

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLVII

1978 г.

Вып. 10

УДК 547.40—5

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АЗОТ- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*М. А. Игнатенко, В. К. Промоненков, Т. С. Годунова,
Е. Н. Каюшина*

Обобщены данные опубликованных в последние 7—9 лет работ, посвященных проблемам определения азот- и серусодержащих функциональных групп в органических соединениях.

Библиография — 281 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1846
II. Титриметрические методы определения азот- и серусодержащих органических соединений	1846
III. Фотометрические методы	1861
IV. Другие методы	1868

I. ВВЕДЕНИЕ

Методы функционального анализа имеют важное самостоятельное значение как в промышленности при анализе различных производственных смесей, так и при исследовании вновь синтезируемых соединений. В последние годы вышли в свет три монографии^{1—3}, отражающие успехи аналитической химии в области функционального анализа органических соединений. Однако в указанных трудах освещены лишь работы, опубликованные до 1967 г. Настоящая статья представляет собой обзор работ по анализу различных аминов, амидов, гидразинов, гидразидов, оксимов, нитро- и нитрозосоединений, а также тиолов, сульфидов, дисульфидов, сульфокислот и др., выполненных за 1968—1977 гг.

Работы по анализу за последние годы проходили в основном в следующих направлениях: 1) усовершенствование уже известных методов анализа, применение их к более сложным системам и детальное исследование механизмов реакций; 2) автоматизация методов, связанная с применением электрометрических способов индикации конечной точки титрования (амперометрия, потенциометрия, кулонометрия); 3) применение новых химических реагентов; 4) создание новых методов анализа.

II. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТ- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

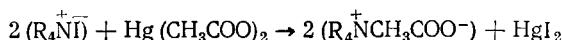
1. Методы кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования

а) Определение аминов

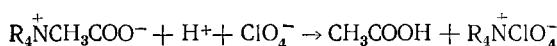
Кислотно-основное титрование является одним из классических методов анализа азотсодержащих органических соединений, однако этот метод не использовался достаточно широко до тех пор, пока не приоб-

рела популярность техника неводного титрования⁴. В настоящее время определение органических оснований кислотно-основной титриметрией широко применяется в исследовательской работе и в промышленности^{5, 6}. Сравнительно недавно вышел посвященный методам определения ароматических аминов обзор⁷, из которого следует, что наиболее общепринятым и доступным методом определения аминогрупп является метод неводного потенциометрического титрования. Так, предложен метод^{8, 9} неводного потенциометрического титрования полиэтиленаминов и пиридилсодержащих карбаматов; в качестве титранта использовали раствор HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. При потенциометрическом определении слабых оснований иногда используют растворы нейтральных солей (CaCl_2 , LiCl , NaCl и т. д.). Эффективность действия указанных солей определяется их влиянием на активность ионов водорода и сопровождается увеличением протяженности и резкости скачков потенциала. В работе Крешкова и сотр.¹⁰ исследованы некоторые закономерности потенциометрического титрования в растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов и разработаны методы определения аминов; изучено также влияние солевого раствора на сдвиг pH . Лучшими из солей, по мнению авторов¹⁰, оказались LiCl и CaCl_2 . Так, с использованием растворов CaCl_2 были оттитрованы *m*-, *n*-, *o*-фенилендиамины; сравнение кривых титрования в солевом растворе с кривыми титрования этих веществ в воде показывает, что использование солевого раствора значительно улучшает условия титрования. Ошибка метода составляет 0,3%.

Титрование в неводной среде применялось для совместного определения высших алифатических аминов и четвертичных аммониевых солей¹¹. Метод состоит в следующем: четвертичную аммониевую соль превращают в перхлорат или иодид, а оставшийся амин определяют титрованием с помощью HClO_4 . После титрования амина добавляют ацетат Hg(II) , чтобы превратить четвертичный аммониевый перхлорат (иодид) в сильно основной четвертичный аммониевый ацетат и недиссоциированный HgI_2 :



Затем HgI_2 растворяют в избытке ацетата ртути и титруют четвертичный ацетат HClO_4 :



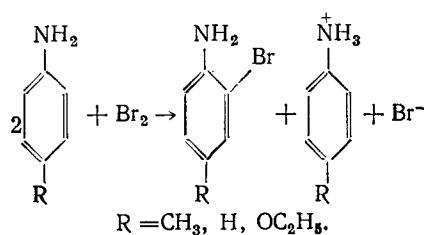
Так как основность всех титруемых соединений высока, то конечная точка титрования легко определяется визуально. В образцах (при соотношении трет-амина и четвертичной аммониевой соли 1:40) результаты определения амина воспроизводились в пределах 3—5%, а четвертичного иона — в пределах 1—2%.

Потенциометрическое титрование 0,1 N раствора HClO_4 с использованием дифференцирующих неводных растворителей применялось для определения N-окисей аминов. Методы количественного определения N-окисей аминов основаны главным образом на восстановлении их до аминов и определении избытка восстановителя. В качестве восстановителей рекомендованы SnCl_2 , TiCl_3 , HCl ¹. Однако эти методы связаны со многими ограничениями. Более перспективны методы прямого титрования N-окисей, как оснований¹².

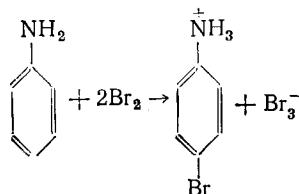
Сравнение констант ионизации аминов и N-окисей показывает, что алифатические и насыщенные гетероциклические амины и их N-окиси при $pK=4-5$ могут быть раздельно определены методом потенциометрического титрования $HClO_4$ в дифференцирующих неводных растворителях. Взаимодействие N-окисей аминов с растворами протонных кислот в среде диоксана, метилэтилкетона и ацетонитрила идет через стадию образования аномальных солей, в которых на одну молекулу кислоты приходится две молекулы основания. Предложенный метод¹² использован для анализа смесей N-окисей аминов и амидов, гидрированных ароматических гетероциклических оснований и соответствующих аминов. Квятковский и сотр.¹³ применили потенциометрическое титрование в ДМСО с использованием стеклянных электродов для анализа ди-(*n*-бутил)амина, три-(*n*-бутил)амина, пиперидина, N-этилпиперидина, аллиламина, изобутиламина, диэтаноламина и др.

Потенциометрическое титрование в неводных средах продолжают тщательно исследовать, изучают влияние концентраций титранта, температуры, структуры амина. Кроме $HClO_4$, в качестве титрантов при определении аминов используют HCl , H_2SO_4 и *n*-толуолсульфоновую кислоту, растворенные в ДМСО¹³. Однако в ряде случаев, особенно при анализе продуктов синтеза, в процессе титрования образуются осадки или смолистые вещества, обволакивающие электроды и мешающие четкому установлению конечной точки титрования. В связи с этим при определении некоторых ароматических аминов был применен метод¹⁵ высокочастотного титрования, который свободен от этого недостатка. Этот метод был с успехом использован для суммарного и раздельного определения первичных и вторичных аминогрупп в полиэтиленполиаминах и продуктах синтеза на их основе. Для титрования использовали высокочастотный титратор ТВ-6Л; определение производилось в основном методом обратного титрования, так как в этом случае более четко устанавливалась точка эквивалентности. Для каждого соединения подбирали растворитель, который обеспечивал наиболее четкие перегибы на кривой титрования.

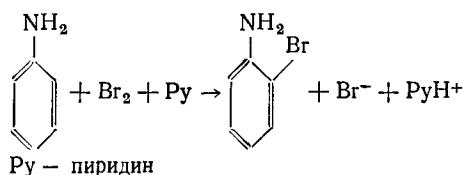
Для количественного определения аминов часто используется метод бромирования. Источником брома принято считать систему бромид—бромат, которая в кислой среде выделяет бром. Однако этот метод требует использования водных растворов, что ограничивало его применение при определении аминов. В последние годы выполнен ряд исследований по титрованию бромом в неводных растворах¹⁶⁻¹⁹. Авторы работы¹⁸ определили ряд ароматических аминов с точностью до 1%, используя в качестве растворителя пропиленкарбонат. Пропиленкарбонат является удобной средой для бромирования аминов, он устойчив к действию галогена, имеет высокую диэлектрическую постоянную, что увеличивает скорость реакции, растворим в воде, бесцветен, нетоксичен. Большинство аминов растворимы в пропиленкарбонате. Бромирование во многих случаях происходит в присутствии оснований, таких как пиридин (для связывания выделяющегося протона). Аминогруппа, подобно гидроксильной группе, активирует орто- и пара- положения при электрофильтром ароматическом замещении. Поскольку первичные амины являются акцепторами протонов, то бромирование некоторых аминов в пропиленкарбонате возможно без добавления основания. При титровании *n*-фенетидина, *n*-толуидина и анилина потенциал резко возрастает, когда добавлено 1—2 эквивалента брома. Это можно объяснить реакцией:



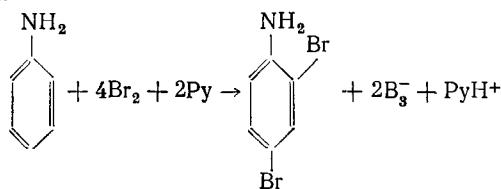
Так как монобромированный ароматический амин является более слабым основанием, чем небромированный, то полученные на стадии замещения протоны принимает, по-видимому, небромированный амин. В дальнейшем бромирование протонированного амина не происходит, так как протонированная аминогруппа затрудняет электрофильное замещение. Второй скачок потенциала в отсутствие пиридина происходит после добавления двух молей брома на 1 моль анилина:



В случае, когда в реакции присутствует пиридин, тоже происходит два скачка потенциала. Первый скачок происходит после добавления 1 эквивалента брома:



Второй скачок происходит после добавления 4 молей брома на одну молекулу анилина:

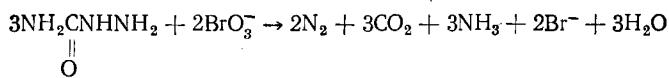


n-Толуидин ведет себя подобно анилину. Введение третьего атома брома в свободное *ортого*-положение анилина, по-видимому, затруднено, хотя после добавления 6 молей брома появляется очень маленький скачок потенциала¹⁶.

Анализ *m*-фенилендиамина с помощью титрования бромом возможен как в присутствии пиридина, так и без него. В качестве источника брома можно использовать систему бромид — пербромид в пиридине¹⁷ (ПБПБ, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$), каждая молекула которого легко выделяет одну молекулу свободного брома. Доступность кристаллического ПБПБ по сравнению с раствором бромид-бромата и быстрые скорости реакции при минимальном количестве побочных реакций делают этот метод бо-

лее применимым как в препаративной, так и в аналитической химии. Эта система раньше использовалась для бромирования замещенных фенолов и ароматических аминов, алифатических и алициклических кетонов в CH_3COOH ¹⁸. В¹⁷ эту систему использовали для определения анилина и различных монозамещенных анилинов. Большинство реакций протекало быстро (за 10—15 мин); концентрация анализируемого амина $10^{-4} M$; ошибка метода $<1\%$. Конечная точка определялась спектрофотометрически; фотометрическое титрование возможно только для бесцветных или слегка окрашенных продуктов, что является существенным недостатком данного метода.

Соценко и сотр.¹⁹ модифицировали бромид-броматный метод определения ароматических аминов в различных растворах. Сущность их метода сводится к проведению анализа в специально сконструированном диффузионном приборе при добавлении известного количества титрованного раствора бромид-бромата (в избытке). В кислой среде выделяющийся свободный бром вступает в реакцию бромирования, например, анилина до триброманилина, а избыток его поглощается раствором иодида калия, нанесенного на пористый материал (фильтровальная или синтетическая водорасторимая бумага). Титрование иода, выделившегося в эквивалентном поглощенному брому количестве, проводят в этом же приборе с помощью раствора тиосульфата натрия; время проведения анализа 10 мин при 40° или 17 мин при комнатной температуре; точность определения 1,5%. Данным методом можно анализировать темные или интенсивно окрашенные растворы. В работе¹⁹ проведен анализ *m*-толуидина, антраксиловой кислоты, сульфаниловой кислоты, солянокислого анилина. Кембелл и сотр.²⁰ при определении хлоргидратов семикарбазидов с успехом применили титрование броматом калия в присутствии ионов металлов (Ni, Co, Mn). Определение семикарбазидов KBrO_3 идет по следующей схеме:

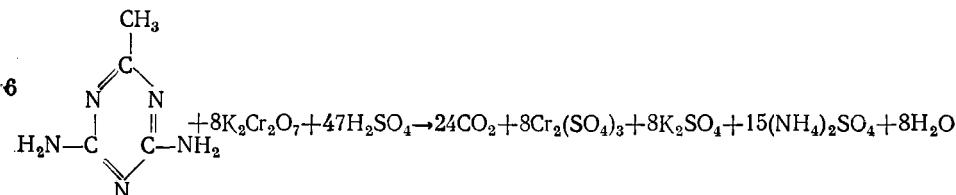


Для определения органических соединений широко распространено иодометрическое титрование с различными методами фиксации конечной точки титрования. Описан метод²¹ термометрического титрования, когда алициклические и алифатические амины и гидразины титруются иодом в неводных растворах, содержащих алкилвиниловые эфиры, которые экзотермически полимеризуются при избытке иода; на основании этого устанавливают конечную точку титрования. Этот метод в большинстве случаев имеет точность 1%.

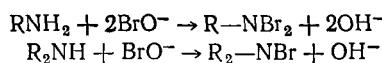
В указанной работе иод был использован как титрант и как катализатор для катионной полимеризации процесса, а этилвиниловый эфир использовался как мономер. Из органических оснований этим методом были определены алифатические и алициклические амины: *n*-бутиламин (3,6), бензиламин (3,7), пиперидин (3,6), *трис*-(оксиметил)метиламин (4,3), 2-*N,N'*-диэтиламинопропионитрил (4,4), N-метилморфорлин (4,6) и др.; производные пиридина: пиридин (4,1), α -пиколин (3,8), 2,6-пириддиникарбоновая кислота (0,09), N-окись пиридина (2,2), N-окись 3-пиколина (2,2) и др.; производные анилина: анилин (1,3), *o*-толуидин (1,5), дифениламин (0); трифениламин (0) и др.; гетероциклические соединения с азотом: гексаметилентетрамин (5,0), фталазин (3,5), хинолин (0), бензимидазол (4,0) (в скобках указано, сколько атомов иода расходуется на одну молекулу исследуемого соединения). Авторы²¹ счи-

тают, что число атомов иода, которое реагирует с молекулой основания, может быть использовано как мера силы основания.

Титриметрический метод окислением $K_2Cr_2O_7$ с успехом применен²² для определения ацетогуанамина в присутствии меламина и гуанидина; избыток окислителя определяли иодометрически:



Авторы работы²³ предложили методику прямого потенциометрического титрования различных аминов гипобромитом, основанную на реакции замещения водорода в аминогруппе:



Авторы²³ проверили методику на сорока различных соединениях.

б) Определение гидразина и его производных

Различным методам определения гидразина и его производных посвящена монография²⁴, в которой дается сравнительный анализ всех существующих методов, подробно рассмотрены механизмы реакций и влияние различных факторов на результаты анализов. В работе²⁵ автор предлагает кислотноосновной изоцианатный метод для определения смесей гидразина с 1,1-диметилгидразином и монометилгидразином. Метод основан на различии в скоростях реакции между изоцианатом и соответствующими гидразинами в растворе безводной уксусной кислоты; скорость реакции убывает в ряду: гидразин > монозамещенный гидразин ≫ ≫ дизамещенный гидразин. В качестве титранта использовали спиртовой раствор HCl; точность метода 0,1—0,5%. Для определения N,N'-дицилгидразинов предложен метод прямого неводного титрования в ДМФА сильными основаниями²⁶. В качестве титрантов применяли гидроокись тетрабутиламмония или трет-бутилаткалия в присутствии 2-нитрофениламина как индикатора.

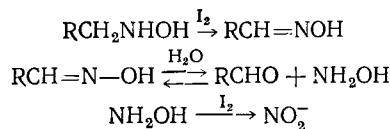
Недавно²⁷ для определения гидразина, фенилгидразина, *n*-нитробензогидразина, семикарбазида и гидразида изоникотиновой кислоты использован титрование раствором ICl в 5 N HCl; окисление идет во всех случаях быстро и количественно. Описан²⁸ метод амперометрического титрования для определения некоторых моно- и дизамещенных гидразинов раствором перманганата при pH 6—7. Относительная среднеквадратичная ошибка из 10 параллельных опытов составляет 3%. Впоследствии авторы работы²⁹ усовершенствовали этот метод, использовав в качестве среды водно-акетоновый раствор, в котором значения потенциалов начала окисления гидразина и диметилгидразина на Pt-аноде резко отличаются. В основе механизма реакции лежит различие в скоростях окисления перманганатом калия продуктов взаимодействия гидразина и диметилгидразина с акетоном в присутствии $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. В качестве окислителя при определении гидразинов можно применять раствор бихромата калия; точность метода 0,5%³⁰.

в) Определение амидов и нитрилов

Определению амидов и нитрилов посвящен обзор³¹, в котором рассмотрены и обсуждены основные методы определения амидов: гидролиз (щелочной, кислотный, каталитический), потенциометрическое и амперометрическое титрование, восстановление LiAlH₄, колориметрия. Для нитрилов пока нет специфических методов анализа, что весьма затрудняет их химический анализ в смеси с азотсодержащими соединениями. Реакция омыления дает хорошие результаты только для первичных алифатических нитрилов. В последнее время появились сообщения о новых методах определения этого класса органических соединений, которые подробно рассмотрены в главе IV.

г) Определение оксимов и их производных

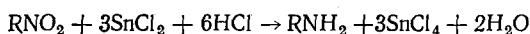
Основные методы определения этого класса соединений представлены в монографии¹. Последние работы^{32, 33} посвящены потенциометрическому неводному титрованию моно-, диоксимов и бензогидроксамовых кислот 0,1 N раствором гидроокиси тетрабутиламмония. Во всех случаях получали четкую конечную точку титрования, соответствующую одному молю основания для одного моля оксимида. В работах^{32, 33} обсуждается влияние растворителя на изменение потенциала в конечной точке титрования. Попытка³⁴ модифицировать иодометрический метод определения гидроксиламина (метод Блома) оказалась безуспешной; авторы детально изучили реакцию и предложили механизм реакции окисления:



В случае производных гидроксиламина количество образующегося нитрита зависит от скорости гидролиза промежуточного оксимида; если процесс медленный, то количественное определение нитрита затруднительно. Поэтому этот метод может быть использован только для качественного анализа.

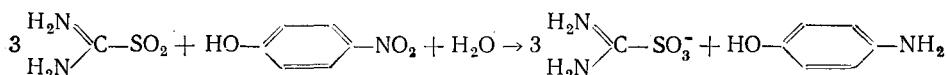
д) Определение нитро-, нитрозо- и нитрозаминов

Нитро- и нитрозосоединения в ароматических соединениях определяют восстановлением либо с помощью Fe²⁺ в кислой или щелочной среде^{35, 36}, либо избытком раствора хлорида титана³⁷. В³⁸ предложен интересный метод акваметрического определения нитросоединений, основанный на реакции восстановления нитросоединений под действием SnCl₂ в безводной CH₃COOH до амина и воды и последующем определении выделившейся воды реактивом Фишера:



Избыток SnCl₂ оттитровали безводным раствором иода в ДМФА. Таким образом, содержание NO₂-группы определяли одновременно потенциометрически и акваметрически. Конечную точку титрования в обоих случаях устанавливали биамперометрически, используя систему I₂↔2I⁻; точность метода 0,5%.

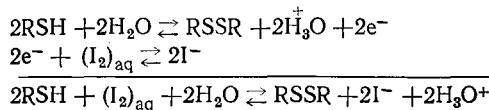
Для определения нитрогрупп в фенолах предложили использовать двуокись тиомочевины (ДТМ)³⁹. Сущность метода заключается в количественном восстановлении нитрогрупп до аминогруппы:



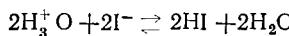
Образующиеся аминофенолы определяли спектрофотометрически. Подробно с методами определения нитрозоаминов можно познакомиться в обзорах^{41, 42}, где рассмотрены химические свойства, биологическая активность и методы анализа этого класса соединений. Чувствительный метод для определения нитрозоаминов заключается в их восстановлении действием LiAlH_4 до гидразинов и конденсацией последних с 9-антральдегидом или 9-фенантральдегидом, что приводит к образованию сильно флюоресцирующих гидразонов. Гидразоны после их выделения идентифицируют спектрофотометрически или по масс-спектрам⁴³. Следует упомянуть также о новом интересном реагенте, используемом для определения различных функциональных азотсодержащих групп — 1-хлор-3-этил-пентен-1-ин-4-ол-3 (Placidyl)⁴⁴. Этот реагент в различных растворителях ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CHCl_3 , CCl_3CCl_3) может быть тестом на мочевины, первичные ароматические амины, *сим*-алкилгидразины и производные индола.

е) Определение тиолов

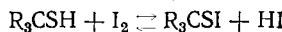
Одним из наиболее часто применяемых методов определения тиолов является окислительная титриметрия. Используется прямое и обратное титрование иодом с визуальной или потенциометрической индикацией конечной точки титрования^{45–48}. Механизм реакции окисления тиолов до дисульфидов детально изучен сравнительно недавно⁴⁸ и может быть представлен следующей схемой:



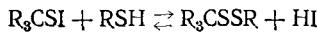
В безводной среде реакция проходит неполностью вследствие идущего в обратном направлении процесса протолиза:



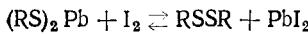
При этом преобладает восстановительное действие HI . В случае *трет*-бутилмеркаптана реакция идет до сульфилиодида:



Побочную реакцию:

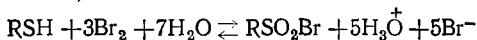


подавляют нитратом свинца (II), который образует меркаптид свинца, а затем иодид свинца:

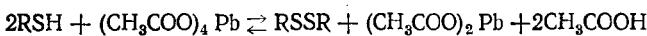


В работе⁴⁸ показано, что имеется тенденция к дальнейшему окислению до более высоких степеней окисления серы, поэтому возможны ошибки при определении некоторых тиолов.

Наряду с иодом применяют бром или раствор бромид-бромата⁴⁹⁻⁵¹. Они являются более сильными окислителями, чем иод, и увеличивают степень окисления дисульфида. Предложенное ранее титрование бромид-броматом для определения сульфидов и дисульфидов в среде уксусной кислоты использовали при определении тиолов с потенциометрической индикацией конечной точки титрования с помощью Pt- или графитового электродов⁴⁹. Скачок потенциала соответствует протеканию реакции:

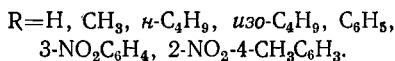
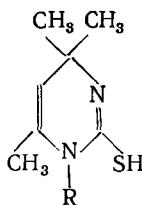


Окисление ароматических тиолов проходит количественно до сульфо-нилбромида, а для алифатических тиолов реакция идет с трудом. Чувствительность метода — $5,10^{-8}$ моль/л тиола. Помимо системы бромид-бромат, в работе⁴⁹ исследовалась система $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4/\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, которая имеет еще более высокий стандартный потенциал окисления, однако окисления тиола в сульфокислоту в безводной CH_3COOH не наблюдалось. Причиной этого, вероятно, является сольволиз, протекающий в этой среде. Имеет место только превращение:



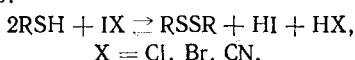
Эта реакция используется как при потенциометрическом, так и при визуальном титровании с индикатором, для определения первичных алифатических тиолов с длинной цепью, ароматических и гетероциклических тиолов⁵¹.

Авторы работ⁵² использовали для количественного определения первичных и вторичных тиолов периодат калия или натрия в разбавленной серной кислоте. Определению мешают тиокарбонильные соединения и сульфоцианамид-ионы. Эту же методику применили⁵³ для определения 2-меркаптопиримидинов типа:



Одним из наиболее старых методов определения тиолов является их окисление солями меди (II). В настоящее время эту реакцию обычно проводят в ДМФА с потенциометрической индикацией конечной точки титрования, используя платиновый графитовый или медный электроды⁵⁴. Окисление тиолов ферроцианидом калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ протекает количественно только в щелочной среде^{54, 55}, но так как при этом на воздухе окисление тиолов ускоряется, определение следует проводить в атмосфере инертного газа; при обратном титровании следует применять аскорбиновую кислоту для восстановления избытка $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$. Точность этого метода 1,5%.

Довольно часто для определения тиолов используют хлориды и бромиды иода и цианиды иода и брома⁵⁶⁻⁵⁸. Метод основан на окислении тиолов до дисульфидов:



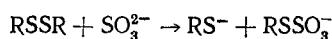
Реакцию проводят в водной или в безводной среде с потенциометрической или визуальной индикацией точки эквивалентности. Несколько неустойчивые результаты, получаемые при использовании цианида иода⁵⁷, связаны с образованием иодистого водорода, который является сильным восстановителем. Влияние его устраняется добавлением бензола, поскольку HI растворим в воде, а тиолы — в бензоле. Цианиды брома удобнее цианидов иода, так как HBr более слабый восстановитель. Точность метода 0,25 %. Определению мешают тиокарбонильные соединения, сульфиды, сульфоцианид-ионы. Недавно найдено⁵⁸, что в присутствии уксусной кислоты тиолы легко и количественно окисляются в дисульфиды N-бромсукцинидом. Однако этот метод неудобен вследствие низкой растворимости N-бромсукцинида в воде и изменением его растворов со временем.

Ряд методов определения тиолов основан на образовании нерастворимых или недиссоциирующих меркаптидов. Это прежде всего реакции с ионами серебра и ртути. Ранее соли серебра часто использовали для определения тиолов при амперометрическом титровании², но в связи с трудностью установления конечной точки титрования перешли к потенциометрическому определению. За последние годы разработаны методики определения тиолов с серебряными электродами^{60—64}; в качестве титрантов используют соли ртути и нитрат серебра. Кроме солей ртути, часто применяют ртутьорганические соединения, которые более избирательны по отношению к тиольной группе. Для визуального потенциометрического и амперометрического титрования тиолов предложены *n*-диметиламинофенилмеркурацетат и *n*-диэтиламинофенилмеркурацетат^{65, 66} (ошибка метода <1,5 %).

Следует упомянуть о качественных тестах на меркапто-группу. Так, реакция тиолов с 2,2'-дитио-бис-(5-нитропиридином) приводит к появлению желтой окраски, обусловленной образованием 5-нитропиридинтиона-2⁶⁷. Эта реакция используется в бумажной хроматографии и ТСХ для обнаружения тиолов. Другим чувствительным тестом на SH-группу является реакция с Hg(CN)₂⁶⁸, которая приводит к образованию меркаптида ртути и HCN. Выделение последнего может быть обнаружено по посинению фильтровальной бумаги с раствором тетраоснования или этилацетата меди в хлороформе. Минимальные количества тиолов, которые можно определять, — 1—5 мкг.

ж) Определение сульфидов и дисульфидов

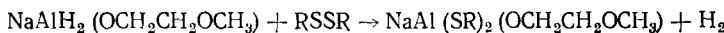
Основные методы определения сульфидов и дисульфидов достаточно полно отражены в монографии¹ и материалах конференций^{3, 6}; за последние годы вышло мало работ по анализу этого класса соединений. Так, для анализа бис-(2-карбоксифенилдисульфида) предложен метод кислотно-основного потенциометрического титрования гидроокисью натрия в ДМФА⁶⁹. Длядельного определения тиолов и дисульфидов в смеси использовали метод потенциометрического титрования (с сульфидсеребряным электродом) солями серебра⁴⁸. Сначала оттитровывают тиол, а затем добавляют сульфит натрия, реагирующий с дисульфидом по реакции:



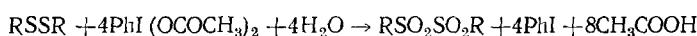
и титруют выделившийся меркаптан солями серебра. Часто дисульфидную группу восстанавливают до меркапто-группы и применяют для анализа все методы определения тиолов. Для восстановления дисульфидов предложено большое число реагентов^{64, 70, 73}, однако ни один из них не

является универсальным. Наилучшие результаты получены при использовании раствора LiAlH_4 в ТГФ.

Бронский⁶⁴ предложил новый реагент — натрий алюминий-бис-(2-метоксиэтокси) гидрид (70% -ный раствор в бензоле):



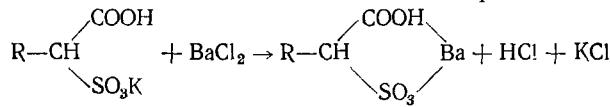
При разложении водой получаются тиолы, сероводород, гидроокись натрия, гидроокись алюминия и α -метоксиэтанол. Метод применим для алифатических и ароматических дисульфидов; точность 5%. Чаще для определения сульфидов и дисульфидов применяют методы, основанные на их окислении периодатом в соответствующие сульфоксиды⁷¹. В⁷² предложен в качестве окислителя раствор фенилиодазоацетата в разбавленной уксусной кислоте:



Избыток фенилиодазоацетата восстанавливают аскорбиновой кислотой и титруют раствором иода. Этот метод может быть применен также для анализа смеси тиолов, сульфидов и дисульфидов; метод точный, быстрый, не требует специальных условий проведения.

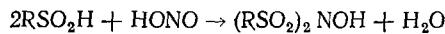
3) Определение сульфокислот, сульфиновых кислот, тиомочевин, дитиокарbamатов

Основным методом анализа сульфокислот является алкалиметрия. В последние годы по этому методу в основном проводился анализ технических продуктов и определение смесей изомерных сульфокислот. Так, в⁷⁴ предпринята попытка раздельного определения *o*- и *n*-толуолсульфокислот методом высокочастотного титрования в неводных средах. Крешков и сотр.⁷⁵ разработали метод дифференцированного титрования (с помощью KOH) при определении смеси аминобензосульфокислот, точность метода 2—6%. Некоторые замещенные ароматические сульфокислоты определяют потенциометрическим титрованием метилатом натрия в пиридине или ацетоне⁷⁶, однако точность невысока. При определении смеси изомерных сульфокислот часто применяют предварительное разделение их на колонке с катионитами⁷⁷; точность метода 1%. Специфический метод⁷⁸ определения α -сульфокарбоновых кислот основан на их свойстве легко замыкать шестичленный цикл с ионами щелочноземельных металлов, в частности с ионом бария:



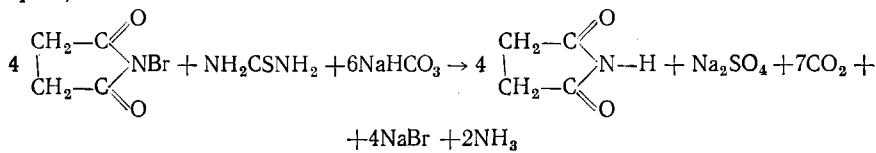
Таким образом, определение α -сульфокарбоновых кислот можно свести к определению соляной кислоты. Титрование ведут в среде вода — изопропиловый спирт (1 : 1) сильными основаниями.

Иодометрическое титрование использовано для анализа *n*-амидинметасульфоната натрия⁷⁹. Метод^{80, 81} количественного определения сульфиновых кислот основан на реакции с азотистой кислотой:

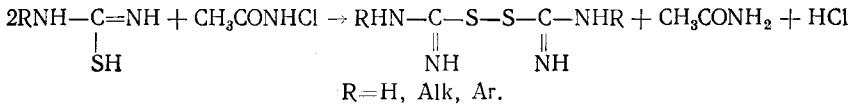


Реакцию проводят в сильнокислой среде; конечную точку титрования устанавливают потенциометрически или амперометрически; точность метода 0,8%.

Тиомочевина и ее производные хорошо определяются методом окислительной титриметрии. Описан метод⁸² определения тиомочевины прямым титрованием ее KMnO_4 в среде серной кислоты; конечная точка титрования четкая и стабильная. Количественное окисление тиомочевины до сульфата может быть проведено бихроматом калия в серной кислоте⁸³. Избыток бихромата оттитровывают ферроаммонийсульфатом; следует отметить, что в этих условиях происходит также окисление и тиоцианатов; точность метода 0,5%. В дальнейшем было показано⁸⁴, что присутствие ионов меди (II) значительно ускоряет реакцию. Недавно в качестве окислителей тиомочевины предложили использовать N-бромусукцинимид^{85, 86} (реакцию проводят в присутствии бикарбоната натрия):

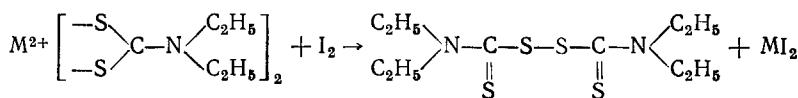


и N-хлорацетамид⁸⁷ (для потенциометрического и визуального титрования):



Для окисления тиомочевины до дисульфида с успехом применяют иодат калия^{70, 88}. Один из старых методов окисления тиомочевины заключается в титровании ее солями серебра в аммиачной среде в присутствии дитизона⁸⁹. Этот способ применяют также для совместного определения тиомочевин и тиоцианатов⁹⁰. Способность тиомочевины образовывать устойчивые нерастворимые соединения с ионами серебра использована при создании галогенидсеребряных мембранных электродов, которые применяют для потенциометрического определения тиомочевины^{91, 92}.

В связи с большим практическим значением дитиокарбаматов (как фунгицидов) сравнительно недавно появился обзор Холса⁹³, который содержит анализ основных методов определения этого класса соединений. Большинство методов основано на разложении дитиокарбаматов в кислой среде и определении сероуглерода. Обсуждены также окислительные методы определения. Предложено⁹⁴ определение нерастворимых в воде диэтилдитиокарбаматов двухвалентных ионов ртути, свинца, кадмия и цинка титрованием раствором иода в хлороформе:



Конечную точку определяют визуально или спектрофотометрически. В качестве окислителей для дитиокарбаматов используют также хлорид иода⁹⁵ и цианиды иода и брома⁹⁶; точность метода 0,5%. В работе⁹⁵ исследовано влияние pH среды, природы растворителей и посторонних ионов. Предложены методы определения дитиокарбаматов при помощи иодно-азидной реакции⁹⁷ и потенциометрического титрования хлорной кислотой в безводной среде⁹⁸. Разработан метод⁹⁹ прямого титрования dialкил- и диарилдитиофосфитов диметил- и диэтиламинофенилмерку-

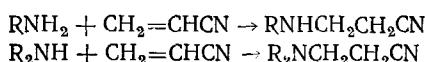
рацетатом. Следует отметить работы^{5, 100}, в которых предложен метод кулонометрического анализа технической смеси сульфенамидов и дигензтиазолилсульфида, основанный на окислении растворов в уксусной кислоте бромом. Раздельное определение в смеси основано на различной растворимости компонентов смеси в органическом растворителе.

2. Титрование с предварительным проведением химических реакций

a) Определение азотсодержащих органических соединений

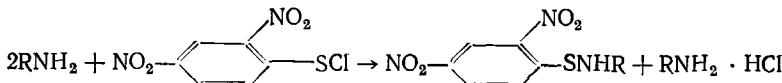
Распространенным методом определения третичных аминов в присутствии вторичных и первичных является титрование в ледяной уксусной кислоте раствором хлорной кислоты после предварительного ацилирования уксусным ангидридом¹⁰¹. Однако количественное ацилирование некоторых аминов уксусным ангидридом требует жестких условий. Авторы¹⁰² предложили использовать в качестве ацилирующего агента трифтторуксусный ангидрид. Реакция ацилирования идет при комнатной температуре; ошибка 0,4%. В качестве ацилирующего агента с успехом может быть применен изопропенилацетат¹⁰³, по своей ацилирующей способности он превосходит кетен и уксусный ангидрид и представляет интерес для ацилирования легко енолизирующихся соединений; точность метода 0,1—0,4%. При иодометрическом определении аминов часто применяют комплексный реагент — формальдегид — бисульфит натрия^{104—106}, который реагирует с аминогруппой с образованием метансульфонатов; последние титруют раствором иода в воднокислой среде. Этим методом определяли анилин и его производные¹⁰⁴, толуидины и ксилидины¹⁰⁵, точность метода 0,5%.

Для определения первичных и вторичных аминов была применена реакция цианэтилирования¹⁰⁷; амины реагируют с акрилонитрилом по уравнению:

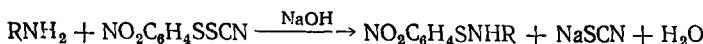


Реакция ускоряется в присутствии катализаторов (вода, кислота) и для большинства аминов проходит при комнатной температуре. Избыток акрилонитрила оттитровывается сульфитным методом.

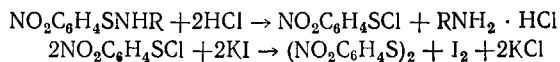
Обтемперанская и сотр.¹⁰⁸ для определения алифатических и ароматических аминов предложили использовать 2,4-динитробензолсульфенилхлорид; который в течение 10—15 мин реагирует с амином в растворе бензола с образованием 50% амида и 50% солянокислой соли амина



Применение пиридина значительно ускоряет реакцию и улучшает выход продукта. Определяющим фактором в реакции является значение pK_a амина; необходимо отметить, что амины с $pK_a \geq 11$ в реакцию не вступают (дифениламин); ошибка < 1%. Вследствие повышенной гигроскопичности реагента авторы впоследствии заменили его 2-нитробензолсульфенилроданидом¹⁰⁹. Метод¹⁰⁹ основан на реакции этих соединений в присутствии небольшого количества щелочи:



Избыток реагента разлагают водным раствором щелочи. Образующийся сульфениламид реагирует с соляной кислотой с образованием сульфенилхлорида, который количественно реагирует с иодистым калием с образованием иода:



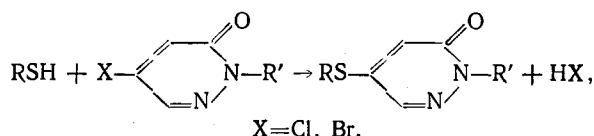
Выделяющийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия; точность $\sim 1\%$. Применение этих реагентов в аналитической химии дает ряд преимуществ по сравнению с методиками, основанными на реакции ацилирования и кислотно-основном титровании.

Качественно первичные и вторичные амины могут быть определены реакцией с 1-(изотиоцианатометил)изатином, при которой легко образуются кристаллические продукты — производные мочевины¹¹⁰. В ¹¹¹ предложили для определения первичных и вторичных аминов использовать фенилизотиоцианат. Образующиеся производные тиомочевины титруют иодатом калия в кислой среде при комнатной температуре.

Из титриметрических методов анализа аминосоединений, применяемых в настоящее время, следует отметить титрование солями двухвалентных металлов (Cu^{2+} и Mn^{2+}). Например, в ¹¹² определяли α -амино-кислоты титрованием раствором сульфата меди; максимальная ошибка 0,3%. Анализ аминополикарбоновых кислот проводят титрованием солями Mn^{2+} ^{113–115}. Для определения микроколичеств гидразинов и его солей предложили использовать в качестве окисляющего титранта раствор N-хлорсукцинида¹¹⁶ в присутствии метилового красного как индикатора. Конечная точка титрования определяется по обесцвечиванию индикатора. В ¹¹⁷ для потенциометрического анализа производных гидразина использовали 0,1 N раствор N-хлорацетамида; ошибка метода $\pm 0,8\%$. Потенциометрическое окислительное титрование оксимов проводят с помощью $\text{K}_2\text{Cu}(\text{HTeO}_6)_2$ ¹¹⁸. Реагент готовят окислением Cu (II) до Cu (III) действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в растворе KOH в присутствии $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ как комплексообразователя.

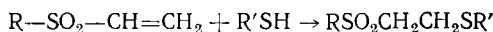
б) Определение серусодержащих органических соединений

Предложен ряд методов определения тиолов фенилированием различными реагентами. Авторы¹¹⁹ предложили использовать фенотиазинон-3 в 80%-ной уксусной кислоте для обратного титрования тиолов; избыток реагента оттитровывают тиосульфатом натрия. Этот же реагент пригоден для определения тиомочевины и тиосемикарбазидов. Титрование тиолов 4,5-дигромпиридазоном-6 или 4,5-дихлорпиридазоном-6 в водной или органической средах протекает количественно с отщеплением эквивалентного количества галоидводородной кислоты¹²⁰:



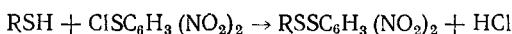
Побочные реакции с другими нуклеофилами, аминами, фенолами, сульфидами, спиртами, не наблюдались. В серии работ по определению тиолов^{121–126} предложены новые реагенты и отработаны методики определения. Одним из интересных реагентов, на наш взгляд, являются винилсульфоны¹¹². Благодаря наличию электроноакцепторной сульфогруппы

они легко вступают в реакцию с нуклеофильными агентами по концевому атому углерода при двойной связи:



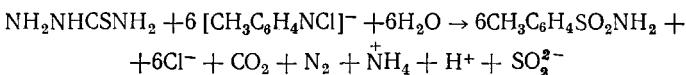
К анализируемому тиолу добавляют трехкратный избыток раствора винилсульфона в диоксане; избыток реагента оттитровывают сульфитным методом. Этим методом можно определять алифатические, ароматические и гетероциклические меркаптаны. Для количественного определения гетероциклических тиолов предложен также метод ¹²¹, использованный ранее для анализа алифатических и ароматических меркаптанов и основанный на нуклеофильном присоединении к акрилонитрилу; точность 0,5%.

Высокой реакционной способностью по отношению к тиолам обладают арилсульфенилгалогениды ¹²³⁻¹²⁶; в результате реакции образуются несимметричные дисульфиды:

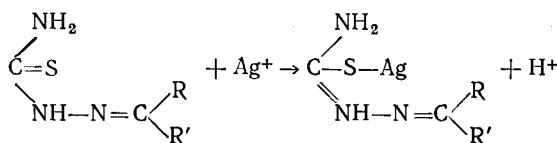


Реакцию проводят в уксусной кислоте, избыток реагента определяют иодометрически. Этим методом можно определять алифатические и ароматические тиолы, содержащие группы OH, NH₂ и COOH. При реакции с гетероциклическими тиолами необходимо добавление пиридина для связывания хлористого водорода. Ошибка метода не превышает 1%. При потенциометрическом титровании тиолов гидроокисью тетраэтиламмония следует добавить 2,4-динитрохлорбензол, что приводит к резкому увеличению скачка потенциала ¹²⁵.

Для анализа тиосемикарбазидов предложен ¹²⁷ в качестве окислительного агента хлорамин-Т; реакция проходит количественно при обычных условиях:



Избыток хлорамина-Т определяют иодометрически. Определению тиосемикарбазидов мешают тиоцианаты и гидразины. Что касается определения тиосемикарбазонов, то, несмотря на их огромное значение в фармакологии, до последнего времени не было подходящих методов их количественного анализа. Сравнительно недавно Кемпбелл и сотр. ¹²⁸ предложили простой и быстрый метод количественного определения ароматических монотиосемикарбазонов потенциометрическим титрованием протонов, освобождающихся при образовании комплекса с ионами серебра:



Точность метода 0,5%; однако этот метод не может быть распространен на все типы тиосемикарбазонов и требует доработки. Эти же авторы ¹²⁹ для определения алкил-бис-тиосемикарбазонов аналогичным методом вместо серебра для образования комплекса используют Cu(II), точность 0,5%.

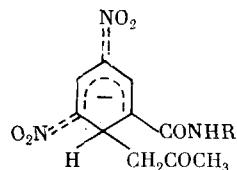
III. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТ- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Распространенным методом определения азотсодержащих органических соединений в последние годы является метод фотометрического анализа^{3, 24}. Рядом исследователей разработаны новые методики определения аминов, амидов, гидразинов, оксимов, азосоединений и др. колориметрическим методом с применением различных химических реагентов. Реагентами для проведения анализов могут быть нитросоединения, ароматические галогенпроизводные, красители, ионы металлов и т. д. Большинство из них легко доступные соединения; методы анализа просты и высокочувствительны. Что касается фотометрического анализа серусодержащих органических соединений, то за последние годы число работ в этом направлении невелико.

1. Фотометрический анализ с применением органических реагентов

а) Определение с нитросоединениями

Для количественного определения азотсодержащих соединений довольно часто применяют различные нитро- и полинитроароматические производные, которые в растворе ацетона в присутствии сильных щелочей дают интенсивно окрашенные растворы. В основе лежит реакция Яновского, согласно которой ацетон взаимодействует с динитросоединением в енольной форме, образуя хинондную структуру типа:



Сравнительно недавно Малон¹³⁰ исследовал взаимодействие производных гидразина и аминов с 20 различными нитросоединениями и установил, что все предложенные им нитросоединения в определенных условиях пригодны для количественного анализа азотсодержащих соединений. Барто показал^{131, 132}, что вместо ацетона в реакциях с полинитро соединениями (1,3,5-тринитробензолом, пикриновой кислотой)¹ с успехом может быть использован нитрометан, который в присутствии алкиламинов или их четвертичных оснований образует соединения красного цвета. Этим методом Барто определил ряд алкиламинов и их хлоргидраты. Ариламины менее реакционноспособны и требуется несколько часов, чтобы появилась окраска. Этим же автором¹³³ предложена методика фотометрического анализа первичных и вторичных аминов с 1-фтор-2,4-динитробензолом и нитрометаном в среде ДМФА. Для получения более интенсивной окраски растворов Барто дополнительно вводил гидроборат калия. В результате присоединения гидробората калия в ДМФА к органической фазе происходит интенсивное фиолетовое окрашивание в случае первичных алкиламинов, зелено-фиолетовое — для вторичных алкиламинов и зеленое — для ароматических аминов. Работа¹³⁴ посвящена микроанализу ароматических аминов по реакции Яновского; в ней подробно обсуждены условия проведения реакции.

Для определения некоторых ароматических аминов предложено использовать сим-тринитробензол¹³⁵. Авторы рассматривают эту реакцию,

как реакцию с переносом заряда, в результате чего образуются $\pi-\pi$ -комpleксы, поглощающие в УФ- или видимой области, причем значения λ_{max} зависят от характера амина (первичный, вторичный, третичный). Таким образом, анилин и изомерный толуидин (первичный амин) можно легко отличить от N-метиланилина (вторичного амина) и N, N-диметил- и N, N-диэтиланилина (трет-амина).

Легради^{136, 137} предложил определять алифатические амины и аминокислоты 2,4-динитробензолом в присутствии хлоргидрата гидроксиламина в качестве катализатора. Обтемперанская и сотр.^{138, 139} также использовали 2,4- и 3,5-динитропроизводные бензолов для анализа первичных и вторичных ароматических гетероциклических аминов и гидразинов. Большинство ароматических первичных аминов и гидразинов фенилируются количественно при комнатной температуре. Появление и развитие окраски растворов во времени и ее устойчивость зависит от характера функциональных заместителей в бензольном кольце взятого амина или гидразина. Чувствительность метода $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л, точность определения алифатических аминов — 0,13—2,8%, ароматических — 0,8—6,0%, гетероциклических — 0,5—4,7%, замещенных гидразинов — 0,6—4,0%.

Предложена методика фотометрического микроопределения некоторых биогенных аминов в присутствии аминокислот и аминоспиртов, основанная на реакции с 3,5-динитробензоилхлоридом¹⁴⁰. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, точность 2%. Эти же авторы¹⁴¹ для анализа ароматических, алифатических и ациклических аминов применили 2,4-динитробензоилхлорид. Реакция проходит количественно при комнатной температуре; чувствительность $1,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, точность 0,2—2,8%. В работе¹⁴¹ дается сравнительная оценка 3,5-динитробензоилхлорида и 2,4-динитробензоилхлорида. Последний реагент обладает большей чувствительностью и, кроме того, может быть применен как тест при качественном анализе ароматических, алифатических и ациклических аминов, так как образует растворы различной окраски. Для анализа ароматических и алифатических аминов с успехом может быть применен 2,4-динитрофторбензол¹⁴². Реакция проходит количественно для алифатических аминов при комнатной температуре, для ароматических — при 60°; точность 0,5—6,0%.

б) Определение с другими хлорсодержащими реагентами

В качестве реагентов для фотометрического определения азотсодержащих соединений Фикентчер¹⁴³ и Тасима и сотр.¹⁴⁴ применили хлоранил (2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон), который при взаимодействии с ароматическими аминами образует растворы голубовато-фиолетового цвета. Фикентчер определял этим методом микроликического диметиламина в среде ДМФА; авторы¹⁴⁴ использовали его для анализа метилцеллозольных растворов различных производных анилина. Точность метода удовлетворительная.

Для раздельного определения алифатических и ароматических аминов предложен хинондихлоримид¹⁴⁵; этим методом исследованы 53 соединения. Способность многих ароматических аминов и гетероциклов реагировать с полигалогенссоединениями (с СBr₄ или СНІ₃) и давать окрашенные растворы при действии УФ-света, легла в основу их колориметрического анализа¹⁴⁶. Кроме СBr₄ и СНІ₃, могут быть использованы ди-, трихлорэтилены, гексахлорэтан, изопропилюид; следует однако отметить, что этот метод требует доработки. Для определения гидроксил-

аминов существует несколько аналитических методик, в том числе и тонкослойная хроматография^{147, 148}.

Стюарт и сотр.^{149, 150} предложили новый фотометрический метод для определения микроколичеств арилгидроксиламинов с помощью 9-хлоракридина. Чувствительность метода 0,8—3,0 мг/мл, точность 1,6—3,6%. Этим методом можно определять гидроксиламины в присутствии первичных ароматических и алифатических аминов, амидов, ароматических нитросоединений и фенолов.

в) Определение с органическими красителями

Органические основания и их соли можно определять экстракционно-фотометрическим методом, используя в качестве реагента кислотные красители. Применение красителей, растворы которых характеризуются высоким молярным коэффициентом поглощения, дает возможность количественно определять амины в очень разбавленных растворах. Развитию этого метода анализа посвящены два обзора^{151, 152}, где подробно обсуждаются выбор красителя, растворителя, влияние pH среды, рассматривается влияние различных факторов на константы экстрагирования образующихся комплексов. Определению констант экстрагирования посвящены работы^{153—159}. Для анализа четвертичных аммониевых солей рекомендуют использовать бромтимоловый голубой или этиловый эфир тетрабромфенолфталеина^{160, 161}. Из всех исследуемых растворителей лучшими оказались хлороформ, смесь хлороформа со спиртом или смесь бензола с изоамиловым спиртом¹⁶². В¹⁶³ при анализе аминов в присутствии бромфенолового голубого образующиеся комплексы выделены и идентифицированы; цвет комплекса объясняется хиноидной структурой красителя. В качестве реагентов для определения аминов были применены также бромфеноловый голубой, бромкрезоловый пурпуровый, бромкрезоловый синий, бромхлорфеноловый синий^{164—167}. Коренман¹⁶⁴ использовал бромфеноловый голубой для количественного определения алифатических аминов с точностью 0—6%.

В¹⁶⁵ амины определены на основе экстракции их хлороформом с бромкрезоловым пурпуровым и бромтимоловым голубым. Авторы установили, что красители реагируют в виде однозарядных анионов, которые обуславливают окраску экстрактов соединений аминов. Точность экстракционно-фотометрического анализа можно увеличить в несколько раз, если в реакционную смесь добавлять спирты C₁—C₄¹⁶⁶ или же экстрагировать тройными смесями нитробензол — хлороформ — бензиловый спирт¹⁶⁷.

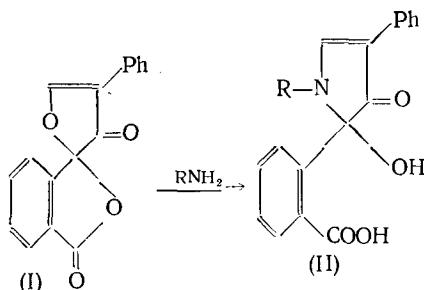
г) Определение аминов по реакции азосочетания

Для определения ароматических аминов широко распространен метод азосочетания³. В работе¹⁶⁸ в качестве реагента для определения различных ароматических аминов использован диазотированный динитроанилин; реакцию проводят в сильнокислой среде; точность 0,5—5,9%. Метод диазотирования с последующим сочетанием с H⁺-кислотой и колориметрированием образующегося красителя применен в работе¹⁶⁹; авторы определяли толуидины, хлорамины и нитроанилины; точность анализа 1—1,5%. Бромнитрозол (3-бром-2-нитрозонафтол-1) можно применять для анализа аминов и гидразинов¹⁷⁰; в результате реакции образуются окрашенные азосоединения, которые фотометрируют, однако точность анализа сравнительно невысокая.

д) Другие методы колориметрического анализа

Интересный фотометрический метод определения *n*-фенилендиамина предложен Корбеттом¹⁷¹; чувствительность метода 10^{-4} — 10^{-5} моль/л, точность 2 %. Алифатические первичные и вторичные амины, α -аминокислоты, сульфамиды, гидразины и другие соединения, содержащие аминогруппу, конденсируются в щелочной среде с 1,2-нафтахинон-4-сульфокислотой с образованием окрашенных в красный, оранжевый и желтый цвет производных 1,2-нафтохинонмоноиминов¹⁷². Метод прост и высокочувствителен, но имеет ограничения для определения вторичных ариламинов. Определенный интерес представляет метод колориметрического титрования аминов¹⁷³. В качестве титрантов используют анионы бифенильных радикалов. При низкой скорости обращения можно измерить поглощение интенсивно окрашенных радикал-катионов, которые генерируются в ходе реакции из аминов, точность 1,7—3,0 %.

Эффективным реагентом в колориметрическом анализе первичных аминов является флуоресцамин (I)¹⁷⁴, который образует с аминами интенсивно окрашенные соединения (II):



Для протекания реакции важное значение имеют величина pH среды и концентрация реагента (I). Чувствительность метода от 0,01 до 0,1 моль/мл. Легради^{175, 176} с успехом применил для анализа нитросоединений фенилацетонитрил в щелочной среде и диазотированную сульфониловую кислоту. Для микроопределения нитробензолов в водных растворах следует применять методику, описанную в¹⁷⁷. Для микроопределения нитрогрупп в ароматических соединениях предложена двуокись тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ в щелочной среде; чувствительность метода высокая, точность 1—4 %.

2. Фотометрический анализ с применением неорганических реагентов

Фотометрические методы определения, основанные на реакциях с простыми и комплексными солями металлов, широко применяются для анализа азотсодержащих органических соединений³. В последние годы вышел ряд фундаментальных работ, посвященных детальному изучению строения образующихся комплексов, выявлению различных факторов, влияющих на ход реакции. Например, проведено¹⁷⁸ исследование 15 различных ароматических аминов в присутствии ионов 13 металлов: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Ag^{1+} , Ni^{2+} и др. Показано, что в присутствии перекиси водорода и щелочи образуются окрашенные комплексы и что окраска раствора зависит от концентрации амина. Высокочувствительным методом для определения алифатических и ароматических аминов является метод, основанный на реакции с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии ацетилхлори-

да¹⁷⁹. Исследовано влияние температуры, концентрации соли и ацетилхлорида, pH среды на образование комплексов, предложен механизм образования комплексов; точность до 3%.

Авторы¹⁸⁰ с успехом использовали реактив Гамильтона для анализа 15 ароматических аминов, в том числе и α -метилбензиламина. При определении изомеров аминофенолов в смесях использована реакция с ионом Cu(II) в аммиачном растворе¹⁸¹, в результате реакции образовывались окрашенные комплексы, которые экстрагировали *n*-бутанолом и проводили колориметрическое определение. В¹⁸² для анализа аминов использованы соли меди и никеля в присутствии салицилового альдегида; в результате реакции образуются окрашенные комплексы: желтые — для ароматических аминов и желто-зеленые — для алифатических. Авторы работы¹⁸³ применили этот метод для определения первичных аминов, но вместо салицилового альдегида использовали нитросалициловый альдегид; точность 0,5—1,5%.

Легради¹⁸⁴ разработал интересный капельный метод определения аминов и гидразинов нитратом серебра в присутствии щелочи: на фильтровальную бумагу наносят каплю этанольного раствора амина (гидразина), каплю нитрата серебра, каплю 0,1 N NaOH; при этом появляется интенсивное окрашивание. Этим методом можно определить *n*- и *o*-фенилендиамины, *o*-аминофенол, анизины, толуидины. Для определения аминосоединений довольно часто используют нитропруссид натрия^{1,2}, который образует характерные окрашенные растворы. Сравнительно недавно¹⁸⁵ применили нитропруссид натрия в смеси с ацетальдегидом для количественного определения вторичных алифатических аминов в смеси с первичными и вторичными. Этот же метод может быть применен и для определения N-метилированных аминокислот с точностью 3%. Марко и сотр.¹⁸⁶ использовали нитропруссид натрия совместно с ферроцианатом для определения производных гуанидина и аргинина. Применение смешанного растворителя, содержащего изопропанол и воду, препятствует образованию нерастворимых осадков и дает высокую интенсивность окраски растворов.

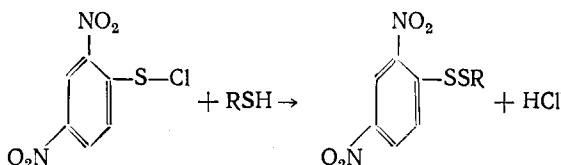
Часто при фотометрическом анализе аминов применяют реакции окисления пероксидисульфатом калия, ферроцианатом калия, броматом калия, перхлоратом натрия и др.^{187—189}. В работе¹⁸⁹ авторы для определения некоторых ароматических аминов использовали в качестве окислителя $K_3[Fe(CN)_6]$, а для установления оптимальных условий фотометрического определения использовали метод математического планирования эксперимента (Бокса — Уильсона).

В заключение следует сказать, что каждый из описанных методов количественного колориметрического определения азотсодержащих соединений имеет свои преимущества, недостатки и границы применения. Некоторые методы применимы только для простейших представителей указанного класса соединений и не применимы для более сложных объектов; в ряде случаев возникают трудности в проведении эксперимента. Однако иногда колориметрический метод анализа является единственным применимым из всех известных методов функционального анализа этого класса соединений.

3. Фотометрический анализ серусодержащих органических соединений

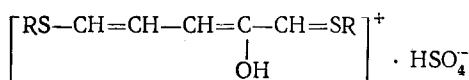
Фотометрические методы определения тиолов основаны на следующих реакциях: реакции фенилирования, реакции с дисульфидами и реакции с ртутьорганическими соединениями. К первому типу относится прежде

всего реакция динитрофенилирования, предложенная в¹⁹⁰ для определения алифатических и ароматических тиолов. На реакциях Яновского и сим-фенилирования основан предложенный недавно теми же авторами метод¹⁹¹ определения тиолов с использованием 2,4-динитробензоилсульфенилхлорида. Реакция тиола с 2—3-кратным избытком реагента проходит количественно за 3—5 мин при 50°:

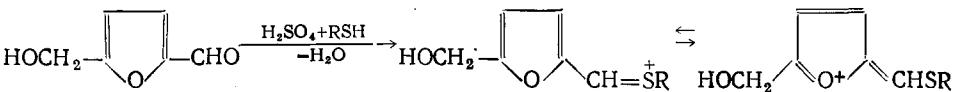


После проведения реакции Яновского растворы фотометрируют при $\lambda=480\text{ нм}$.

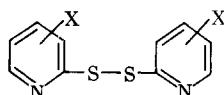
Другая интересная реакция предложена в работе¹⁹². Фурфурол реагирует с тиолами в серной кислоте при комнатной температуре с образованием красно-фиолетового вещества ($\lambda_{\max}=505$ и 535 нм), которое представляет собой гидролитически раскрывшееся фурановое кольцо:



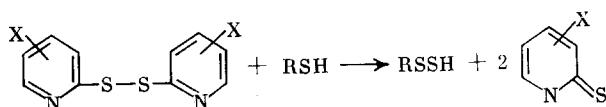
При реакции с оксиметилфурфуролом раскрытия цикла не происходит, окраска возникает за счет возникновения катионов следующего строения:



В¹⁹³ предложено для фотометрического определения тиолов использовать гетероциклические дисульфиды типа:



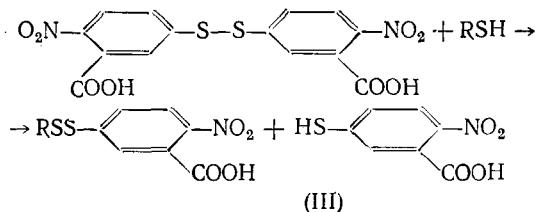
Реакция протекает по уравнению:



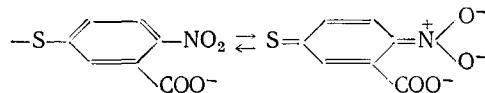
Образующийся тиопиридон поглощает в области 240—430 нм. Отметим, что точность метода невысока.

В качестве алкилирующего агента используют¹⁹⁴ также 4,4'-бис-диметиламинофенилкарбинол, который при pH 5,0 образует катион интенсивно синего цвета, добавление тиола приводит к исчезновению окраски. Этот метод широко используется при анализе белков. Методы фотоме-

трического определения тиолов с дисульфидами описаны в работах^{195, 196}, в качестве реагента используется 5,5'-дитио-бис-(2-нитробензойная кислота), реагирующая по схеме:



Интенсивное желтое окрашивание ($\lambda_{\max}=412 \text{ нм}$) возникает за счет образования ароматического меркаптида (III). Возникновение окраски за счет этого меркаптида доказано существованием хиноидной мезомерной структуры:



Широко используют в фотометрии реакции с ртутьорганическими соединениями^{64, 198}. Для экстракционно-фотометрического определения тиолов применяют *n*-диметиламинофенилмеркурацетат и *n*-диэтиламинофенилмеркурацетат. Авторы⁶⁴ полагают, что ртутьорганические соединения образуют хелаты с дифенилкарбазоном, который в бензole имеет ярко-фиолетовое окрашивание. Точность метода 4—8%; определению не мешают тиомочевины, сульфаты, нитраты, фосфаты. Результаты фотометрического метода хорошо согласуются с результатами титриметрического анализа, где данные реагенты используются как титранты.

По фотометрическому определению сульфидов и дисульфидов опубликована только одна работа за последние шесть лет — это определение тиурамдисульфида в фунгицидах при анализе промышленных препаратов; в основе метода лежит реакция с ацетатом меди⁷³. В качестве реагента для определения сульфокислот предложены основные красители типа родамин С, акридиновый оранжевого и хризандина^{46, 52}. Одним из главных факторов, определяющих взаимодействие основных красителей с сульфокислотами, являются pH среды и концентрация кислоты.

Для колориметрии тиомочевины используют производные хинонов. Так, в работе²⁰⁰ применили 1,4-диамино-5-нитроантрахин в безводной уксусной кислоте; измерения проводили при $\lambda=565 \text{ нм}$. Тиомочевины, тиосемикарбазиды, монотиосемикарбазиды и изотиоцианаты реагируют с 2,3-дихлор-1,4-нафтахиноном в этанольном растворе аммиака с образованием интенсивной фиолетовой окраски²⁰¹. В качестве оснований кроме аммиака можно использовать пиридин, хинолин, этиламин и анилин. Чувствительность метода уменьшается в ряду: тиосемикарбазоны > тиосемикарбазиды > тиомочевины > изотиоцианаты. На наш взгляд, метод требует доработки. Вронский²⁰² предложил метод, основанный на реакции тиомочевины со щелочным раствором *o*-оксиалмеркурбензойной кислоты при нагревании.

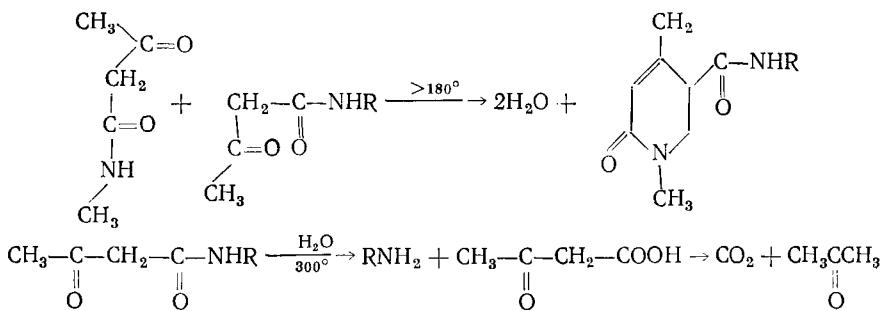
Отмечено, что ароматические заместители увеличивают, а алифатические — уменьшают скорость десульфирования; три- и тетразамещенные и циклические тиомочевины весьма устойчивы к этой реакции. Предприняты попытки^{88, 203} сократить время протекания этой реакции за счет использования биполярных аprotонных растворителей — диметилфор-

мамида и диметилсульфоксида. Предложен²⁰⁴ интересный метод фотометрического определения ксантогенатов: к раствору нитрата никеля в уксусной кислоте добавляют ацетон, а затем ксантогенат; образующийся раствор интенсивного желтого цвета фотометрируют при 420 нм. Ошибка метода меньше 0,5%. Диксантогенаты определяют с помощью избытка роданида калия²⁰⁵, количество роданида калия определяют фотометрически действием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ в азотной кислоте. При сравнительной оценке всех методов анализа серусодержащих соединений можно заключить, что наиболее применимыми являются пока методы потенциометрического титрования, как наиболее простые в исполнении и наиболее точные.

IV. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Следует прежде всего остановиться на некоторых новых аналитических методах, созданных в последние годы. Определенный интерес представляет метод определения алифатических нитрилов, основанный на каталитической гидрогенизации с последующим титрованием в неводной среде²⁰⁶. Авторы работы²⁰⁶ создали специальную установку для гидрогенизации нитрилов, которая протекает в присутствии окиси платины как катализатора в среде уксусной кислоты. Образующиеся амины определяли потенциометрически титрованием 0,1 N раствором HClO_4 в диоксане. Стандартные отклонения не превышают 0,003—0,006.

Заслуживают внимания два метода определения амидов: ионно-обменный метод²⁰⁷ и анализ N-замещенных амидов методом термического расщепления²⁰⁸. Последний метод основан на кратковременном (1—2 мин) нагревании амидов при 300—400°, которые в этих условиях легко разлагаются на амины и кислоты (или продукты их декарбоксилирования). Продукты реакции идентифицируют хроматографически (ТСХ или бумажной хроматографией). Этим методом исследовано более 100 соединений; предложен механизм расщепления, который может быть представлен схемой²⁰⁸:



Для определения следовых количеств различных амидов в водных растворах может быть использован высокочувствительный колориметрический метод²⁰⁹, при котором проводят реакцию окисления амидной группы бромом с последующим разложением избытка брома формиатом натрия и дальнейшим окислением продуктов иодом до образования голубого цвета комплекса («триодкрахмальный»); комплекс фотометрируют при $\lambda = 610$ нм. Точность метода 3,0%.

Авторы работы²¹⁰ сообщают о быстром и удобном микрогазометрическом методе определения гидразинной функциональной группы в органических и неорганических соединениях путем окисления гидразинной группы *n*-бензохиноном в 5%-ном растворе Na_2HPO_4 . Этим методом

можно определять производные гидразина в присутствии аммонийных солей; точность 0,2 %. Недавно⁶ разработана методика количественного определения диметилгидразина в растворах методами классической и переменно-токовой полярографии. Метод может быть использован в интервале концентраций ДМГ 10^{-3} — 10^{-6} моль/л, ошибка 4 %.

Разработан весьма интересный метод анализа для определения смеси α -аминоспиртов (первичных, вторичных и третичных) действием избытка периода калия в слабощелочной среде²¹¹. Этот метод быстрый и точный; присутствие α -аминокислот и α -диаминов не мешает анализу. Следует также отметить, что с развитием техники ион-селективных электродов^{213, 216} потенциометрические методы получили еще более широкое распространение для определения различных азот- и серусодержащих соединений. Этими методами можно определять многие вещества из приведенных выше классов соединений^{5, 6, 212, 214, 215}. Довольно широко для анализа сложных серусодержащих органических соединений используется полярографический метод^{5, 198}.

Приведенный в настоящем обзоре экспериментальный материал свидетельствует о большом интересе исследователей к проблеме функционального анализа азот- и серусодержащих органических соединений. Вместе с тем следует отметить, что универсальных методов химического анализа смесей различных классов указанных соединений все еще слишком мало. Задачами ближайшего будущего видимо являются поиски новых реагентов и более широкое применение математических методов планирования эксперимента при выборе оптимальных условий реакции.

* * *

За время подготовки рукописи к печати появился ряд новых публикаций. Общим вопросам функционального анализа посвящены обзоры^{217—220}. Титриметрические методы определения азот- и серусодержащих соединений рассмотрены в работах^{221—225}. Фотометрические методы анализа отражены в статьях^{256—266}. В^{267—281} предложены другие методы анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Черонис, T. C. Ma, Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа, «Химия», М., 1973.
2. Сб. Иструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений, ред. С. Сиггас, «Мир», М., 1974.
3. И. М. Коренман, Фотометрический анализ, «Химия», М., 1975.
4. Дж. Лаговский, Успехи химии, 40, 1814 (1971).
5. VI Всесоюзн. совещ. по полярографии, «Зинатне», Рига, 1975.
6. III Всесоюзн. конф. по аналитической химии, «Наука», М., 1976.
7. Н. Н. Михайлова, Л. М. Лазаренко, Т. С. Леонова, Т. А. Рубцова, Г. Н. Степанян, Э. С. Сытова, НИИЭХИМ, М., 1971.
8. M. Zgoda, S. Petri, Chemia analit., 16, 175 (1971).
9. Е. Г. Новиков, В. К. Кондратов, Ж. аналит. химии, 23, 955 (1968).
10. А. П. Крешков, Л. Н. Швецова, Г. П. Свищунова, Е. А. Емелин, Там же, 26, 369 (1971).
11. St. J. H. Blakeley, V. J. Zatka, Anal. Chem. Acta, 74, 139 (1975).
12. Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн, Н. Г. Иванова, Г. А. Семешкина, Ж. аналит. химии, 23, 1538 (1968).
13. C. Kwiatkowski, H. Pluienska, Chemia analit., 14, 1295 (1969).
14. M. Martka, Y. Pipalova, Chem. Prum., 28, № 3, 149 (1973).
15. З. М. Демидова, Н. Ф. Будяк, Ж. аналит. химии, 24, 1253 (1969).
16. R. D. Krause, B. Kratochvil, Analyt. Chem., 45, 844 (1973).
17. T. R. Williams, S. Wakeham, Anal. Chem. Acta, 52, 152 (1970).
18. C. Djerrassi, C. R. Sholz, J. Amer. Chem. Soc., 70, 417 (1970).
19. Н. К. Соценко, А. И. Юрженко, В. Д. Осадчий, Ж. аналит. химии, 28, 2459 (1973).
20. M. I. M. Campbell, R. Grzeskowiak, B. Perrett, Talanta, 18, 943 (1971).

21. E. J. Greenhow, L. E. Spencer, Analyst, 99, 82 (1974).
22. И. Н. Станьков, В. В. Лысенко, Заводск. лабор., 40, 261 (1974).
23. П. Норкус, Г. Шимкювичоте, Ж. аналит. химии, 26, 2002 (1971).
24. H. E. Malone, The determination of hydrazino—hydrazide groups, Oxford, 1970.
25. H. E. Malone, Anal. Chim. Acta, 47, 363 (1969).
26. S. Ehrlich-Rogorinski, M. Wilchek, Там же, 74, 449 (1975).
27. R. Krishman Nambisan, C. C. Ramachandran, Indian J. Chem., 10, 665 (1972).
28. А. А. Усвяцов, А. Р. Судаков, Ю. А. Крылов, Е. В. Фрончек, Заводск. лабор., 37, 150 (1971).
29. А. А. Усвяцов, А. Р. Судаков, Ю. А. Крылов, Н. К. Агасян, Ж. аналит. химии, 29, 170 (1974).
30. B. P. Pant, S. P. Singh Dhakarey, Indian J. Appl. Chem., 32, 197 (1969).
31. В. Г. Бородина, Н. А. Колчина, Ж. аналит. химии, 26, 2031 (1971).
32. G. Rourt, J. Cardia-Monjo, Inf. Quim. analit. pura apl. Ind., 27, № 2, 72 (1973).
33. J. K. Aggrawal, Analyst, 97, 578 (1972).
34. G. Tomlinson, W. H. Grumickshank, T. Viswanatha, Analyt. Biochem., 44, 670 (1971).
35. W. I. Awad, S. S. Hassan, M. T. Zaki, Analyt. Chem., 44, 911 (1972).
36. Z. G. Szabo, L. G. Bartha, Magy. Rem. Foly., 78, 325 (1972).
37. L. S. Bark, P. Bate, Analyst, 98, 103 (1973).
38. П. А. Дубинский, В. А. Климова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1476.
39. С. Н. Обтеперанская, А. П. Терентьев, В. К. Злобин, Вестник МГУ, 1974, вып. 1, 119.
40. С. Н. Обтеперанская, В. К. Злобин, Ж. аналит. химии, 29, 609 (1974).
41. J. G. Sebranck, R. G. Cassens, J. Milk. and Food Technol., 36, 76 (1973).
42. I. A. Wolff, J. environ Mental Sci., 35, 114 (1972).
43. F. Fiorese, J. Pirl, P. R. Manio, A. Carella, Analyst. Chem., 45, 388 (1973).
44. K. W. Jang, E. V. Brown, Analyst. Letters, 5, 293 (1972).
45. A. Gottfursht, Metal. Finishing, 67, № 5, 50 (1969); Anal. Abstr., 19, 1429 (1970).
46. J. G. Torstenson, Talanta, 20, 1319 (1973).
47. K. G. Housler, R. Geger, S. Rennhok, Z. Chem., 12, 339 (1972).
48. I. P. Daneky, Int. J. Sulfur. Chem., 6, 159 (1971).
49. K. G. Housler, R. Geger, S. Rennhok, Z. Chem., 14, 198 (1974).
50. Н. А. Колчина, Г. М. Кондратьева, Ж. аналит. химии, 24, 1884 (1969).
51. K. K. Verma, S. Bose, Anal. Chim. Acta, 65, 236 (1973).
52. J. Ahmed, S. Bose, J. Indian Chem. Soc., 50, 505 (1973).
53. A. M. Blotti, S. M. Sondhi, N. K. Ralhan, Там же, 50, 406 (1973).
54. K. G. Housler, R. Geger, S. Rennhok, Z. Chem., 13, 196 (1973).
55. K. Verma, S. Bose, Talanta, 22, 74 (1975).
56. Б. С. Верма, С. М. Ралхан, И. К. Ралхан, Ж. аналит. химии, 30, 195 (1975).
57. A. Srivastava, S. Bose, J. Indian Chem. Soc., 51, 736 (1974).
58. P. Rom, P. Aggarwal, R. Chond, K. Naresh, Indian. J. Chem., 12, 986 (1974).
59. J. M. Bachharwat, N. S. Ramegowda, A. K. Koul, Там же, 11, 614 (1973).
60. J. Toribara, L. Koval, Talanta, 17, 1003 (1970).
61. H. Wenck, E. Schwabe, F. Schreider, L. Flohe, Z. Anal. Chem., 258, 267 (1972).
62. F. Peter, R. Rosset, Anal. Chim. Acta, 64, 397 (1973).
63. A. Cernenko, F. Crisan, Material. Plast., 11, 239 (1974); Anal. Abstr., 29, 2079 (1975).
64. M. Wronski, Talanta, 21, 776 (1974).
65. А. И. Бусев, Л. И. Тетерников, Ж. аналит. химии, 24, 918 (1969).
66. А. И. Бусев, N. B. Shemjakina, L. I. Teternikov, Analyst. Letters, 1, 763 (1968).
67. D. R. Grosseti, Y. E. Murray, J. Chromatogr., 41, 121 (1969).
68. E. Feigl, D. Goldstein, E. K. Libergott, Anal. Chim. Acta, 47, 553 (1969).
69. S. P. Agathangelon, D. R. Brown, A. G. Fogg, D. Burns, Labor. Pract., 20, 115 (1971).
70. Б. Г. Верма, С. Кумор, Ж. аналит. химии, 29, 1240 (1974).
71. H. Mochrle, G. Hempel, Arch. Pharm., 306, 903 (1973).
72. K. K. Verma, S. Bose, J. Indian. Chem. Soc., 50, 542 (1973).
73. W. Szlark, Nahrung, 19, 312 (1975); Analyst. Abstr., 29, 4618 (1975).
74. Т. М. Филимонова, Б. Ф. Филимонов, Ж. аналит. химии, 24, 773 (1969).
75. А. П. Крешков, С. В. Важилева, Там же, 28, 2029 (1973).
76. T. Jasinski, R. Korewa, Chemia analit., 13, 1919 (1968).
77. Б. Г. Гнедин, М. А. Спрыков, Г. П. Чудинова, Изв. ВУЗ'ов, химия и хим. технология, 13, 262 (1970).
78. Ю. А. Нестеренко, И. С. Ажмеджанов, В. Д. Лисицкая, Заводск. лабор., 38, 283 (1972).
79. M. Gachon, G. Maire, F. Eloy, Annal. pharm. France, 32, 697 (1974).
80. I. P. Danehy, V. I. Elia, Analyst. Chem., 44, 1281 (1972).
81. M. Matrka, Z. Sagner, Q. Spevak, Chem. Prum., 22, 551 (1972).

82. A. Kurian, C. V. Suryanarayana, Analyst, 97, 576 (1972).
83. V. R. S. Roo, Z. analyt. Chem., 249, 189 (1970).
84. B. Jakuszewski, W. Jedrzejewski, J. Badecka-Jedrzejewska, Chemia analit., 17, 349 (1972).
85. R. J. Thibert, M. Sarwar, Microchem. J., 14, 271 (1969).
86. R. D. Tiwari, U. C. Rande, Analyst, 94, 813 (1969).
87. B. Singh, S. C. Nistndra, B. C. Verma, Z. Analyt. Chem., 257, 348 (1971).
88. B. C. Verma, P. S. Kumar, Analyst, 98, 900 (1973).
89. D. M. Czakis-Sulikowska, Chemia analit., 17, 345 (1972).
90. A. M. Bhatti, N. K. Ralhan, Z. Analyt. Chem., 260, 370 (1972).
91. A. В. Гордиевский, О. А. Земская, Н. И. Савин, Ж. аналит. химии, 29, 164 (1974).
92. G. Berthon, C. Zuca, Chim. Analyt., 51, 385 (1969).
93. D. J. Halls, Mikrochim. Acta, 1, 62 (1969).
94. A. F. Grand, M. Tamrer, Analyst. Chem., 40, 1904 (1968).
95. P. N. Krishnan Nambison, C. G. Ramachandran, Analyt. Chim. Acta, 52, 475 (1970).
96. R. C. Roul, N. C. Sharma, K. K. Chouhan, R. Rarkosh, Indian J. Chem., 10, 227 (1972).
97. Z. Kurzawa, E. Kubasewski, Chemia analit., 19, 263 (1974).
98. M. A. Bernarg, M.-M. Borel, G. Chauvenet, Bull. soc. chim. France, 4, 1663 (1972).
99. A. И. Бусев, Л. И. Тетерников, Ж. аналит. химии, 23, 1134 (1968).
100. Б. И. Исаева, М. И. Лебедева, М. Б. Оганесян, Труды Моск. хим.-технол. ин-та, 1972, вып. 71, 290.
101. N. K. Mathur, Talanta, 13, 1601 (1966).
102. Е. А. Грибова, В. В. Дятлова, Заводск. лабор., 36, 29 (1970).
103. М. А. Володина, И. В. Конькова, Вестник, МГУ, 1, 123 (1968).
104. W. Grabowicz, Chem. Analyt., 24, 533 (1969).
105. W. Grabowicz, G. Mikolajczyk, Там же, 17, 357 (1972).
106. W. Grabowicz, Там же, 14, 271 (1969).
107. C. И. Обтемперанская, Нгуен ДиК-Хое, Вестник МГУ, 5, 116 (1969).
108. C. И. Обтемперанская, Н. Н. Калинина, Ж. аналит. химии, 26, 2252 (1971).
109. C. И. Обтемперанская, М. Н. Сизой, Там же, 28, 399 (1973).
110. F. Knotz, Scientia pharm., 38, № 1, 26 (1970); Analyst. Abstr., 20, 1705 (1971).
111. B. C. Verma, S. Kumar, Analyst, 99, 498 (1974).
112. Y. A. Gawargious, A. Besada, M. Hassam, Mikrochim. Acta, 6, 1003 (1974).
113. H. A. Mottola, H. Freiser, Analyst. Chem., 39, 1294 (1967).
114. H. A. Mottola, Talanta, 16, 1267 (1969).
115. H. A. Mottola, Analyst. Chem., 42, 630 (1970).
116. M. Z. Barakat, M. Abou-El-Mararem, M. Abd El-Racuf, Analyst. Chem., 46, 777 (1974).
117. B. Singh, S. C. Nistndra, B. C. Verma, Z. analyt. Chem., 258, 366 (1972).
118. J. P. Gonzales, C. M. Fernandez, Inf. Quim. analit. pura apl. Ind., 23, № 5, 139 (1969).
119. M. Roileanu, E. Dobre, Rev. Roum. Chim., 15, 823 (1970).
120. W. Schrubel, Z. analyt. Chem., 254, 345 (1971).
121. C. И. Обтемперанская, Г. П. Карева, О. С. Жуковская, Ж. аналит. химии, 28, 2066 (1973).
122. C. И. Обтемперанская, Г. П. Карева, О. С. Жуковская, Там же, 29, 174 (1974).
123. C. И. Обтемперанская, Н. Н. Калинина, Т. Н. Сперанская, Н. М. Соловьева, Там же, 29, 946 (1974).
124. C. И. Обтемперанская, Т. А. Егорова, Вестник МГУ, сер. хим., 1969, вып. 5, 115.
125. C. И. Обтемперанская, Т. А. Егорова, Ж. аналит. химии, 24, 1439 (1969).
126. C. И. Обтемперанская, Н. Н. Калинина, Там же, 26, 1407 (1971).
127. D. S. Mahadevappa, A. C. Ananda Murthy, Talanta, 17, 431 (1970).
128. M. I. M. Campbell, R. Grzeskowiak, I. D. M. Turner, Analyst, 96, 286 (1971).
129. M. I. M. Campbell, R. Grzeskowiak, G. G. Jenkinson, Y. D. M. Turner, Там же, 97, 70 (1972).
130. H. E. Malone, Talanta, 22, 97 (1975).
131. J. Bartos, Там же, 16, 551 (1969).
132. J. Bartos, Chim. analyt., 53, 18 (1971).
133. J. Bartos, Analysis, 2, 479 (1973).
134. T. Severin, J. Loske, D. Scheel, Chem. er., 102, 3909 (1969).
135. I. P. Sharma, R. D. Tiwari, Microchem. J., 17, 151 (1972).
136. L. Legradi, Mikrochim. Acta, 3, 517 (1971).
137. L. Legradi, Там же, 2, 222 (1970).
138. C. И. Обтемперанская, В. Н. Лихошерстова, Вестник МГУ, 1969, вып. 3, 130.
139. C. И. Обтемперанская, Э. Г. Чаленко, Н. С. Мороз, Там же, 1969, вып. 2, 83.
140. C. И. Обтемперанская, В. Н. Лихошерстова, Ж. аналит. химии, 26, 158 (1971).
141. C. И. Обтемперанская, В. Н. Лихошерстова, А. П. Терентьев, Там же, 25, 2033 (1970).

142. С. И. Обтемперанская, А. П. Терентьев, Ю. А. Тихонов, И. Я. Цылкина, Вестник МГУ, 1969, вып. 3, 117.
143. K. Fickentscher, Arch. Pharm. Berl., 302, 119 (1969).
144. I. Tashima, H. Hasegawa, H. Juki, K. Takiura, Japan Analyst, 19, 43 (1970).
145. U. Toyozo, M. Jamamoto, Japan Analyst, 17, 306 (1968).
146. K. Wrabets, Z. analyt. Chem., 246, 258 (1969).
147. H. B. Hucker, Drag. Metal. Disposition, 1, 322 (1973).
148. A. H. Beckett, S. Al-Sarraj, J. Pharm. Pharmacol., 24, 916 (1972).
149. J. T. Stewart, T. D. Shaw, A. B. Ray, Analyt. Chem., 41, 360 (1969).
150. R. E. Gammans, J. T. Stewart, L. A. Sternson, Там же, 46, 620 (1974).
151. C. W. Ballard, J. Isaacs, P. G. Skott, J. Pharm. Pharmacol., 6, 971, (1954).
152. V. D. Gupta, Indian J. Pharm., 35, 77 (1973).
153. B. A. Persson, Acta Pharm. Suecica, 7, 337 (1970).
154. B. A. Persson, Там же, 7, 343 (1970).
155. B. A. Persson, Там же, 7, 353 (1970).
156. R. Modin, G. Schill, Там же, 7, 585 (1970).
157. V. D. Gupta, J. B. Reed, J. Pharm. Sci., 59, 1683 (1970).
158. B. A. Persson, Acta Pharm. Suecica, 8, 193 (1971).
159. E. R. Garrett, J. Tsau, J. Pharm. Sci., 61, 1404 (1972).
160. M. Tsubouchi, Там же, 60, 943 (1971).
161. K. O. Borg, Acta Pharm. Suecica, 8, 1 (1971).
162. F. Matsui, J. R. Watson, W. N. French, J. Chromatogr., 44, 109 (1969).
163. K. Kigasawa, Jakugaku Zasshi, 90, 182 (1970).
164. И. М. Коренман, Н. А. Шемарева, Ж. аналит. химии, 29, 2032 (1974).
165. Л. С. Михайлова, З. И. Чалая, Там же, 29, 2036 (1974).
166. Г. Л. Старобинец, Д. З. Лук, Е. Рахманько, Там же, 30, 1812 (1975).
167. Т. С. Буренко, Р. С. Крипенина, Заводск. лабор., 39, 152 (1973).
168. С. И. Обтемперанская, А. П. Терентьев, Ю. А. Тихонов, Вестник МГУ, сер. хим., 12, 369 (1971).
169. Л. В. Курицын, В. М. Курицына, Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 15, 461 (1972).
170. И. М. Коренман, Н. В. Курина, Т. Я. Пещеркова, Труды по химии и хим. технол. Горьковского гос. ун-та им. Н. И. Лобачевского, 1969, вып. 2 (23), 136.
171. J. F. Corbett, Analyt. Chem., 47, 308 (1975).
172. J. Bartos, M. Peser, Bull. soc. chim. France, 4, 1627 (1970).
173. P. Wuelfing, E. Fitzgerald, H. Richtol, Analyt. Chem., 42, 299 (1970).
174. V. Toome, S. De Bernardo, K. Manhart, M. Weigle, Analyt. Letters, 7, 437 (1974).
175. L. Legradi, Mikrochim. Acta, 6, 1170 (1969).
176. L. Legradi, Там же, 3, 544 (1970).
177. Л. Л. Мордовина, В. И. Короткова, В. В. Носков, Ж. аналит. химии, 29, 580 (1974).
178. K. R. Manolov, V. T. Stamatova, Mikrochim. Acta, 2, 222 (1970).
179. J. P. Rawal, J. P. Singh, Analyt. Chem., 47, 738 (1975).
180. K. A. Connors, K. S. Albert, Там же, 44, 879 (1972).
181. W. Rzeszutko, Acta Polon. Pharm., 31, 323 (1974).
182. Я. И. Коренман, Н. Г. Сотникова, Ж. аналит. химии, 28, 2063 (1973).
183. T. Mitsui, Y. Fujimura, Japan Analyst, 23, 1309 (1974).
184. L. Legradi, Mikrochim. Acta, 3, 472 (1969).
185. C. Wagner, Analyt. Biochem., 60, 278 (1974).
186. A. D. Marco, E. Mecarelli, Mikrochim. Acta, 1, 135 (1970).
187. R. C. Gupta, S. P. Srivastava, Z. Anal. Chem., 257, 275 (1971).
188. L. Legradi, Mikrochim. Acta, 1, 198 (1969).
189. В. И. Короткова, В. В. Носков, Ж. аналит. химии, 27, 580 (1972).
- 190*. С. И. Обтемперанская, Ю. Н. Тихонов, Вестник МГУ, сер. хим. 1966, вып. 6, 95.
191. С. И. Обтемперанская, Неуен Ким Кан, Ж. аналит. химии, 29 (10), 2069 (1974).
192. K. Kunorits, Analyt. Chim. Acta, 55, 221 (1971).
193. D. R. Grossetti, J. F. Murray, Там же, 46, 139 (1969).
194. M. S. Pohrbach, B. A. Humphries, F. I. Jost, W. G. Rhodes, S. Boatman, R. G. Hiskey, J. H. Harrison, Analyt. Biochem., 52, 127 (1973).
195. J. Mourice, Erdöl und Köhle, 26, 140 (1973).
196. A. I. Busev, L. I. Teterikov, Analyt. Letters, 4, 53 (1971).
197. T. Takashi, H. Kozuo, K. Akinori, Japan Analyst, 23, 650 (1974).

* См. также Ю. Н. Тихонов, Канд. дисс., МГУ, М. 1970.

198. F. E. Powelle, C. J. Snowden, Analyst, 100, 1192, 503 (1975).
199. З. И. Чалая, Л. С. Михайлова, Ж. аналит. химии, 25, 1829 (1970).
200. F. Garcia, E. Monuel, M. I. Ruedos, Quim. anal., 29, 27 (1975); Analyst. Abstr., 29, 3 (1975).
201. M. B. Devani, C. J. Shishoo, M. G. Shah, Analyst, 98, 759 (1973).
202. M. Wronski, Chem. analit., 14, 83 (1969).
203. J. A. Vinson, Analyt. Chem., 41, 1661 (1969).
204. L. J. Roo, S. Singh, Indian J. Chem., 11, 1072 (1973).
205. J. G. Higgins, L. M. Mukherjee, Chem. Ind., 7, 317 (1974).
206. Z. Goral, M. Jaworski, Chem. analit., 15, 629 (1970).
207. M. Qureski, S. Qureski, S. C. Singhal, Indian J. Analyt. Chem., 40, 1781 (1968).
208. J. Skutil, J. Gasparic, Mikrochim. Acta, 6, 828 (1972).
209. M. W. Scoggins, J. W. Miller, Analyt. Chem., 47, 152 (1975).
210. S. S. M. Hassan, M. T. M. Zaki, Microchem. J., 15, 470 (1970).
211. A. Besada, I. A. Gawargious, Talanta, 21, 1247 (1974).
212. J. M. Ross, M. S. Frant, Analyt. Chem., 41, 967 (1969).
213. K. Cammann, Beckman Rept., 1970, 21, РЖХим., 1971, 21Г4270.
214. R. P. Buck, Analyt. Chem., 46, 28 (1974).
215. W. Selig, Microchim. Acta, 3, 515 (1974).
216. Б. П. Никольский, Е. А. Мажерова, Вестн. ЛГУ, 1975, 84.
217. F. Pallrin, Pure and Appl. Chem., 44, 3, 579 (1975).
218. T. Jr. Smith, J. M. Patterson, Analyt. Chem., 48, 5, 83 (1975).
219. B. Kratochvil, Там же, 48, 355 (1976).
220. R. L. Parry-Jones, Educ. Chem., 13, 76 (1976).
221. W. F. Koch, W. C. Hoyle, H. Diehl, Talanta, 22, 717 (1975).
222. Л. А. Чазова, Б. А. Лопатин, Г. Л. Лошаков, Тр. Краснодар. политехн. ин-та, вып. 70, 49 (1976).
223. Л. Н. Балятинская, Ю. Ф. Миляев, Л. Г. Бабанкова, Ж. аналит. химии, 31, 963 (1976).
224. Г. А. Сальникова, Н. И. Симонова, Т. А. Еремина, Б. М. Бабкин, В. Я. Кацобашвили, Заводск. лаб., 42, 156 (1976).
225. C. G. R. Nair, P. Indrasenan, Talanta, 23, 239 (1976).
226. H. Saad, M. T. Zaki, K. A. Tollar, Microchim. Acta, 1, 521 (1976).
227. M. Bos, S. T. Ljptma, E. A. Dahmen, Analyt. Chim. Acta, 83, 39 (1976).
228. L. S. Bark, P. Prachuaapraibul, Там же, 84, 207 (1976).
229. L. J. Bjelica, V. J. Vajgand, T. J. Pastor, D. V. Palić, Z. anal. Chem., 280, 382 (1976).
230. О. Ф. Райзуллаева, Л. А. Швыркова, Тр. Самарканд. ун-та, вып. 280, 24 (1975).
231. W. Selig, Microchem. J., 21, 92 (1976).
232. B. C. Verma, S. Kumar, Там же, 21, 237 (1976).
233. Г. П. Балабанов, Ю. И. Мушкин, М. Г. Иванов, Т. И. Маслова, Авт. свид. СССР № 555338 (1977).
234. F. F. Gaal, B. F. Abramovic, F. B. Szebenyi, V. D. Canic, Z. anal. Chem., 286, 222 (1977).
235. N. Duc Hue, Xoa hoc, № 3, 29 (1976).
236. E. J. Greenhow, Analyst, 102, 1217, 584 (1977).
237. B. C. Verma, S. Kumar, J. Indian Chem. Soc., 52, 528 (1975).
238. K. K. Verma, S. Bose, Philipp. J. Sci., 103, 3, 187 (1974).
239. K. C. Tseng, W. F. Gutknecht, Analyt. Chem., 47, 13, 2316 (1975).
240. K. K. Verma, J. Ahmed, S. Bose, Z. anal. Chem., 278, 2, 128 (1976).
241. K. K. Verma, Talanta, 22, 3, 920 (1975).
242. A. Cedergren, Там же, 22, 12, 967 (1975).
243. K. K. Verma, J. Ahmed, S. Bose, Z. anal. Chem., 278, 367 (1976).
244. В. Г. Лукинича, Г. Д. Гальперн, Т. Ю. Филиппова, сб. Органические соединения серы, т. 1, Рига, 1976, стр. 81.
245. B. C. Verma, S. Kumar, Talanta, 23, 241 (1976).
246. B. C. Verma, S. Kumar, Microchim. Acta, 1, 209 (1976).
247. A. M. Bond, Z. Szczajer, G. Winter, Analyt. Chim. Acta, 84, 37 (1976).
248. B. M. Бырко, Т. И. Тихонова, Г. И. Павлова, Ж. аналит. химии, 31, 1089 (1976).
249. K. Häusler, S. R. Geyer, Z. Chem., 16, 232 (1976).
250. M. Wronski, B. Mazurkiewicz, Chem. anal. (PRL), 21, 949 (1976).
251. A. Zdúnska, W. Kwapizewski, B. Dulowska, Там же, 21, 681 (1976).
252. B. C. Verma, S. Kumar, Talanta, 23, 612 (1976).
253. H. P. Stivastava, J. Indian Chem. Soc., 53, 400 (1976).
254. M. N. Krishna, R. K. Rama, R. J. Pulla, Z. anal. Chem., 286, 247 (1977).
255. B. C. Verma, V. Sharma, J. Indian Chem. Soc., 53, 1190 (1976).
256. M. Qureshi, I. A. Khan, Analyt. Chim. Acta, 86, 309 (1976).
257. С. И. Обтемперанская, Т. Н. Сперанская, Л. Н. Бухтенко, Вестн. Моск. ун-та, Химия, 17, 621 (1976).
258. J. A. Plaizer, J. G. Van Damme, R. E. De Néve, Analyst. Chem., 48, 1536 (1976).

259. T. S. AlGhabsha, S. A. Rahim, A. Townshend, *Analyt. Chim. Acta*, **85**, 189 (1976).
260. A. Мидзуками, Т. Амано, Япон. пат. 502595 (1975); РЖХим., 1976, 13Г234.
261. H. Kenjiro, S. Yoshiaki, T. Shoji, V. Fumiko, *Bunseki Kagaku*, **26**, 511 (1977).
262. J. T. Stock, L. M. Doane, *Analyt. Chim. Acta*, **86**, 317 (1976).
263. В. П. Фадеева, Н. Ф. Заславская, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., вып. 3, 155 (1976).
264. M. P. C. Ip, R. J. Thibert, *Microchim. Acta*, **1**, 599 (1976).
265. Z. Przybylski, *Chem. anal. (PRL)*, **21**, 263 (1976).
266. R. Knappek, Z. Chmiel, *Nahrung*, **20**, 165 (1976).
267. W. A. Aue, V. Paramasigamani, *Inf. Symp. Microchim. Techn.*, Davos, 1977, p. 210.
268. Р. В. Головня, Э. А. Мистрюков, А. Л. Самусенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1632.
269. H. Sohr, K. Wienhold, *Analyt. Chim. Acta*, **83**, 415 (1976).
270. G. Srivastava, M. Gopal, U. C. Pande, R. D. Tiwari, *Z. anal. Chem.*, **280**, 30 (1976).
271. M. Pribyl, L. Semenkova, Там же, **278**, 347 (1976).
272. Л. А. Грибов, В. А. Дементьев, сб. XI Менделеевск. съезд по общей и прикладной химии, М., 1975, стр. 51.
273. P. Francis, R. Rosset, *Analyt. Chim. Acta*, **79**, 47 (1975).
274. Р. Г. Башшева, Г. К. Мурзатова, Ж. Р. Рахметова, сб. Экспериментальные методы исследования в химии и биологии, вып. 2, Караганда, 1975, стр. 79.
275. J. J. Arias, C. Sanchez-Pedreno, Y. P. Perez Trujillo, *Quim. anal.*, **30**, 183 (1976).
276. G. Rauret, J. Garcia-Monjo, Там же, **30**, 29 (1976).
277. R. L. Kaushik, O. P. Vermani, R. Prosad, *Indian J. Chem.*, **12**, 1022 (1976).
278. A. Barbera, D. Canepa, *J. Assoc. Offic. Analyt. Chem.*, **60**, 708 (1977).
279. E. Giralt, J. Calmet, *Ann. Chim. France*, **2**, 97 (1977).
280. K. K. Verma, M. P. Sahasrabuddhey, S. Bose, *Talanta*, **23**, 725 (1976).
281. P. Chakorova, O. Budevsky, *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 369 (1976).

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических средств защиты растений, Москва