer, T. Sepel, V. M. Ivanov, Там же, 15, 949 (1968).
85. Sh. Shibata, M. Furukawa, Sh. Sasaki, *Anal. chim. acta*, 51, 271 (1970).
86. Sh. Shibata, M. Furukawa, Y. Ishiguro, *Mikrochim. acta*, 1972, № 5, 721.
87. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, «Химия», М.—Л., 1966, с. 73.
88. Эль Дбик Усама Халед, Кандид. диссерт. М., МГУ, 1969.
89. A. Kawase, *Anal. chim. acta*, 58, 311 (1972).
90. Ш. Т. Талипов, К. Рахматуллаев, Н. Бабаев, Т. М. Мирзакосимов, Научн. тр. Ташкентск. ун-та, 1968, вып. 323, 55.
91. F. H. Pollard, G. Nickless, R. G. Anderson, *Talanta*, 13, 725 (1966).
92. Ю. П. Калина, Автореферат кандид. диссерт., Политехн. ин-т, Рига, 1970.
93. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Ж. аналит. химии, 22, 382 (1967).
94. В. М. Иванов, А. И. Бусев, Н. С. Ершова, Там же, 28, 214 (1973).
95. В. М. Иванов, А. И. Бусев, В. Н. Фигуровская, Т. Ф. Рудометкина, Ж. аналит. химии, 29, 988 (1974).
96. V. Kuban, J. Havel, *Acta Chem. Scand.*, 27, 528 (1973).
97. В. Н. Пурмаль, Я. К. Путинь, Э. Ю. Гудринице, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, № 1, 49.

98. В. Н. Пурмаль, Я. К. Путний, В. М. Иванов, Э. Ю. Гудринице, Там же, 1973, № 3, 324.
99. Sh. Shibata, Anal. chim. acta, 25, 348 (1961).
100. A. Corsini, I. M. L. Yih, Q. Fernando, H. Freiser, Anal. Chem., 34, 1090 (1962).
101. O. Navratil, Coll. czech. Chem. Comm., 29, 2490 (1964).
102. O. Navratil, Там же, 31, 2492 (1966).
103. В. Н. Фигуровская, Кандид. диссерт., МГУ, 1974.
104. A. Kawase, Japan Analyst, 11, 621 (1962); РЖХим, 1963, 13Г11.
105. A. Kawase, Там же, 11, 628 (1962); РЖХим, 1963, 13Г55.
106. A. Kawase, Там же, 13, 553 (1964); РЖХим, 1965, 19В108.
107. C. D. Dwivedi, K. N. Munshi, A. K. Dey, J. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 245 (1966).
108. Е. А. Бирюк, Р. В. Равицкая, Ж. аналит. химии, 26, 1767 (1971).
109. С. И. Гусев, И. Н. Глушкова, Л. А. Кетова, Тр. Пермск. мед. ин-та, 108, 9 (1972).
110. П. П. Киш, С. И. Орловский, Ж. аналит. химии, 17, 1057 (1962).
111. Х. А. Ахмедова, К. Н. Багдасаров, О. А. Татаев, Сб. научн. сообщ. Даг. ун-та, кафедра химии, 1968, вып. 4, 48.
112. Л. В. Поплевина, Тр. Пермск. мед. ин-та, 108, 45 (1972).
113. К. Рахматуллаев, М. А. Рахматуллаева, Ш. Т. Талипов, А. Маматов, Заводск. лабор., 37, 1027 (1971).
114. В. М. Иванов, Ж. аналит. химии, 22, 763 (1967).
115. С. А. Ахмедов, О. А. Татаев, Р. Р. Абдуллаев, Заводск. лабор. 37, 756 (1971).
116. О. А. Татаев, Р. Р. Абдуллаев, Ж. аналит. химии, 25, 930 (1970).
117. А. И. Бусев, В. Г. Гресль, В. М. Иванов, Заводск. лабор., 34, 388 (1968).
118. В. Н. Фигуровская, А. И. Бусев, В. М. Иванов, Заводск. лабор., 39, 132 (1973).
119. K. L. Cheng, R. H. Bray, Anal. Chem., 27, 782 (1955).
120. K. G. Vadasdi, Chem. anal. (PRL), 14, 733 (1969).
121. J. Ueda, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 92, A50, 849 (1971); РЖХим, 1972, 9Г74.
122. Sh. Shibata, Anal. chim. Acta, 28, 388 (1963).
123. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Вестн. Моск. ун-та, сер. хим., 1969, № 1, 103.
124. T. M. Florence, D. A. Johnson, Y. Z. Farrar, Anal. Chem., 41, 1652 (1969).
125. В. М. Иванов, А. И. Бусев, Ж. И. Немцева, Л. И. Смирнова, Заводск. лабор., 35, 1042 (1969).
126. J. Agterdenbos, B. A. Jutte, J. Schuring, Talanta, 18, 1074 (1971).
127. Х. А. Османов, Х. А. Ахмедова, К. Н. Багдасаров, О. А. Татаев, Сб. научн. сообщ. Даг. ун-та, кафедра химии, 1968, вып. 3, 33.
128. Х. А. Ахмедова, К. Н. Багдасаров, О. А. Татаев, Там же, 1968, вып. 4, 55.
129. I. Dahl, Anal. chim. Acta, 62, 145 (1972).
130. Т. Судзуки, Japan Analyst, 12, 655 (1963); РЖХим, 1964, 18Г57.
131. E. Schöffmann, Arch. Eisenhüttenw., 43, 45 (1972).
132. С. И. Гусев, Э. М. Николаева, Э. А. Пирожкова, Ж. аналит. химии, 26, 1740 (1971).
133. E. Gagliardi, W. Höllinger, Mikrochim. acta, 1972, 136.
134. Z. Marczenko, K. Kasiura, M. Krasiejko, Chem. Anal. (PRL), 14, 1277 (1969).
135. E. M. Donaldson, W. R. Inman, Talanta, 13, 489 (1966).
136. Ц. Доно, Г. Накагава, Х. Вада, Japan Analyst, 11, 654, 1962, РЖХим, 1963, 12Г88.
137. L. E. Ross, V. M. Drabek, R. P. Larsen, Talanta, 16, 748 (1969).
138. K. Kasiura, K. Olesiak, Chem. anal. (PRL), 14, 139 (1969).
139. M. Kozlicka, M. Wojtowicz, Там же, 16, 739 (1971).
140. D. F. Wood, J. T. Jones, Analyst, 93, 131 (1968).
141. A. Hulanicki, M. Galus, W. Jedral, R. Karwowska, M. Trojanowicz, Chem. anal. (PRL), 16, 1011 (1971).
142. Z. Marczenko, K. Kasiura, M. Krasiejko, Mikrochim. acta, 1969, 625.
143. G. Goldstein, D. L. Manning, M. Oscar, Anal. Chem., 31, 192 (1959).
144. A. Okac, V. Nevoral, Cesk. farm., 19, 139 (1970).
145. V. Nevoral, A. Okac, Там же, 17, 478 (1968).
146. Sh. Shibata, K. Goto, R. Nakashima, Anal. chim. acta, 46, 146 (1969).
147. В. М. Иванов, А. И. Бусев, Л. И. Богданович, В сб. Анализ и технология благородных металлов, «Металлургия», М., 1971, стр. 147.
148. J. R. Stokely, W. D. Jacobs, Anal. Chem., 35, 149 (1963).
149. И. Г. Юделевиц, А. Ф. Федяшина, Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1971, № 7, Сер. хим. н., вып. 3, 82.
150. Ю. А. Золотов, В сб. Химические основы экстракционного разделения элементов, «Наука», М., 1966, стр. 44.
151. И. В. Серякова, Ю. А. Золотов, Г. А. Воробьева, Ж. аналит. химии, 24, 1613 (1969).
152. Yu. A. Zolotov, I. V. Seryakova, G. A. Vorobjeva, Talanta, 14, 737 (1967).
153. O. Navratil, R. W. Frei, Canad. J. of Chem., 49, 173 (1971).
154. Е. А. Бирюк, Р. В. Равицкая, Ж. аналит. химии, 28, 1500 (1973).

155. Е. А. Бирюк, В. А. Назаренко, Р. В. Равицкая, Там же, 27, 1934 (1972).
156. Х. А. Ахмедова, К. Н. Багдасаров, О. А. Татаев, Сб. научн. сообщ. Даг. ун-та, 1968, вып. 2, 39.
157. Хо Вьет Куй, Ф. И. Лобанов, И. М. Гибало, Вестн. Моск. ун-та, «Химия», 14, 460 (1973).
158. М. И. Штоколо, Укр. хим. ж., 33, 319 (1967).
159. Хо Вьет Куй, И. М. Гибало, Ф. И. Лобанов, Ж. аналит. химии, 29, 269 (1974).
160. Хо Вьет Куй, И. М. Гибало, Ф. И. Лобанов, Вестн. Моск. ун-та, Химия, 14, 693 (1973).
161. E. Lassner, R. Puschel, Mikrochim. acta, 1964, 753.
162. Х. А. Ахмедова, К. Н. Багдасаров, О. А. Татаев, Сб. научн. сообщ. ДАГ. ун-та, кафедра химии, 1968, вып. 4, 43.
163. M. Siroki, C. Djordjevic, Anal. chim. acta, 57, 301 (1971).
164. Н. Л. Бабенко, А. И. Бусев, Л. К. Симакова, Ж. аналит. химии, 25, 1539 (1970).
165. А. К. Бабко, А. И. Волкова, Т. Е. Гетьман, Ж. неорган. химии, 11, 374 (1966).
166. E. Lassner, R. Puschel, Mikrochim. acta, 1963, 950.
167. E. Lassner, R. Puschel, K. Katzengruber, H. Schedle, Там же, 1969, 134.
168. M. Szczygielska, K. Kasiura, Chem. anal. (PRL), 18, 799 (1973).
169. R. Yamashita, T. Yotsuyanagi, K. Aomura, Japan Analyst, 20, 1282 (1971), РЖХим, 1972, 9Г94.
170. А. И. Черепяхин, Ж. аналит. химии, 21, 502 (1966).
171. O. Yamauchi, H. Tanaka, T. Uno, Talanta, 15, 459 (1968).
172. О. А. Татаев, Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, С. Д. Абдурахманова, В сб. Физико-химические методы анализа и контроля производства, Махачкала, 1973, стр. 107.
173. Н. С. Фрумина, Н. Н. Горюнова, И. С. Мустафин, Ж. аналит. химии, 24, 1049 (1969).
174. Н. С. Фрумина, Н. Н. Горюнова, И. С. Мустафин, Там же, 21, 7 (1966).
175. F. H. Pollard, G. Nickless, T. J. Samuelson, Talanta, 14, 123 (1967).
176. С. Б. Саввин, Ю. Г. Розовский, Р. Ф. Прописцова, Е. А. Лихонина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1364.
177. С. Б. Саввин, Ю. Г. Розовский, Там же, 1968, 2666.
178. Н. С. Фрумина, Н. Н. Горюнова, И. С. Мустафин, Ж. аналит. химии, 22, 1523 (1967).
179. Р. Ф. Прописцова, С. Б. Саввин, Там же, 28, 1768 (1973).
180. Р. Ф. Прописцова, С. Б. Саввин, Ю. Г. Розовский, Там же, 26, 2424 (1971).
181. С. Б. Саввин, Р. Ф. Прописцова, Ю. Г. Розовский, Там же, 27, 1554 (1972).
182. Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, В сб. Повышение эффективности контроля хим. состава материалов, МДНТП, М., 1972, стр. 92.
183. Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, Н. Н. Никольская, В. А. Сычкова, Л. С. Шулик, Э. А. Ежкова, А. Н. Мерзлякова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2360.
184. Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, А. Н. Мерзлякова, Заводск. лабор., 38, 260 (1972).
185. С. Н. Дроздова, Автореферат кандидат. диссерт., Днепрпетровск. ун-т, 1972.
186. Д. Р. Крейцберга, В. П. Баркан, Я. К. Путнись, Э. Ю. Гудринице, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1972, 708.
187. В. С. Королькова, Я. К. Путнись, Э. Ю. Гудринице, Там же, 1967, 529.
188. M. Lingova, J. Havel, L. Sommer, Chem. anal. (PRL), 17, 989 (1972).
189. J. Havel, V. Kuban, Scripta Fac. Nat. UJEP Brunensis (Brno, CSSR), Chemia, 2, № 1, 87 (1971).
190. J. Havel, V. Kuban, Там же, 2, № 2, 95 (1972).
191. С. Б. Саввин, Э. Л. Кузин, Электронные спектры и структура органических реагентов, «Наука», М., 1974.
192. А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, Е. Г. Скороход, Ж. аналит. химии, 27, 1080 (1972).
193. D. Betteridge, D. John, Analyst, 98, 377 (1973).
194. А. Д. Гарновский, Н. Ф. Крохина, Т. А. Заякина, Л. И. Кузнецова, Ж. неорган. химии, 17, 2302 (1972).
195. Т. А. Жученко, Л. И. Кузнецова, В. А. Коган, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, М. В. Горелик, Т. Х. Гладышева, В. А. Алексеенко, Т. А. Заякина, Там же 16, 2169 (1971).
196. С. И. Гусев, И. А. Кожевникова, Л. М. Щурова, Там же, 12, 617 (1967).
197. С. И. Гусев, И. Н. Глушкова, Л. А. Кетова, И. А. Кожевникова, Тр. Пермск. мед. ин-та, 108, 3 (1972).
198. А. И. Фомина, Автореферат кандидат. диссерт. Политехнич., ин-т, Новочеркасск, 1972.
199. M. M. Caso, M. Cejola, Anal. chim. acta, 29, 127 (1963).