

УДК 542.61 : 541.49

## ЭКСТРАКЦИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*Е. Н. Дорохова, И. П. Алимарин*

Представлен обзор работ в области экстракции гетерополисоединений за период 1965—1977 гг. Рассмотрены основные направления исследований и достижения последних лет по установлению закономерностей экстракции и выяснению механизма реакции экстракции. Приведены данные по использованию экстракции в неорганическом анализе для разделения и определения элементов.

Библиография — 211 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	930
II. Факторы, влияющие на экстракцию гетерополисоединений . . . . .	931
III. Экстракция смешанных гетерополисоединений . . . . .	937
IV. Экстракция восстановительных гетерополисоединений . . . . .	938
V. Экстракция гетерополисоединений высокомолекулярными аминами . . . . .	940
VI. Механизм экстракции . . . . .	942
VII. Аналитическое применение . . . . .	947

### I. ВВЕДЕНИЕ

Экстракция гетерополисоединений заслужила признание как один из надежных методов разделения ряда элементов и определения их следовых количеств в различных объектах. К 1965 г. в литературе накопился сравнительно большой экспериментальный материал по оптимальным условиям экстракции молибденовых и в меньшей степени вольфрамовых гетерополисоединений (см. обзор<sup>1</sup>). За последние десять лет в области экстракции гетерополисоединений проведены как теоретические исследования, посвященные установлению закономерностей процесса и механизма реакции экстракции, так и исследования прикладного характера, позволившие добиться успеха в разработке методов разделения и определения ряда элементов. Развитие представлений в области экстракции гетерополисоединений связано с последними достижениями химии гетерополисоединений<sup>2-4</sup>. Библиография по вопросам экстракции частично имеется в<sup>5-8</sup>. Большой вклад в развитие теории и практики экстракции гетерополисоединений внесли сложившиеся школы исследователей<sup>8-126</sup>. Поведение гетерополисоединений в неводных и смешанных средах описано в работах<sup>28, 88, 98, 127, 128, 129, 130-132</sup>. Разработаны методики определения следовых количеств элементов в особо чистых веществах<sup>14, 25, 35, 101, 117, 122, 123, 133-156</sup>.

До шестидесятих годов большинство исследований по экстракции гетерополисоединений имело прикладное значение и включало результаты эмпирического подбора оптимальных условий извлечения того или иного гетерополикомплекса. В последние годы возросло число работ по систематическому исследованию влияния различных факторов на экстракционное равновесие, выявлению количественных закономерностей и расчету констант реакции экстракции. Уделяется внимание составу

экстрагирующихся соединений, характеру химической связи в них, стехиометрии реакции экстракции, процессам в органической фазе. Привлекаются высокомолекулярные амины и другие экстракционные реагенты вместо традиционных кислородсодержащих растворителей. Ряд работ посвящен экстракции ионных ассоциатов гетерополикислот с красителями различных классов.

В аналитическом аспекте можно выделить направление, связанное с разработкой косвенных методов определения элементов. В основе их лежит экстракция гетерополисоединения и определение элемента по содержанию лиганда после реэкстракции и разрушения комплекса. Характерной чертой исследований последних лет является привлечение к изучению экстракции физико-химических и физических методов (ИК-, ЯМР-спектроскопии, радиометрии, полярографии). Многие аналитические рекомендации сочетают различные методы. Предложены экстракционно-хроматографические, -люминесцентные, -полярографические, -атомноабсорбционные, -нейтроноактивационные методы определения и разделения элементов в виде гетерополисоединений.

## II. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭКСТРАКЦИЮ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Экстракционное равновесие в системе гетерополисоединение — органический растворитель определяется многими факторами, действие которых проявляется одновременно. В качестве основных факторов можно выделить природу экстрагента, природу и концентрацию экстрагирующегося гетерополикомплеса, природу и концентрацию минеральной кислоты в водной фазе, присутствие нейтральных солей, температуру. Экстракционное равновесие обратимо, поэтому закономерности процессов экстракции и реэкстракции одни и те же. Универсальной характеристикой реакции экстракции служит константа равновесия. К сожалению, экспериментальных данных по определению констант экстракции и коэффициентов распределения мало. В ряде работ приводятся коэффициенты распределения (или факторы извлечения) при определенном значении кислотности водной фазы, что затрудняет сопоставление данных различных авторов.

### 1. Природа экстрагента

Сопоставление свойств и экстракционной способности свыше сорока растворителей различных классов показывает, что существенное влия-

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты распределения вольфрамофосфорной кислоты между водной и органической фазами ( $28 \pm 1^\circ \text{C}$ , начальная концентрация  $6,1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) <sup>76</sup>

Растворитель	$D$	Основность *	Растворимость, мол/л	$\varepsilon$
о-Дихлорбензол	$4,1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
Хлороформ	$2,0 \cdot 10^{-5}$	—	—	4,8
Четыреххлористый углерод	$2,0 \cdot 10^{-5}$	—	—	2,2
Бензол	$2,2 \cdot 10^{-5}$	—	—	2,3
Амиллацетат	$1,1 \cdot 10^{-2}$	90	0,023	4,8
Нитробензол	$3,1 \cdot 10^{-2}$	28	0,0146	34,8
Этилацетат	$3,2 \cdot 10^{-2}$	84	0,031	6,0
Метилэтилкетон	1,5	77	0,171	—
Метилизобутилкетон	0,11	77	0,043	13,1
Октанол	2,2	—	0,073	—
Бутанол	2,4	—	0,88	17,1

\* Основность измерена по сдвигу полосы  $\text{CH}_2\text{OD}$  в ИК-спектрах.

ние на экстракцию оказывают их основность и диэлектрическая проницаемость, а также строение и смешиваемость с водой. Попытки поставить экстракционные свойства растворителя в зависимость от какого-либо одного фактора приводят к несоответствию между теоретическими и экспериментальными рядами экстракции. Если принимать во внимание лишь основность растворителя, то теоретический ряд выглядит следующим образом: нитробензол > метилизобутилкетон = метилэтилкетон > этилацетат > амилацетат; экспериментальный ряд: амилацетат < < нитробензол < этилацетат < метилизобутилкетон < метилэтилкетон < < изопентанол < октанол < бутанол<sup>17</sup>.

Экстракционная способность растворителя коррелирует с растворимостью в нем гетерополисоединений и диэлектрической проницаемостью растворителя. Мурата и Кибя<sup>107</sup> делят растворители на три группы: плохо растворяющие ( $\epsilon=2-4$ ), растворяющие ( $\epsilon=3-8$ ) и очень хорошо растворяющие гетерополикислоты ( $\epsilon=5-18$ ).

Связь экстракционной способности и растворимости гетерополисоединений прослеживается также в<sup>76</sup> (табл. 1). Среди кислородсодержа-

Таблица 3

Влияние длины углеродной цепи на экстракцию ( $\lg K_{ex}$ ) гетерополикислот спиртами ( $pH\ 1$ ,  $HClO_4$ )<sup>10</sup>

Спирт	Mo—P	Mo—Si
Пропанол	3,29	—
Бутанол	1,85	6,29
Пентанол	1,95	6,29
Гексанол	1,66	6,04
Октанол	0,63	5,64

щих растворителей наибольшей экстракционной способностью обладают спирты. Они извлекают все известные гетерополикислоты как в окисленной, так и в восстановленной формах. Спирты являются также лучшими реагентами при экстракции ионных ассоциатов гетерополикислот с красителями различных классов<sup>17, 30</sup>. Циклические спирты экстрагируют лучше алифатических<sup>8</sup>. Действие эфиров и кетонов более избирательно. Удлинение и разветвление углеродной цепи

приводит к ухудшению экстракции<sup>8, 10, 90, 104, 157</sup> (табл. 2). Ниже приведены значения коэффициентов распределения восстановленной молибденониобифосфорной кислоты в 1,5 М сернокислых растворах изомера-ми спиртов и эфира<sup>104</sup>:

бутанол	пентанол	бутилацетат	изобутанол	изопентанол	изобутилацетат
279,0	259,3	0,42	70,1	85,1	0,28

Введение в экстракционную систему инертного растворителя ухудшает экстракцию<sup>1, 90, 94</sup>. Применение смесей растворителей удобно в практическом отношении, так как в этом случае быстрее расслаиваются фазы (вследствие уменьшения смешиваемости с водой), становится тяжелее органическая фаза. В аналитической практике при выборе растворителя принимают во внимание смешиваемость с водой, светопоглощение в той или иной области спектра, избирательность, возможность экстракции лиганда. Иногда наряду с основным экстрагентом добавляют растворитель с хорошей растворимостью в воде (ацетон, пропандиолкарбонат<sup>45</sup>) для устранения из экстракта эмульгированной воды. Амины, трибутилфосфат, диметилсульфоксид применяются только в смеси с разбавителем, полярным или неполярным.

## 2. Природа экстрагируемого соединения

Экстракция гетерополисоединений зависит от природы центрального атома и в меньшей степени — от природы лиганда. Определяющими факторами являются валентность центрального атома (с которой свя-

зан заряд аниона) и его размер. Экстракция ухудшается с уменьшением валентности атома-комплексобразователя, т. е. с возрастанием заряда гетерополианиона (табл. 3)<sup>8, 10, 68, 77</sup>. В ряду гетерополисоединений эле-

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты распределения молибденовых и вольфрамовых гетерополикислот кремния и фосфора<sup>77</sup>

Растворитель	Mo—P	W—P	Mo—Si	W—Si
Амиллацетат	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Нитробензол	0,21	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$
Этилацетат	0,23	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
Метилизобутилкетон	1,08	0,11	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
Метилэтилкетон	1,58	1,5	0,42	0,18
Изопентанол	3,7	1,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$
Октанол	9,6	2,2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
Бутанол	9,2	2,4	4,28	1,32

ментов одинаковой валентности экстракция ухудшается с увеличением ионного радиуса элемента. Ниже приведены коэффициенты распределения молибденофосфорной и молибденомышьяковой кислот при одинаковых условиях<sup>67</sup>:

	HCl, M	для Mo—As	для Mo—P
Бутилацетат	1,2	$4,4 \cdot 10^{-2}$	100
Бутанол+хлороформ	0,35	$1,4 \cdot 10^{-3}$	30

Коэффициенты распределения и константы экстракции молибденовых и вольфрамовых гетерополикислот с одним и тем же центральным атомом имеют один и тот же порядок во всех изученных растворителях<sup>67, 68, 77, 78</sup> (табл. 3).

Следует заметить, что сопоставление коэффициентов распределения, рассчитанных различными авторами в конкретных условиях, ставит под сомнение указанные выше закономерности. Однако на коэффициент распределения в реальных условиях влияют многие факторы (устойчивость того или иного гетерополикомплекса, природа минеральной кислоты, концентрация лиганда, температура), поэтому нарушение закономерности лишь кажущееся (табл. 4).

Состав гетерополианиона при переходе в органическую фазу не меняется. В пользу сохранения состава свидетельствует идентичность спектров поглощения водных растворов и реэкстрактов гетерополисоединений<sup>76</sup>. Неизменность состава подтверждается химическим анализом органических фаз<sup>7, 76, 77</sup>, методом изомольных серий<sup>11</sup>, радиометрическими измерениями<sup>158</sup> и другими способами. Неизменность состава гетерополикомплекса при экстракции позволила обнаружить ненасыщенные комплексы молибденофосфорной кислоты, образующиеся при некоторых условиях. Показано<sup>105</sup>, что при pH 1 образуются комплексы, отвечающие отношению Mo : P < 12 (даже при отношении Mo : P = 42 в водной фазе), количественно экстрагирующиеся бутилацетатом и гептанолом<sup>105</sup>. Установлено наличие в растворах фосфата и молибдена высококоординированных форм (Mo : P ≥ 18), экстрагирующихся смесью бутанола и хлороформа<sup>13</sup>. Предпочтительная экстракция ненасыщенных комплексов фосфора, кремния и германия бутанолом и более богатых молибденом комплексов смесью бутанола с хлороформом подтверждается работами<sup>83, 85, 87</sup>. В некоторых случаях отмечается разрушение смешанных комплексов при экстракции и переход в органическую фазу двойных соединений<sup>103, 159</sup>.

ТАБЛИЦА 4

Оптимальная концентрация соляной кислоты при экстракции молибденовых гетерополикислот и их коэффициенты распределения<sup>6</sup>

Экстрагент	$v/v_0$	HCl, м	$D$	$v/v_0$	HCl, м	$D$
	Молибденофосфорная кислота			Молибденосиликватная кислота		
Диэтиловый эфир	1,7	1,0—1,3	1,65	1,0	0,1—4,0	0,01
Диэтиловый эфир — пентанол (5:1)	4,2	0,1—1,5	410	4,2	1,5—4,0	410
Бутилацетат	0,3	0,1—1,0	620	1,0	3,0	0,6
Метилизобутилкетон	0,3	0,1—1,5	620	7,1	0,1—4,0	710
Хлороформ — бутанол (4:1)	1,0	0,5—1,5	1,2	1,0	0,1—2,0	0,01
	Молибденомышьяковая кислота			Молибденогерманиевая кислота		
Диэтиловый эфир	1,0	0,5	1,1	1,0	2,0	0,06
Диэтиловый эфир — пентанол (5:1)	4,2	0,1—1,5	1,1	4,2	1,0—1,4	100
Бутилацетат	1,0	2,0	0,07	1,0	2,0	0,08
Метилизобутилкетон	0,3	0,1—1,5	620	1,0	0,1—2,0	620
Хлороформ — бутанол (4:1)	1,0	0,1—2,0	0,01	1,0	0,1—2,0	0,01

Специальных исследований по сравнительной экстракции  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров гетерополисоединений не проводилось. Имеются лишь указания об отсутствии существенных различий в экстракции изомеров молибденосиликватной кислоты диэтиламинном<sup>74</sup> и изобутанолом<sup>129</sup>.

### 3. Природа и концентрация минеральной кислоты

Несмотря на разногласие литературных данных по значению pH в момент начала экстракции, нетрудно заметить, что чем лучше экстракционная способность растворителя и способность к экстракции гетерополисоединения, тем при меньшей кислотности водной фазы начинается извлечение комплекса. Именно поэтому в большинстве работ судят о сравнительной экстракционной способности по значению pH, соответствующему началу или полному извлечению гетерополисоединения. Зависимость экстракции от кислотности водной фазы представляют в виде кривых распределения в координатах коэффициент распределения  $D$  (или процент экстракции, оптическая плотность органической фазы и т. п.) — значение pH, а также диаграмм распределения в координатах  $\lg D$  — pH (рис. 1 и 2). Кривая распределения имеет три участка: на первом участке наблюдается рост экстракции с увеличением кислотности, второй участок — область оптимальной экстракции ( $D = \text{const}$ ), на третьем участке наступает уменьшение экстракции с увеличением кислотности. В литературе не всегда приводятся все участки кривой распределения, чаще всего представлены два первых.

Функциональная зависимость константы распределения от pH на первом участке кривой имеет вид<sup>4</sup>:

$$\lg D = n \lg [H^+] + \text{const}$$

Пользуясь этой зависимостью, некоторые авторы делают попытку определить степень участия ионов водорода в реакции экстракции (табл. 5). Как видно, эти данные противоречивы, что вызывает сомнение в правомочности определения числа ионов водорода таким образом. Действительно, априорное постулирование постоянства константы распределе-

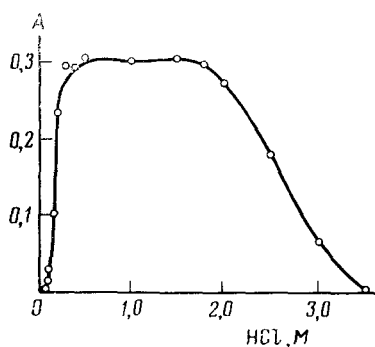


Рис. 1

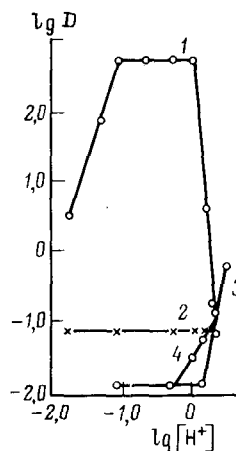


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость экстракции молибденомышьяковой кислоты бутанолом от концентрации соляной кислоты в водной фазе <sup>67</sup>

Рис. 2. Диаграмма распределения молибденовых гетерополи-кислот между водной фазой и бутилацетатом <sup>6</sup>  
1 — Mo—P, 2 — Mo—As, 3 — Mo—Si, 4 — Mo—Ge

ния не вполне корректно в столь сложной системе, как гетерополисоединение — кислота — лиганд — растворитель. Симон и Больц <sup>6</sup> полагают, что нельзя провести корреляцию между наклоном кривых  $\lg D$  — pH и числом ионов водорода. Этот прием, дающий хорошие результаты при исследовании экстракции металлгалогенидных кислот, не может быть использован в системах, где, по мнению авторов <sup>6</sup>, растворитель играет определенную роль в образовании экстрагирующегося соединения.

Природа аниона минеральной кислоты незначительно сказывается на первом участке кривой распределения, большее влияние она оказывает на третий участок, т. е. в интервале кислотности, где происходит разрушение комплекса. В сернокислой среде ухудшение экстракции наступает при меньшей кислотности, чем в азотнокислой и других средах. Такое явление отсутствует при экстракции вольфрамовых кислот. Различие вполне объяснимо с учетом возможности комплексообразования молибденил-ионов с сульфат-ионами <sup>67</sup>.

#### 4. Присутствие нейтральных солей и ионов лиганда

Систематического изучения влияния посторонних электролитов на экстракционное равновесие не проводилось. Механизм влияния электролитов на экстракцию не выяснен. По мнению авторов работы <sup>6</sup> и <sup>68</sup>, приводимые в литературе количественные характеристики экстракции сильно искажены, так как измерения в основном проводились при высокой концентрации электролитов, т. е. в области, где расхождение между концентрацией компонентов и их активностью значительно. Невозможность сопоставления экспериментальных данных различных авторов часто связана с различием значений ионной силы при проведении опытов.

Имеются сведения о влиянии целого ряда ионов на полноту экстракции гетерополикислот при анализе конкретных объектов на содержание

ТАБЛИЦА 5

Экспериментально найденные значения числа ионов водорода  $n$ , участвующих в реакции экстракции гетерополикислот

Экстрагент	Минеральная кислота	pH	$n$	Ссылки
Молибденофосфорная кислота				
Бутанол — керосин	HCl	1,2—1,5	3	107
Пропилацетат	HNO <sub>3</sub>	0,6—1,4	2	9
Пропилацетат	HNO <sub>3</sub>	0—0,6	0	9
Бутанол, алкилацетаты	HClO <sub>4</sub>	1—2,5	1	10
Бутилацетат	HCl	1—2	3,3	6
Диэтиловый эфир	HCl	0—1	2,6	6
Хлороформ — бутанол	HCl	0—1	2	6
Молибденосиликсовая кислота				
Метилэтилкетон	HCl	0—2	2	77
Спирты	HClO <sub>4</sub>	0—1,5	2	9
Диэтиловый эфир — пентанол	HCl	0—1	3,3	6
Молибденогерманиевая кислота				
Диэтиловый эфир — пентанол	HCl	0—1	3,3	6
Вольфрамофосфорная кислота				
Метилэтилкетон	HCl	0—3	1	76
Этилацетат, метилизобутилкетон, изопентанол	HCl	0—3	2	76
Нитробензол	HCl	0—3	0,5	76

кремния, фосфора, мышьяка<sup>106, 107, 113—116, 141, 143, 144, 160</sup>. Механизм влияния нейтральных солей на экстракционное равновесие, по-видимому, различен в каждом случае. Если раньше повышение коэффициента распределения гетерополикислот при больших концентрациях солей объясняли высаливающим эффектом<sup>1</sup>, то с учетом данных последних работ влияние солей натрия, лития, цезия нельзя рассматривать лишь как следствие изменения ионной силы<sup>76, 161—166</sup>. В экстрактах молибденовых и вольфрамовых гетерополикислот кремния и фосфора обнаружены соединения, в состав которых входят литий и гетерополианион в отношении 1 : 1<sup>76</sup>. Извлечение молибденофосфорной кислоты в области pH 1—2 в присутствии хлоридов натрия, калия и лития протекает более полно, чем в отсутствие их, благодаря образованию и экстракции натриевой соли молибденофосфорной кислоты с отношением Na : P = 2,5<sup>166</sup>. Цезий может быть извлечен количественно из растворов гетерополикислот за счет обмена между ионами цезия из водного раствора и ионами водорода гетерополикислоты из органической фазы<sup>163</sup>.

Следует обратить внимание на экстракцию солей молибдена и вольфрама, поскольку все гетерополисоединения образуются и устойчивы в водных растворах лишь при определенном избытке ионов лиганда. Особенно важно учитывать возможность экстракции лиганда при разработке косвенных методов определения элемента по лиганду. Изополимолибдаты и изополивольфраматы экстрагируются хуже, чем соответствующие гетерополисоединения. Экстракция их подчиняется тем же закономерностям, что и экстракция гетерополисоединений<sup>8, 105, 110, 167—169</sup>. Изополимолибдаты лучше всего экстрагируются спиртами, хуже — эфи-

рами и кетонами<sup>7, 67, 68</sup>. Метавольфрамат извлекается лишь бутанолом и метилизобутилкетонем при концентрации минеральной кислоты  $\geq 5 M$ <sup>68</sup>. Распределение изополимолибдата между водной и органической фазами зависит от природы минеральной кислоты, что обусловлено комплексобразованием ионов молибдена (VI) с анионами минеральных кислот.

Бабко, Шкаравский и Ивашкович<sup>8</sup> ввели коэффициент разделения молибденовых гетерополикислот и изополимолибдата, равный отношению их коэффициентов распределения, и рассчитали его значения в системе молибденофосфорная кислота — молибдат натрия — растворитель. Наибольший эффект разделения, по данным авторов<sup>8</sup>, наблюдается при экстракции сложными эфирами ( $\gamma > 1000$  в пропилацетате при pH 0,2), наименьшей дифференцирующей способностью обладают спирты ( $\gamma < 50$  в бутаноле и пентаноле). Изополимолибдат хорошо экстрагируется растворами высокомолекулярных аминов в различных разбавителях<sup>110, 167</sup>.

### 5. Время и температура

Считается достаточным встряхивание смеси водного раствора гетерополисоединения с экстракционным агентом в течение 1—2 мин для максимального в данных условиях извлечения комплекса в органическую фазу<sup>7, 8, 29, 66</sup>. Есть указания, что равновесие наступает через 30 сек<sup>101</sup> и даже через 20 сек<sup>103, 170</sup> после начала встряхивания. Однако исследования<sup>66, 67</sup> показали, что процент экстракции молибденомышьяковой и молибденофосфорной кислот растет при увеличении времени экстракции до 30 мин. При слишком длительном встряхивании экстракционной смеси наблюдается плохое расслоение фаз<sup>170</sup>. Авторы работы<sup>104</sup> считают, что время установления экстракционного равновесия зависит от начальной концентрации комплекса в растворе. Исследование кинетики экстракции  $\alpha$ -молибденокремневой кислоты триоктиламином в толуоле показало, что процесс является гетерогенным и многостадийным<sup>42</sup>.

Влияние температуры на экстракционное равновесие в литературе не рассматривалось. Выбор температуры определялся лишь условиями образования того или иного гетерополикомплеса<sup>105</sup>.

### III. ЭКСТРАКЦИЯ СМЕШАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Исследованию экстракции смешанных комплексов уделяется большое внимание, во-первых, ввиду возможности расширения круга элементов, определение которых основано на образовании гетерополисоединений (особенно при разработке косвенных методов анализа); во-вторых, экстракция оказалась удобным методом изучения смешанных комплексов в растворах. Смешанные комплексы экстрагируются хуже соответствующих двойных, хотя отмеченные выше закономерности экстракции сохраняются. Лучшими экстрагентами являются спирты и метилизобутилкетон<sup>90, 104, 106, 159, 171, 172</sup>; простые и сложные эфиры либо совсем не извлекают смешанные комплексы, либо для экстракции необходима высокая кислотность<sup>31, 159, 173</sup>. Иногда процесс сопровождается разрушением соединения<sup>103, 159</sup>. Смеси спиртов с эфирами или углеводородами извлекают комплекс тем лучше, чем больше содержание спирта. Этим пользуются в практике анализа для отделения смешанных комплексов от двойных<sup>15, 47, 56, 58, 60, 82</sup>. Триоктиламин количественно извлекает смешанные молибденовые гетерополикислоты в широком интервале кислотности<sup>35, 37</sup>.

Экстракция зависит от природы и количества атомов, замещающих атомы лиганда в координационной сфере. Наибольшей способностью



экстрагироваться обладают смешанные комплексы фосфора с максимальным числом атомов молибдена. При замещении молибдена (VI) на V(V), W(VI), Nb(V), Th(IV), Ti(IV), Zr(IV) способность к экстракции падает. Экстракция молибденовых комплексов фосфора ухудшается в ряду  $\text{Th(IV)} > \text{Ti(IV)} > \text{Zr(IV)}$ , причем вид кривых зависимости коэффициента распределения от соотношения хлороформа и бутанола в экстракционной смеси индивидуален для каждого соединения<sup>15</sup>. Чем больше отношение металл:молибден, тем хуже экстрагируется комплекс<sup>90, 139</sup>. При экстракции соединений, образующихся в системах  $\text{Ge(IV)}-\text{Mo(VI)}-\text{Cr(III)}$  и  $\text{P(V)}-\text{Mo(VI)}-\text{Cr(III)}$ , в органическую фазу извлекаются только бедные хромом соединения<sup>80, 82</sup>.

Авторы работ<sup>56-58, 60, 61</sup> изучили экстракцию целого ряда смешанных комплексов молибдена и фосфора, используя результаты для косвенного определения металлов. Авторы считают, что извлекаются комплексы ниобия состава  $\text{P:Nb:Mo}=1:1:11$ , титана с отношением  $\text{Ti:Mo}=2:11$ , церия с отношением  $\text{Ce:P}=2:1$ , тория с отношением  $\text{Th:P}=2:1$ . Показано<sup>103</sup>, что при экстракции спиртами и эфирами комплексы тория и церия разрушаются, и в органическую фазу переходит молибденофосфорная кислота. Наиболее тщательно изучена экстракция молибденованадофосфорной кислоты с отношением  $\text{P:V:Mo}=1:1:11$ . Комплекс количественно экстрагируется пентанолом при pH 0<sup>48, 50</sup>, бутанолом — при pH 1<sup>60</sup>, метилизобутилкетон — при pH 0,3<sup>106</sup>, смесью пентанола и диэтилового эфира<sup>49</sup>, триоктилamiном в различных разбавителях<sup>35, 37</sup>. Особенно часто используется метилизобутилкетон. Состав комплекса при экстракции сохраняется.

Соединения с другими центральными атомами экстрагируются значительно хуже, чем соединения фосфора<sup>100, 173</sup>.

#### IV. ЭКСТРАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ.

Структура желтых (окисленных) и синих (восстановленных) форм гетерополисоединений идентична<sup>2</sup>. Поэтому следует ожидать сохранения основных закономерностей экстракции после восстановления комплекса.

К сожалению, сопоставить количественные данные, приводимые в литературе, очень трудно, так как данные по распределению (коэффициенты распределения, процент экстракции) получены в оптимальных условиях извлечения того или иного комплекса, т. е. при определенных концентрациях ионов лиганда, минеральной кислоты, посторонних электролитов. Это привело, во-первых, к несовпадению результатов различных авторов, во-вторых, к не вполне обоснованным выводам, поскольку колебания в данных по распределению незначительны (в оптимальных условиях экстракция протекает практически количественно) и могут быть отнесены за счет ошибок измерений.

Наиболее эффективными экстрагентами синей молибденокремневой кислоты признаны спирты. Обычно на практике используют изопентанол. Хотя спирты с меньшим числом атомов углерода в молекуле обладают большей экстракционной способностью, изопентанол мало растворим в воде, что представляет практическое преимущество. Для молибденофосфорной кислоты чаще используют метилизобутилкетон<sup>160, 171</sup>, несмотря на то что спирты обладают лучшей экстракционной способностью<sup>7, 175, 176</sup>. Имеются сведения об уменьшении молярного коэффициента погашения при сохранении высокого процента экстракции синих кислот некоторыми кислородсодержащими растворителями и о зависимости устойчивости комплексов в органической фазе от природы экстрагента<sup>29, 175</sup>. К сожалению, в указанных работах не приводятся степень чи-

ТАБЛИЦА 6

Положение максимумов поглощения (*нм*) восстановленных гетерополикислот в водных растворах и экстрактах после экстракции бутанолом

Гетерополикислота	Соли олова (II)		Аскорбиновая кислота		1-Амино-2-нафтол-4-сульфо-кислота		Сульфат гидразина		Ссылки
	вода	бутанол	вода	бутанол	вода	бутанол	вода	бутанол	
$\alpha$ -Mo—Si	740	630 и 720	720	720	—	—	790	720	32
$\beta$ -Mo—Si	800	630 и 720	800	780	805	800	825	805	32
Mo—P	740	625 и 725	825	780	825	780	825	780	7
Mo—Nb—P	700	730	—	—	—	—	—	—	104

стоты используемых растворителей и данные по контролю степени окисления гетерополианиона в органической фазе, поэтому остается сомнение, не является ли уменьшение значения  $\epsilon$  следствием частичного окисления синего гетерополианиона примесями в растворителях, тем более что данные по устойчивости восстановленных комплексов в органической фазе не всегда совпадают <sup>7, 176</sup>. В связи с этим вывод авторов <sup>175</sup> о зависимости свойств образующегося в органической фазе соединения от природы экстрагента не вполне корректен.

Переход восстановленных гетерополисоединений из водного раствора в органический растворитель сопровождается сдвигом полос поглощения в видимой области спектра. Как правило, сдвиг максимума поглощения гипсохромный (табл. 6). В экстрактах синих гетерополисоединений, восстановленных солями олова (II), появляется второй максимум поглощения. Авторы <sup>7, 29</sup> по экстракционному поведению делят продукты восстановления на две группы: а) полученные действием «мягких» восстановителей (аскорбиновой кислоты, 1-амино-2-нафтол-4-сульфо-кислоты, сульфатом гидразина, сульфатом *n*-метиламинофенола), имеющие в спектре экстракта один максимум поглощения; б) полученные действием солей олова (II) — с двумя максимумами поглощения в спектрах экстрактов. Положение полосы поглощения не зависит от экстрагента. Однако имеются указания о различиях в спектрах поглощения синей молибденофосфорной кислоты в зависимости от экстрагента <sup>176</sup>. Поведение  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров при экстракции различается <sup>29</sup>.

Высокомолекулярные амины извлекают восстановленные гетерополикислоты лучше, чем кислородсодержащие растворители <sup>24, 33</sup>. Так, синяя молибденокремневая кислота экстрагируется триоктиламином количественно при pH 1—1,6. Экстракция сопровождается сдвигом максимума поглощения; величина сдвига зависит от разбавителя — амина и от природы гетерополикислоты, но не зависит от природы амина <sup>24, 26</sup>. Восстановленные смешанные гетерополисоединения экстрагируются хуже двойных.

В практике анализа используется как экстракция восстановленных в водном растворе гетерополикислот, так и восстановление гетерополисоединения в органической фазе после экстракции его в невосстановленной форме <sup>69, 91—93, 95, 113, 115, 122—124, 133, 134, 138, 141, 143, 146, 147, 149, 152—158, 177—179</sup>. Хотя последний прием используется шире, процесс восстановления в органических растворителях изучен очень мало. Восстановление гетерополисоединений в органической фазе происходит труднее, чем в водных растворах. Имеются рекомендации по использованию хлорида олова (II), смесей хлорида олова (II) с аскорбиновой кислотой <sup>180</sup>, сульфата железа (II) с аскорбиновой кислотой <sup>137</sup>, ферроцена <sup>154</sup>.

При восстановлении изомеров молибденокремневой кислоты в экстрактах диоктиламином в хлороформе зафиксировано образование

двухэлектронной синей  $\beta$ -молибденокремневой кислоты и двух- и четырехэлектронных синих  $\alpha$ -изомеров<sup>73</sup>. Четырехэлектронный  $\beta$ -изомер, по мнению авторов<sup>72</sup>, может существовать только в водном растворе, но не в органической фазе. Такие же наблюдения получены при исследовании восстановления изомеров молибденокремневой кислоты в кислородсодержащих растворителях<sup>72</sup>. Авторы<sup>72</sup> предполагают образование промежуточных продуктов восстановления  $\alpha$ -изомера, в состав которого в качестве гетероатома входит олово (IV).

Наиболее подробно изучено полярографическое поведение гетерополисоединений в органических растворителях. Результаты полярографических исследований различных авторов трудно сопоставимы, так как опыты проводились в различных условиях (фоновый электролит, вид электродов, растворитель). На величину потенциала восстановления и интенсивность сигнала влияют многие факторы, механизм действия которых не выяснен<sup>53, 69-73, 91-96, 99, 111, 112, 122, 123, 179, 181</sup>.

#### V. ЭКСТРАКЦИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АМИНАМИ

Экстракция гетерополисоединений аминами изучена сравнительно мало<sup>24, 33-42, 72-75, 109-172, 182-185</sup>. В аналитическом аспекте использование аминов весьма перспективно, так как наличие в молекуле экстрагента атома азота, более основного, чем атом кислорода, обеспечивает количественное извлечение элементов в виде гетерополисоединений. Правда, при этом уменьшается избирательность экстракции. Представляют интерес теоретические исследования экстракции гетерополикислот в виде ионных ассоциатов. Амины с длиной углеродной цепи менее семи атомов не используются вследствие их хорошей смешиваемости с водой. Первичные амины экстрагируют гетерополикислоты с образованием осадков, флотирующихся на границе раздела фаз, особенно в неполярных разбавителях. Образование осадков наблюдается и при экстракции вторичными и даже третичными аминами при низких концентрациях. По мнению авторов<sup>24</sup>, вторичные амины являются лучшими экстрагентами, чем третичные.

Экстракция аминами происходит в широком интервале кислотности, ограниченном лишь протонизацией амина и устойчивостью гетерополианиона. Экстракция восстановленных форм начинается при более высокой кислотности<sup>24, 33</sup>. При экстракции без подкисления наблюдается восстановление гетерополикомплекса триоктиламином<sup>39</sup>. Восстановление молибденофосфорной кислоты другими аминами в сернокислой, хлорнокислой и солянокислой (но не в азотнокислой) средах отмечается Ивановым<sup>182</sup>. При экстракции гетерополикислот недостаточным количеством амина в малополярных разбавителях наблюдается извлечение комплекса сверх количества, соответствующего стехиометрии образования ионного ассоциата<sup>34</sup>. Этот эффект, характерный для всех сильных кислот, объясняется, вероятно, извлечением дополнительных молекул гетерополикислот экстрагирующимся соединением.

При экстракции изомеров молибденокремневой кислоты не обнаружено существенного различия<sup>35, 74</sup>. Состав координационной сферы гетерополикомплексов не меняется при экстракции. Однако обнаружено<sup>74</sup>, что при экстракции молибденомышьяковой кислоты из солянокислого раствора отношение числа центральных атомов к числу атомов лиганда составляет 1 : 11. Авторы<sup>74</sup> предположили, что экстрагируются две формы комплекса — насыщенный с отношением  $As : Mo = 1 : 12$  и ненасыщенный с отношением  $As : Mo = 1 : 9$ . На границе раздела фаз бесцветный ненасыщенный комплекс частично превращается в желтый насыщенный комплекс.

Соединения, образующиеся при экстракции, являются ионными ассоциатами<sup>34, 109</sup>. Состав экстрагирующихся продуктов отвечает полному замещению протонов в невозстановленных формах<sup>34, 37, 109, 182</sup>. Однако в работе<sup>74</sup> найдены дробные отношения амин:гетерополикислота (по кривым насыщения). Авторы объясняют это возможностью существования различно протонированных форм комплексов в сильноокислых средах, в которых проводился эксперимент.

Характер спектров поглощения в органической фазе не зависит от природы амина. По мнению авторов<sup>24</sup>, положение максимума в спектрах экстрактов восстановленной молибденофосфорной кислоты зависит от восстановителя и разбавителя амина.

По всей вероятности, экстракция гетерополисоединений в виде соединений с красителями и оксихинолином протекает по механизму, сходному с механизмом экстракции аминами. Гетерополикислоты реагируют с органическими соединениями основного характера (как правило, содержащими атом азота в молекуле) с образованием малорастворимых в воде продуктов. По характеру связи их можно отнести к ионным ассоциатам. В некоторых случаях эти соединения растворяются в органических растворителях, не смешивающихся с водой, т. е. имеется возможность экстракции гетерополикомплекса в виде ионного ассоциата с органическими основаниями (красителями различных классов, 8-оксихинолином). Использование красителей в качестве экстракционных реагентов перспективно в аналитическом аспекте, если учесть высокий молярный коэффициент большинства красителей. Соединения молибденофосфорной кислоты с рядом красителей (кристаллическим фиолетовым, метиловым фиолетовым, малахитовым зеленым, иодным зеленым, сафранином, родаминами и другими) извлекаются углеводородами, спиртами, кетонами<sup>17, 18, 22, 23, 25, 59</sup>. Соединения молибденокремневой кислоты с красителями трифенилметанового, ксантонового и антипиринового рядов также растворяются в спиртах и кетонах, однако не экстрагируются углеводородами и нитробензолом<sup>30</sup>. Молибденомышьяковая кислота образует с красителями соединения, экстрагирующиеся спиртами и кетонами<sup>16</sup>.

Лучшими экстрагентами ионных ассоциатов гетерополикислот с красителями считаются спирты и кетоны, особенно ароматические и циклические<sup>17, 30</sup>, и пропилацетат<sup>18</sup>. Экстракция иногда сопровождается флотацией на границе раздела фаз<sup>30, 18</sup>. Экстракция ионных ассоциатов происходит в определенном интервале кислотности, более широком, чем интервал экстракции гетерополикомплексов кислородсодержащими растворителями. По данным<sup>17</sup>, ионные ассоциаты молибденофосфорной кислоты извлекаются при pH 1,3—1,5; по данным<sup>59</sup>, ионный ассоциат той же кислоты с родамином  $B[RhB]_3^+ [Mo-P]$  экстрагируется при значении pH образования комплекса без дополнительного подкисления. То же наблюдается при экстракции восстановленной молибденофосфорной кислоты сафранином T<sup>25</sup>. По-видимому, интервал кислотности так же, как и при экстракции аминами, ограничен устойчивостью гетерополикомплексов.

Показано, что состав соединений молибденокремневой кислоты с красителями зависит от характера красителя: молекула молибденокремневой гетерополикислоты присоединяет четыре молекулы родамина 6Ж и три молекулы метилового фиолетового<sup>30</sup>. 8-Оксихинолин также образует с молибденофосфорной кислотой соединение, малорастворимое в воде, но растворимое в кислородсодержащих растворителях<sup>19</sup>. Показано<sup>79</sup>, что способность 8-оксихинолината молибденофосфорной кислоты переходить в органическую фазу падает в ряду растворителей.

нитробензол > четыреххлористый углерод > хлороформ, т. е. ряд совпадает с рядом экстракции гетерополикомплекса в отсутствие оксихинолина<sup>79</sup>. Авторы предполагают образование соединения состава  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] (\text{NOx})_3$ , где  $\text{Ox}$  — 8-оксихинолин.

## VI. МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Относительно механизма экстракции гетерополисоединений существовало несколько предположений, однако имеющийся до шестидесятых годов экспериментальный материал не позволил отдать предпочтение ни одному из них<sup>1</sup>. В настоящее время можно исключить из числа гипотез допущение физического распределения гетерополисоединения между водной и органической фазами. Растворимость гетерополисоединений в воде и органических растворителях соизмерима, следовательно, коэффициент распределения в предположении механизма физического распределения должен быть  $\approx 1$ , что противоречит экспериментально найденным величинам. Не согласуется с экспериментальными наблюдениями также гипотеза об оксониевом механизме экстракции кислородсодержащими растворителями, по которому гетерополисоединения извлекаются в виде алкилзамещенных оксониевых солей, так называемых эфиратов. В этом случае экстракция должна протекать в сильноокислой среде, тогда как имеются сведения об извлечении гетерополисоединений уже при  $\text{pH } 3-1$ .

В настоящее время дискутируются два механизма экстракции, основанные на допущении наличия взаимодействия гетерополисоединения с экстрагентом. Согласно донорно-акцепторному механизму, экстракция сопровождается образованием координационного соединения между молекулой органического растворителя (донора электронов) и гетерополианионом (акцептором электронов). При этом в образовании координационного соединения принимают участие атомы кислорода, азота или фосфора органического растворителя и атом лиганда гетерополикомплекса, в частности молибдена, имеющего в этом случае координационное число 8. По гидратно-сольватному механизму во взаимодействии растворителя с гетерополисоединением принимает участие его катионная часть. Для экстракции гетерополисоединений высокомолекулярными аминами и в виде соединений с красителями обсуждаются также ионно-ассоциативный механизм и анионный обмен.

На взаимодействие гетерополисоединений с растворителем указывают изменения в спектрах поглощения в видимой, УФ- и ИК-областях, в спектрах ПМР и ЯМР. В спектрах экстрактов молибденофосфорной кислоты появляется максимум в области  $308-320 \text{ нм}$ <sup>5, 9, 109</sup>; кстати, появление того же максимума наблюдается и при образовании молибденофосфата в водноорганических средах<sup>28, 130</sup>. В спектрах экстрактов вольфрамовых гетерополикислот происходит смещение максимума поглощения на  $10-15 \text{ нм}$ <sup>63, 76, 108</sup>. При экстракции восстановленных форм наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения в видимой области. В спектрах ПМР наблюдаются химические сдвиги и изменение ширины линий воды, а также химические сдвиги сигналов протонсодержащих групп растворителя<sup>83, 86, 186</sup>.

Однако интерпретация изменений в спектрах поглощения не всегда проводится корректно. По мнению авторов<sup>24, 25</sup>, гипсохромный сдвиг максимума поглощения в спектрах экстрактов восстановленных гетерополикислот объясняется донорно-акцепторным взаимодействием атома молибдена (VI) гетерополианиона с кислородом растворителя. Однако изменения в спектрах могли быть вызваны и другими причинами. Так, изменение степени окисления гетерополианиона приводит к изменению в

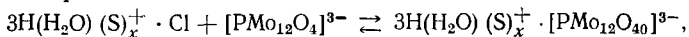
спектрах поглощения. В работе<sup>187</sup> показано, что продукты присоединения к молибденокремневой кислоте от одного до шести электронов отличаются положением максимумов полос поглощения и их интенсивностью<sup>187</sup>. Спектры поглощения продуктов восстановления  $\alpha$ -молибденокремневой кислоты двумя и четырьмя эквивалентами хлорида или оксалата олова (II) также имеют различный характер<sup>29, 75</sup>.

Изменения в спектрах могут быть вызваны также изменением степени протонизации гетерополианиона, как это показано в серии работ<sup>188</sup>. Протонизация шестизарядного синего  $\alpha$ -молибденосиликата приводит к bathochromному сдвигу максимума поглощения на 60—70 нм,  $\beta$ -молибденосиликата — к гипсохромному смещению на 80—100 нм. Кроме того, очевидно участие олова (IV) в образовании промежуточных соединений при восстановлении гетерополисоединений солями олова (II). Стабилизация промежуточных смешанных соединений также может вызвать изменения в спектрах поглощения экстрактов по сравнению с водными растворами. Необоснованным оказалось и утверждение о донорно-акцепторном взаимодействии гетерополианиона и кислорода растворителя на основании смещения полос в ИК-спектрах в системах гетерополикислота — кетон<sup>86</sup>. Как было показано позднее, смещение полос объясняется образованием новых соединений в системе, в том числе алкилзамещенных бензола<sup>186</sup>.

По мнению Лебедевой и Ванчиковой<sup>83, 84, 87</sup>, в пользу донорно-акцепторного механизма экстракции гетерополисоединений свидетельствуют данные, полученные при исследовании сольватации молибденовых и вольфрамовых гетерополикомплексов фосфора, кремния и германия методами ЯМР- и ПМР-спектроскопии. По их наблюдениям экстракция гетерополикислот кремния и фосфора протекает по различным механизмам. В присутствии органического растворителя происходит сольватация анионной части гетерополикомплекса, а при избытке растворителя — и катионной части. На основании донорно-акцепторного механизма авторы<sup>83, 84, 87</sup> объясняют некоторые закономерности экстракции ненасыщенных и насыщенных молибденовых гетерополикомплексов, а также различия в экстракционной способности кислородсодержащих растворителей. Так, большую экстракционную способность спиртов можно объяснить их большой сольватирующей способностью, так как они могут выступать в роли донора как электрона, так и протона; в то же время эфиры и кетоны обладают только электронодонорными свойствами.

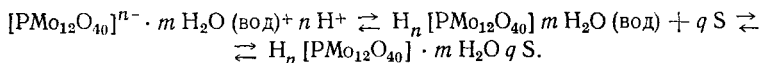
Большинство закономерностей экстракции гетерополикислот может быть удовлетворительно описано с позиций гидратно-сольватного механизма экстракции сильных кислот. Об участии функциональных групп органических растворителей в образовании водородных связей свидетельствует смещение полос валентных колебаний связей  $\text{OH}^-$  в бутаноле и  $\text{C}=\text{O}$  в пропилацетате в область меньших частот (на 170 и 40  $\text{см}^{-1}$  соответственно) в ИК-спектрах экстрактов<sup>9</sup>. По мнению Ивашковича<sup>9</sup>, увеличение экстракции молибденофосфорной кислоты с ростом кислотности водной фазы, т. е. с подавлением кислотной диссоциации комплексной кислоты, указывает на возможность существования водородной связи между ионами водорода гетерополикислоты и кислородом растворителя. При этом образуется ассоциат, экстрагирующийся в органический растворитель по гидратно-сольватному механизму. Образование ионной пары между трехзарядным анионом молибденофосфорной кислоты и сольватированным ионом гидроксония предполагают авторы работ<sup>76, 77, 107, 159</sup>. Симон и Больц проводят аналогию между экстракционными системами типа железо (III) — соляная кислота — органический растворитель и системой гетерополикислота — органический растворитель; для молибденофосфорной кислоты уравнение реакции экстракции

должно быть представлено в виде <sup>6</sup>:



где S — растворитель.

Ивашкович <sup>9</sup> для описания того же процесса с учетом представлений о существовании в водном растворе гидратированного гетерополианиона предлагает уравнение:



Аналогично представлено уравнение экстракции в работе <sup>10</sup>.

Исходя из уравнений экстракции и пользуясь общепринятыми приемами, некоторые авторы попытались определить сольватное число, т. е. число молекул растворителя, участвующих в образовании ионной пары (табл. 7). Как видно, результаты противоречивы, что ставит под сомнение правомочность определения в данном случае сольватных чисел обычными способами. Действительно, при экстракции смесями экстрагента и инертного разбавителя различного состава обычно не учитывают изменения диэлектрической проницаемости экстрагента. Как показано в работе <sup>78</sup>, увеличение  $\epsilon$  при увеличении доли трибутилфосфата в смеси с хлороформом приводит к увеличению диссоциации ионной пары в органической фазе и в конечном счете — к завышенному значению сольватного числа. Возможно, этим объясняется значение сольватного числа, равное 6 определенное при исследовании системы вольфрамфосфорная кислота — трибутилфосфат <sup>189</sup>.

На основании полученных значений сольватных чисел, а также числа ионов водорода, участвующих в реакции (табл. 5), рассчитывают константы экстракции <sup>10, 77-79, 97</sup>. Вполне естественно, что значения констант, найденные в различных работах, не совпадают. Однако константы экстракции и коэффициенты распределения, найденные в одних и тех же условиях, позволяют использовать их для оценки сравнительной экстракционной способности растворителей или экстракции различных гетерополисоединений, поэтому определение их, несомненно, необходимо.

В органической фазе с экстрагирующимися соединениями могут происходить различные превращения. Лакшманан показал, что ионные пары диссоциируют в нитробензоле с отщеплением сольватированного протона <sup>77</sup>. Это обстоятельство свидетельствует в пользу гидратно-сольватного механизма экстракции.

Различия в экстракции гетерополикислот с различными центральными атомами вполне объяснимы с позиций гидратно-сольватной теории: чем выше заряд гетерополианиона, тем хуже должна быть его способность экстрагироваться. Это подтверждается экспериментальными данными (табл. 3). Причину худшей экстрагируемости смешанных гетерополисоединений по сравнению с двойными также можно понять, если учесть увеличение заряда гетерополианиона при замене атома молибдена (VI) на атом меньшей валентности (ванадий (V), ниобий (V), титан (IV) и т. п.). Предположение об ухудшении экстракции в связи со стерическими затруднениями <sup>31</sup>, по-видимому, не вполне справедливо, так как замена одного атома на другой в координационной сфере существенно не сказывается на размерах аниона, изменений же в структуре комплекса при этом не происходит.

О сравнительной экстракции восстановленных и невосстановленных форм имеются противоречивые суждения. Исходя из гидратно-сольватного механизма экстракции, следует ожидать ухудшения экстракции при восстановлении, так как заряд гетерополианиона при этом увеличивается.

ТАБЛИЦА 7

Экспериментально найденные значения сольватных чисел  $m$ 

Растворитель	Среда	$m$	Ссылки
Молибденофосфорная кислота			
Любой растворитель	HCl	6	91
Пропилацетат	pH 0,3; HNO <sub>3</sub>	8	9
»	pH 2,0; HNO <sub>3</sub>	6	9
Спирты	HClO <sub>4</sub>	5	10
Трибутилфосфат		8—9	87
Эфиры, кетоны		0,26—5,3	186
Трибутилфосфат		3	78
Молибденокремневая кислота			
Спирты	HClO <sub>4</sub>	8	10
Трибутилфосфат		3	78
»		12	87
Дибутилсульфоксид		6	190
Вольфрамфосфорная кислота			
Трибутилфосфат	HNO <sub>3</sub>	6	189
»		3	78
Вольфрамокремневая кислота			
Трибутилфосфат		3	78

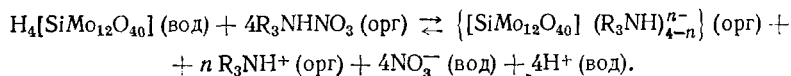
По данным <sup>19</sup>, синяя молибденофосфорная кислота экстрагируется лучше желтой формы, что авторы объясняют понижением кислотной диссоциации соединения и ослаблением гидратации аниона в водной фазе. Однако, как уже указывалось выше, исследование экстракции обеих форм проведено не в идентичных условиях, поэтому делать выводы о сравнительной экстракции комплексов в данном случае неправомерно. Косвенно подтверждает гидратно-сольватный механизм экстракции гетерополисоединений тот факт, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры экстрагируются практически одинаково (как известно, заряд обеих форм одинаков).

С тех же позиций можно объяснить малый фактор извлечения изополимолибдат-ионов, несущих высокий заряд (гепта- и октамолибдатов). Сложная зависимость коэффициента распределения молибдена (VI) от концентрации ионов водорода и молибдата в водной фазе согласуется с представлениями о существовании в растворах молибдата полимерных частиц, состав и заряд которых определяются концентрационными условиями и значением pH.

Наиболее вероятной представляется следующая схема экстракции аминами: протонизация амина, образование ионного ассоциата гетерополикислоты и минеральной кислоты с амином (нейтрализация), извлечение в органическую фазу ионных ассоциатов, обмен ионами минеральной кислоты и гетерополикислоты, диссоциация ионного ассоциата в органической фазе. Первая попытка получения количественной характеристики экстракционного равновесия в системе гетерополикислота — амин была сделана авторами работы <sup>109</sup>, которые определили состав экстрагирующегося соединения при экстракции  $\alpha$ -молибденокремневой кислоты нитратом триизоктиламина в дихлорэтано и высказали предположение о диссоциации соединения в органической фазе. На основании изучения распределения гетерополикомплеса между водной и органической фа-



зами ими предложено уравнение экстракции:

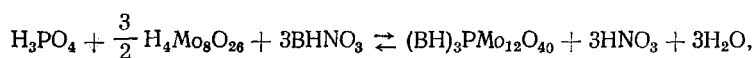


Используя связь равновесных концентраций компонентов и стехиометрию экстрагирующегося соединения, авторы<sup>109</sup> пришли к уравнению, позволившему определить стехиометрию диссоциации комплекса в органической фазе, и рассчитали условную константу экстракционного равновесия. По их расчетам, ионный ассоциат диссоциирует с отщеплением одной протонированной частицы амина; константа равновесия зависит от концентрации кислоты в водной фазе, что объясняется протонизацией гетерополианиона.

Предположения о характере связи, составе и поведении ионного ассоциата в органической фазе, сделанные в<sup>109</sup>, подтверждаются исследованиями экстракции молибденокремневой и молибденованадофосфорной кислот триоктиламином в различных разбавителях<sup>34, 36, 37, 41</sup>; авторы установили ионный характер экстрагирующихся соединений методом ИК-спектроскопии и выделили их в твердом виде. Диссоциация ассоциатов была подтверждена кондуктометрически<sup>36, 41</sup>.

Характер разбавителя играет существенную роль в экстракции аминов. По мнению авторов<sup>37, 38</sup>, на экстракцию влияют диэлектрическая проницаемость и сольватирующая способность растворителя. Сольватация может проходить по катионной части гетерополикомплекса — разбавителем с нуклеофильными свойствами (бензол, толуол) или по анионной части — разбавителем с электрофильными свойствами (дихлорэтан). Константа экстракции и коэффициент распределения должны отражать суммарное действие электростатических и сольватирующих эффектов разбавителя и определяться вкладом, который вносит каждый из них. Специфика гетерополисоединений в том, что плотность заряда на анионе очень мала (вследствие большого размера аниона), поэтому сольватация анионной части комплекса маловероятна.

В работе<sup>182</sup> предложен метод расчета суммарной константы экстракции и образования гетерополиокислот аминами на основании литературных данных по исследованию полимеризации молибдена (VI) в растворах:



где В — амин. Однако автор не учитывает процессов в органической фазе.

Таким образом, при изучении механизма экстракции гетерополисоединений возникает много спорных вопросов, и окончательные выводы о механизме переноса гетерополисоединений в органическую фазу можно будет сделать на основании большего экспериментального материала, в том числе с привлечением результатов кинетических исследований процесса.

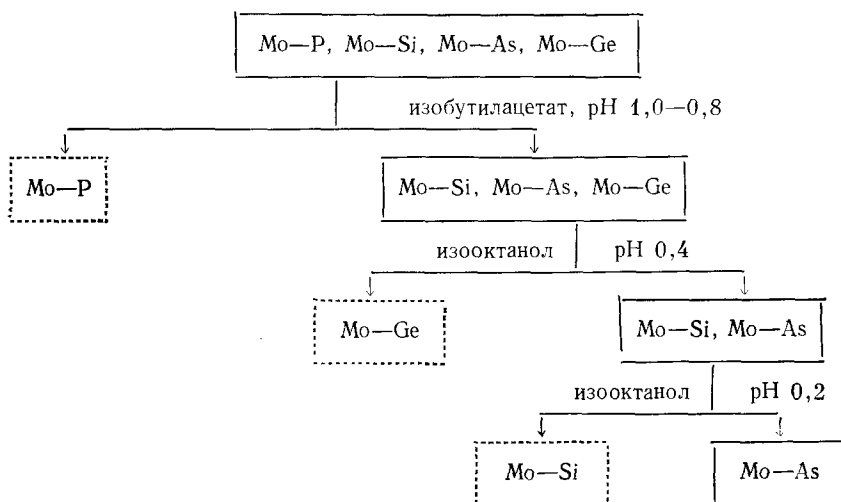
## VII. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

### 1. Экстракционное разделение элементов

Наибольшее число схем предложено для разделения фосфора, кремния, мышьяка и германия. Имеются методики, позволяющие последовательно разделить все четыре элемента, экстрагировать одну из гетерополиокислот в присутствии остальных, провести разделение комбинаций из

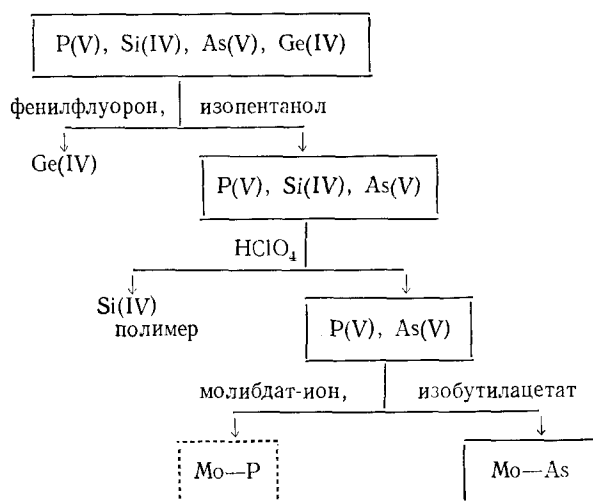
двух или трех элементов. С помощью диаграмм распределения молибденовых гетерополикислот в кислородсодержащих растворителях и их смесях<sup>6</sup> можно выбрать условия для количественного извлечения любого элемента (табл. 4). Поль<sup>63</sup> предлагает схему разделения тех же элементов, основанную на избирательной экстракции в хлорнокислой среде (схема 1):

Схема 1\*



В схемы разделения иногда включаются реакции, не связанные с образованием гетерополисоединений (полимеризация, закомплексовывание одного или нескольких элементов, осаждение). Так, схема разделения германия, фосфора, кремния и мышьяка<sup>64</sup> предполагает отделение германия в виде комплекса с фенилфлуороном и переводение кремния в полимерные формы, не образующие комплекс с молибдат-ионом (схема 2):

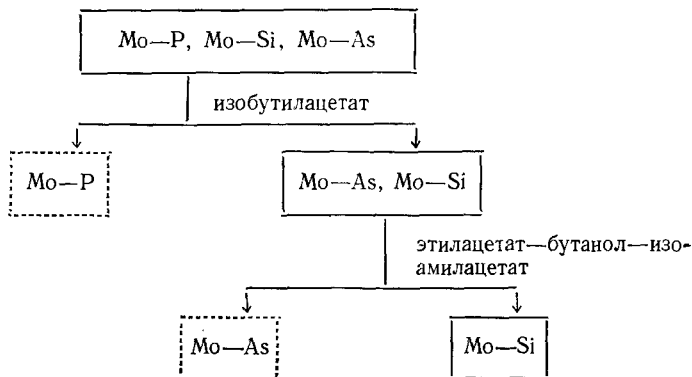
Схема 2



\* Сплошными линиями обозначены водные фазы, пунктирными — органические.

Для разделения фосфора, мышьяка и кремния варьированием экстрагентов предложена также следующая схема 3<sup>191</sup>:

Схема 3



Действие высокомолекулярных аминов менее избирательно, однако можно выделить молибденокремневый комплекс из 2 М сернокислого раствора и молибденофосфорный комплекс из 2 М хлорнокислого раствора триэтиламином в хлороформе в присутствии мышьяка и германия<sup>74</sup>.

Для выделения кремния из смеси его с фосфором и мышьяком предложена экстракция молибденового комплекса метилизобутилкетонем в присутствии цитрат-ионов, разрушающих комплексы фосфора и мышьяка<sup>191</sup>, для отделения кремния от мышьяка — экстракция молибденосиликата изооктанолом<sup>192</sup>. Для выделения фосфора из той же смеси предложена экстракция соединения молибденофосфата с кристаллическим фиолетовым алкилацетатами при pH 0,2—0,5. Экстракции не мешает присутствие кремния в неограниченном количестве, а мышьяка — в 10-кратном избытке<sup>8</sup>.

Для отделения фосфора от кремния и германия предложена экстракция вольфрамового гетерополикомплекса бутилацетатом или смесью его с диэтиловым эфиром из 0,5—1 М раствора серной кислоты<sup>68</sup>.

В<sup>124</sup> предложено из смеси кремния, фосфора и мышьяка выделять соответствующие молибденовые гетерополикомплексы экстракцией изобутанолом в условиях различной кислотности<sup>124</sup>. Методы разделения пар элементов (фосфора и кремния, фосфора и мышьяка, фосфора и германия) основаны на легкости экстракции гетерополисоединений фосфора<sup>62, 63, 105, 142, 193</sup>. Некоторые методы разделения элементов основаны на сочетании экстракции и избирательного разрушения гетерополикомплексов в минеральных кислотах<sup>35</sup>.

## 2. Экстракционные методы определения элементов

Наибольшее распространение получили экстракционно-фотометрические методы определения элементов. Это вполне объяснимо, если учесть высокий молярный коэффициент поглощения гетерополисоединений, особенно восстановленных форм (в видимой области) и смешанных комплексов. Экстракция значительно расширяет возможности фотометрического метода по ряду причин: во-первых, происходит концентрирование элемента, во-вторых, стабилизируются неустойчивые изомеры гетерополикомплексов, в-третьих, избавление от избытка молибдат- или вольфрамат-ионов дает возможность проводить измерение в ближней УФ-области, где

поглощение комплексов максимально, и, наконец, экстракция предоставила широкие возможности для косвенных методов фотометрического определения элементов по лиганду.

Экстракция молибденокремневой кислоты пентанолом используется для определения до 0,02% кремния в меди и латуни<sup>150</sup>, этилацетатом — для определения кремния в морской воде<sup>157</sup>. При экстракции восстановленных форм используют бутанол для определения до  $5 \cdot 10^{-4}$ % кремния в титане<sup>101</sup>, изопентанол — для определения кремния в ряде солей, в сплавах и сталях<sup>113, 120</sup>, следов кремния в сурьме, таллии, галлии, индии<sup>133, 134</sup>, смесь хлороформа с карбонатом 1,2-пропандиола — для определения до 0,2 мг/мл кремния в растворах<sup>45</sup>. Ряд методик определения кремния основан на экстракции желтых форм гетерополикислот с последующим восстановлением в органической фазе. Предложены экстракция молибденокремневой кислоты пентанолом с восстановлением хлоридом олова(II) для определения кремния в алюминии высокой чистоты<sup>149</sup>, экстракция бутанолом с восстановлением смесью сульфата железа(II) и аскорбиновой кислотой для определения до  $2 \cdot 10^{-3}$ % примеси кремния в ниобии и тантале<sup>137, 138</sup>, метилизобутилкетон с восстановлением хлоридом олова(II) — для определения до  $2 \cdot 10^{-3}$ % кремния в ванадии<sup>140</sup> и в растворах фтороводорода в присутствии тантала<sup>155</sup>, изопентанолом с восстановлением хлоридом олова (II) — для определения следов кремния в меди и медных сплавах<sup>144</sup>.

Большое распространение как экстракционные реагенты приобретают высокомолекулярные амины. Рекомендованы условия экстракции желтой молибденокремневой кислоты раствором нитрата триизооктиламина в дихлорэтане для определения до  $10^{-4}$ % кремния в растворах<sup>109</sup>, раствором триоктиламина в толуоле — для определения до  $10^{-3}$ % кремния в пятиокиси ванадия<sup>35</sup>, растворами ди- и триоктиламинов в хлороформе — для определения кремния в сталях<sup>74</sup>, раствором диэтилгексиламина в дихлорэтане — для определения до 1 мг/мл кремния в растворах<sup>183</sup>. Предложена также экстракция восстановленных форм молибденокремневой кислоты аминами: раствором диоктиламина в пентаноле — для определения до 0,01 мг/мл кремния в растворах<sup>26</sup>, раствором триоктиламина в толуоле — для определения кремния в растениях и удобрениях<sup>33</sup>, полиэтиоксилатамином в бутаноле — для определения до  $10^{-7}$ % кремния в чистых водах<sup>194</sup>.

Для экстракционно-фотометрического определения до  $5 \cdot 10^{-5}$ % мышьяка в олове, сурьме, алюминии, таллии, индии<sup>133, 134, 136</sup> используют экстракцию изопентанолом молибденомышьяковой кислоты, восстановленной сульфатом гидразина. Предложен метод с восстановлением комплекса хлоридом олова(II) после экстракции его смесью диэтилового эфира и бутанола, имеющий предел обнаружения  $10^{-4}$ % мышьяка<sup>148</sup>, а также метод экстракции невосстановленного комплекса ди- и триоктиламиноом (предел обнаружения  $10^{-4}$ %) и рядом других аминов для определения до 0,04 мг/мл<sup>152, 184</sup>. Можно определять мышьяк и фосфор в вольфрамо-рениевых сплавах<sup>156</sup>.

Рекомендуется проводить экстракцию молибденофосфорной кислоты бутилацетатом для определения до  $4 \cdot 10^{-6}$ % фосфора в железе<sup>177</sup> и 0,35 мг/мл в растворах<sup>195</sup>, изобутанолом в смеси с бензолом и этанолом — для определения фосфора в растворах, содержащих продукты депротонизации аденозинтрифосфата<sup>196</sup>, ди- и триоктиламиноом — для определения фосфора в сталях<sup>74</sup>. Однако большинство экстракционно-фотометрических методов определения фосфора использует экстракцию смешанной молибденованадофосфорной кислоты, а также восстановление комплекса в водной фазе до экстракции или в органической фазе после

экстракции. Экстракция смешанного гетерополикомплекса метилизобутилкетонем предлагается для определения фосфора в сталях и сплавах<sup>105, 144</sup>, в феррониобии, ферротитане и ниобиевой руде<sup>121</sup>, в феррованадии, в ферросплавах<sup>120</sup>, экстракция бутанолом — для анализа тетрахлорида кремния (предел обнаружения  $5 \cdot 10^{-7}\%$  фосфора)<sup>133</sup>, пентанолом — для анализа растворов с содержанием до  $1,5 \text{ мкг/мл}$  фосфора<sup>50</sup>, триоктиламинол в толуоле — для определения до  $10^{-3}\%$  фосфора в пятиокиси ванадия<sup>35</sup>.

Восстановленные формы молибденофосфорной кислоты экстрагируются диоктиламином в смеси пентанола и хлороформа при анализе растворов с пределом обнаружения  $0,01 \text{ мкг/мл}$  фосфора<sup>26</sup>, изопентанолом — при определении до  $10^{-6}\%$  фосфора в олове<sup>133</sup> и до  $5 \cdot 10^{-7}\%$  фосфора в метилтрихлорсилане<sup>139</sup>, метилизобутилкетонем — для анализа чистого железа бутанолом, изобутанолом — для анализа растворов с содержанием до  $0,05 \text{ мкг/мл}$  фосфора<sup>175, 176</sup>. Во многих методиках предлагается экстракция желтого молибденофосфорного комплекса с последующим восстановлением в органической фазе, чаще всего хлоридом олова (II). Для экстракции обычно используют алкилацетаты; бутилацетат при определении следов фосфора в солях, металлах и сплавах<sup>145</sup>; изобутилацетат<sup>63</sup>, этилацетат<sup>62, 180</sup>, изоамилацетат<sup>178</sup> в железе и сталях<sup>147</sup>. Некоторые авторы рекомендуют диэтиловый эфир<sup>133</sup>, спирты и смеси их с хлороформом<sup>141, 143, 146, 177</sup>. Предложен также метод с восстановлением молибденофосфорного комплекса аскорбиновой кислотой в реэкстракте после экстракции бутанолом для анализа легированной стали<sup>151</sup>.

Ряд методов определения фосфора в растворах основан на экстракции ионного ассоциата молибденофосфата с красителями различных классов<sup>12, 17, 48, 23, 59</sup>.

В последнее время помимо традиционных экстракционно-фотометрических методов начинают развиваться методы, основанные на реакциях гетерополисоединений в органических фазах. Предложены титриметрические методы определения фосфора и кремния, основанные на нейтрализации гетерополикислот сильными основаниями в органической фазе с визуальной<sup>20, 21, 197</sup> и кондуктометрической индикацией конечной точки титрования<sup>198</sup>. Для определения фосфора в природных водах используется фотометрия пламени экстрактов молибденофосфата натрия<sup>166</sup> (предел обнаружения  $10^{-3} \text{ мкг/мл}$  фосфора). Предложен нейтронно-активационный метод определения фосфора в сталях, включающий экстракцию молибденофосфорной кислоты бутанолом и измерение количества  $^{32}\text{P}$  ( $T_{1/2} = 14,3$  суток) в реэкстрактах<sup>145</sup>.

Для определения кремния, фосфора и германия в сталях, бронзах, растворах предлагается ряд методик, основанных на полярографическом восстановлении гетерополикомплексов в органической фазе<sup>53, 69–71, 73, 91, 92, 95, 96, 122–124, 179</sup>. Предложен метод определения малых количеств элементов по хемилюминесценции соединений гетерополикислот с люминолом после экстракции смесями растворителей<sup>199, 200</sup>.

Экстракция используется также при определении элементов, не являющихся типичными комплексообразователями гетерополисоединений. Так, рекомендуется экстракционно-фотометрический метод определения до  $0,04 \text{ мкг/мл}$  ниобия<sup>104</sup>, сурьмы<sup>173</sup>. Разработаны методики извлечения цезия нитробензолом в присутствии молибденофосфорной кислоты<sup>162–165</sup>. Экстракция применима и для определения элементов, служащих лигандами в гетерополикомплексах. Имеются методики фотометрического определения до  $25 \text{ мкг/мл}$  ванадия с экстракцией вольфрамванадофосфорной кислоты метилизобутилкетонем<sup>172</sup> и изобутанолом<sup>201</sup>; полярографического определения молибдена с использованием экстракции мо-

либденованадофосфорной кислоты изопентанолом<sup>93</sup>; экстракционно-фотометрического определения ванадия в алюминии с пределом обнаружения  $4 \cdot 10^{-4}\%$ <sup>171</sup> и вольфрама с экстракцией вольфрамофосфата<sup>202</sup>.

В последнее десятилетие для определения элементов получили развитие косвенные методы с использованием реакции образования и экстракции гетерополикислот. В основе их лежит экстракция гетерополикомплеса в условиях минимальной экстракции молибдат-ионов, разрушение гетерополикомплеса и определение молибдена (VI). Выгодное стехиометрическое соотношение центрального атома и лиганда делает такой прием весьма перспективным для снижения предела обнаружения (фактор умножения в большинстве случаев равен 12) и расширяет круг реагентов и методов.

Большое число косвенных методов использует фотометрический вариант, основанный на образовании окрашенных комплексов молибдена (VI). Применение хорошо известной реакции образования комплекса молибдена (V) с роданид-ионом позволило разработать методики определения фосфора в растворах (эффективный молярный коэффициент поглощения  $1,56 \cdot 10^5$ <sup>65</sup>), определения до  $10^{-6}\%$  фосфора в иоде и в олове высокой чистоты<sup>133</sup>. Ряд методик, в том числе определение до  $10^{-7}\%$  фосфора в соляной и азотной кислотах, основан на кинетическом определении молибдена (VI)<sup>117-119</sup>. Особенно эффективно использование для определения молибдена (VI) органических реагентов. Предложены косвенные фотометрические методы с применением фенилфлуорона<sup>129</sup>, азосоединений<sup>27</sup>, 2-амино-4-хлорбензтиола<sup>54</sup>, бензилина и галловой кислоты в присутствии перекиси водорода<sup>203</sup>. Рекомендуются условия для определения микроколичеств фосфора и мышьяка в рении с использованием цинкдитиола (эффективный молярный коэффициент поглощения  $1,7 \cdot 10^5$  для фосфора и  $2 \cdot 10^5$  для мышьяка) и сульфонитрофенол М ( $\epsilon_{\text{эфф}} = 4,6 \cdot 10^5$  для фосфора и  $4,5 \cdot 10^5$  для мышьяка)<sup>142</sup>.

Для определения кремния в силицидах предложен титриметрический косвенный вариант с комплексонометрическим титрованием молибдена (VI) после экстракции молибденокремневой кислоты изопентанолом с последующим ее разрушением<sup>204</sup>; для анализа силикатов с содержанием до 68%  $\text{SiO}_2$  рекомендуется титрование перманганатом Mo(III) после восстановления Mo(VI) в редуторе<sup>205</sup>. В ряде методик используется интенсивное поглощение молибдена (VI) в УФ-области спектра: для определения 0,1 мкг/мл кремния и фосфора<sup>51</sup>; 0,3 мкг/мл германия<sup>48</sup>; 0,48 мкг/мл ванадия<sup>47</sup>.

Особое внимание заслуживают методы, использующие атомно-абсорбционную спектроскопию. Обычно атомно-абсорбционная спектроскопия применяется для прямого определения металлов. Для определения неметаллов метод неудобен, так как резонансные линии неметаллов лежат в далекой УФ-области спектра. В этом случае целесообразно использовать косвенные методы в совокупности с экстракционным отделением от избытка того элемента, по которому ведут измерения. Например, молибден имеет резонансную линию 313,3 нм; по интенсивности этой линии судят о содержании фосфора, ванадия и других неметаллов. Косвенный метод используется и для определения ряда металлов, образующих смешанные гетерополикомплесы, экстрагирующиеся в определенных условиях.

Впервые метод применен для определения до 0,015 мкг/мл фосфора в растворах<sup>125, 126</sup>. Позже для определения неметаллов и металлов был предложен целый ряд методик, которые включали условия образования, экстракции подходящим экстрагентом, разрушения гетерополикомплеса и устранения соэкстрагированного молибдена (VI). Предложены методы определения кремния, фосфора, мышьяка и германия<sup>6</sup>; до 0,01 мкг/мл

фосфора и кремния и 0,025 мкг/мл мышьяка<sup>191</sup>; до 0,08 мкг/мл кремния и фосфора<sup>55</sup>, кремния в органических соединениях<sup>206, 207</sup>; до 0,005 мкг/мл кремния (с включением операции осаждения молибдата свинца)<sup>46</sup>, до 0,07 мкг/мл мышьяка<sup>52</sup>; до 0,01 мкг/мл мышьяка<sup>191</sup>; способы определения малых количеств фосфора<sup>208</sup>, мышьяка<sup>209</sup>, германия<sup>210</sup> в водах; до 0,05 мкг/мл германия<sup>48</sup>, мышьяка в сульфидах<sup>211</sup>; до 0,5 мкг/мл ванадия в растворах<sup>49</sup> и в алюминиевых сплавах<sup>60</sup>. Киркбрайт и сотр. предложили ряд методик определения металлов, включающих измерение атомной абсорбции молибдена: ниобия<sup>56</sup>, церия<sup>61</sup>, тория<sup>57</sup>, титана<sup>58</sup>. В некоторых методиках рекомендуется введение экстрактов непосредственно в пламя, минуя операции экстракции и разрушения комплексов<sup>196</sup>.

Почти во всех работах, в которых даются конкретные рекомендации для проведения экстракции гетерополисоединений, приводятся данные по влиянию на полноту экстракции различных ионов, присутствующих в растворе в момент образования комплекса и его извлечения в органическую фазу; железа (II), железа (III), алюминия (III), хрома (III), олова (IV), вольфрама и других (всего ~40 ионов). Однако в рамках настоящего обзора мы не имеем возможности остановиться подробно на результатах этих исследований и отсылаем читателей к статьям по каждому конкретному случаю определения.

\* \* \*

Как видно из приведенного обзора, за последние годы в области экстракции гетерополисоединений достигнуты определенные успехи в теоретическом и практическом направлениях: накоплен экспериментальный материал, дающий возможность обсуждать механизм экстракции; значительно снижен предел обнаружения элементов экстракционными методами; расширен круг объектов и элементов, экстрагируемых в виде гетерополисоединений. Однако следует отметить, что до сих пор неясен механизм переноса гетерополисоединения из водной в органическую фазу (т. е. не исследована кинетика процесса), нет единого взгляда на механизм образования экстрагирующегося соединения. Неясен механизм восстановления комплексов в органической фазе, не исследован механизм влияния посторонних солей на реакцию экстракции. Нет достаточно четких практических рекомендаций по разделению элементов с близкими свойствами при их малых абсолютных концентрациях, а также по определению малого количества какого-либо элемента в присутствии больших количеств других элементов, близких ему по свойствам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Алимарин, Ф. П. Судakov, В. И. Клитина, Успехи химии, 34, 1368 (1965).
2. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Там же, 43, 1137 (1974).
3. H. T. Evans, Perspect. Struct. Chem., 4, 3 (1971).
4. T. J. R. Weakly, Struct. Bonding, 18, 177 (1974).
5. M. Jean, Anal. Chim. Acta, 42, 543 (1968).
6. S. J. Simon, D. F. Boltz, Anal. Chem., 47, 1758 (1975).
7. В. И. Клитина, Ф. П. Судakov, И. П. Алимарин, Ж. аналит. химии, 20, 1145 (1965).
8. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Там же, 26, 854 (1971).
9. Е. М. Ивашкович, Укр. хим. ж., 38, 185 (1972).
10. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкаравский, Ж. неорган. химии, 20, 1352 (1975).
11. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкаравский, Ж. аналит. химии, 29, 716 (1974).
12. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкаравский, Заводск. лабор., 37, 1430 (1971).
13. Ю. Ф. Шкаравский, Укр. хим. ж., 30, 670 (1964).
14. Ю. Ф. Шкаравский, Там же, 31, 94 (1965).
15. Ю. Ф. Шкаравский, Ж. неорган. химии, 11, 120 (1966).
16. А. К. Бабко, З. И. Чалая, В. Ф. Микитченко, Заводск. лабор., 32, 270 (1966).
17. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, В. И. Кулик, Ж. аналит. химии, 21, 196 (1966).
18. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Укр. хим. ж., 33, 951 (1967).

19. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Там же, 33, 397 (1967).
20. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкаравский, О. А. Дрогомирецкая, Ж. аналит. химии, 28, 1801 (1973).
21. Ю. Ф. Шкаравский, Л. Я. Кулик, В. Б. Черногоренко, Заводск. лабор., 42, 141 (1976).
22. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкаравский, Укр. хим. ж., 42, 1183 (1976).
23. Е. М. Ивашкович, Канд. дисс., КГУ, Киев, 1968.
24. В. И. Клитина, Ф. П. Судаков, И. П. Алимарин, Ж. аналит. химии, 21, 338 (1966).
25. Ф. П. Судаков, В. И. Клитина, Т. Я. Даньшова, Там же, 21, 1333 (1966).
26. Ф. П. Судаков, В. И. Клитина, Н. Т. Маслова, Вестн. МГУ, сер. хим., 1966, 98.
27. Н. В. Арсланова, А. С. Мясоедова, Ф. П. Судаков, Ж. аналит. химии, 26, 947 (1971).
28. Ф. П. Судаков, Л. А. Обухова, Т. И. Ценская, Там же, 25, 765 (1970).
29. З. Ф. Шахова, Е. Н. Дорохова, Н. К. Чуян, Там же, 21, 707 (1966).
30. З. Ф. Шахова, Е. Н. Дорохова, Е. И. Миронцева, Ж. неорган. химии, 13, 2743 (1968).
31. З. Ф. Шахова, Е. Н. Дорохова, Там же, 10, 2060 (1965).
32. Е. Н. Дорохова, Е. Д. Шигина, Вестн. МГУ, сер. хим., 13, 681 (1972).
33. Е. Н. Дорохова, Л. Б. Жукова, А. П. Терещенко, В. В. Краснощеков, Там же, 1973, 604.
34. Т. И. Коровина, Е. Н. Дорохова, Ж. неорган. химии, 19, 590 (1974).
35. Е. Н. Дорохова, Т. И. Тихомирова, О. Т. Черкасова, Г. В. Прохорова, Ж. аналит. химии, 29, 2014 (1974).
36. Т. И. Тихомирова, Б. Г. Тихомиров, Е. Н. Дорохова, Ж. неорган. химии, 21, 1885 (1976).
37. Т. И. Тихомирова, П. Г. Казьмин, Е. Н. Дорохова, Там же, 21, 1417 (1976).
38. Е. Н. Дорохова, Т. И. Тихомирова, И. А. Мокрунова, Вестн. МГУ, сер. хим., 17, 7 (1976).
39. Т. И. Тихомирова, Л. П. Казанский, Е. Н. Дорохова, Ж. аналит. химии, 31, 610 (1976).
40. Т. И. Тихомирова, Канд. дисс., МГУ, М., 1976.
41. Т. И. Тихомирова, П. Г. Казьмин, Б. Г. Тихомирова, Е. Н. Дорохова, Ж. неорган. химии, 22, 408 (1977).
42. Е. Н. Дорохова, Т. И. Тихомирова, О. К. Чканикова, Там же, 23, 1899 (1977).
43. З. Ф. Шахова, Е. Н. Семеновская, А. А. Меркулова, Там же, 13, 1890 (1968).
44. И. П. Алимарин, С. А. Моросанова, Л. В. Тумурова, Н. Я. Колли, Ж. аналит. химии, 28, 1115 (1973).
45. L. A. Trudell, D. F. Boltz, Anal. Chim. Acta, 52, 343 (1970).
46. L. A. Trudell, D. F. Boltz, Mikrochim. Acta, 1970, 1220.
47. R. Jakubiec, D. F. Boltz, Anal. Chem., 40, 446 (1968).
48. R. Jakubiec, D. F. Boltz, Там же, 41, 78 (1969).
49. R. Jakubiec, D. F. Boltz, Anal. Letters, 1, 347 (1968).
50. R. Jakubiec, D. F. Boltz, Mikrochim. Acta, 1969, 181.
51. T. K. Hurford, D. F. Boltz, Anal. Chem., 40, 379 (1968).
52. R. S. Danchik, D. F. Boltz, Anal. Letters, 1, 901 (1968).
53. Ali Bazzi, D. F. Boltz, Там же, 9, 1111 (1976).
54. V. Djurkin, G. F. Kirkbright, T. S. West, Analyst, 91, 89 (1966).
55. G. F. Kirkbright, A. M. Smith, T. S. West, Там же, 92, 411 (1967).
56. G. F. Kirkbright, A. M. Smith, T. S. West, Там же, 93, 292 (1968).
57. G. F. Kirkbright, A. P. Rao, T. S. West, Spectrosc. Letters, 2, 69 (1969).
58. G. F. Kirkbright, A. M. Smith, T. S. West, R. Wood, Analyst, 94, 754 (1969).
59. G. F. Kirkbright, R. Narayanaswamy, T. S. West, Anal. Chem., 43, 1334 (1971).
60. H. N. Johnson, G. F. Kirkbright, T. S. West, Analyst, 97, 696 (1972).
61. H. N. Johnson, G. F. Kirkbright, R. J. Whitehouse, Anal. Chem., 45, 1603 (1973).
62. J. Paul, Mikrochim. Acta, 1965, 830.
63. J. Paul, Anal. Chim. Acta, 35, 200 (1966).
64. F. A. Sorrentino, J. Paul, Microchem. J., 15, 446 (1970).
65. F. Umland, G. Wünsch, Z. anal. Chem., 213, 186 (1965).
66. F. Umland, G. Wünsch, Там же, 225, 362 (1967).
67. G. Wünsch, F. Umland, Там же, 247, 287 (1969).
68. G. Wünsch, F. Umland, Там же, 250, 248 (1970).
69. F. Potkamp, F. Umland, Там же, 255, 367 (1971).
70. F. Potkamp, F. Umland, Там же, 260, 185 (1972).
71. F. Potkamp, F. Umland, H. Reimann, Там же, 261, 102 (1972).
72. F. Umland, F. Potkamp, F. Alt, Z. anorg. allgem. Chem., 395, 320 (1973).
73. M.-L. Ploger, F. Potkamp, F. Umland, Там же, 407, 211 (1974).
74. F. Alt, F. Umland, Z. anal. Chem., 274, 103 (1975).
75. F. Alt, F. Umland, Там же, 274, 367 (1975).
76. V. I. Lakshmanan, B. C. Haldar, J. Indian Chem. Soc., 46, 512 (1969).
77. V. I. Lakshmanan, B. C. Haldar, Там же, 47, 231 (1970).



78. V. I. Lakshmanan, B. C. Haldar, Там же, 47, 72 (1970).
79. V. I. Lakshmanan, B. C. Haldar, Proc. Nucl. Radiat. Chem. Symp., Poona, 1967, p. 398; РЖХим., 1969, 11В78.
80. Л. И. Лебедева, Кам Кыонг, Ж. неорган. химии, 12, 3401 (1967).
81. Л. И. Лебедева, Ф. А. Мурадова, В. К. Потрохов, Там же, 16, 2743 (1971).
82. Л. И. Лебедева, Ф. А. Мурадова, Г. Н. Прокофьева, Там же, 16, 2025 (1971).
83. Л. И. Лебедева, Е. В. Ванчикова, Там же, 19, 3285 (1974).
84. Л. И. Лебедева, Е. В. Ванчикова, Ж. общей химии, 46, 201 (1976).
85. Л. И. Лебедева, Е. В. Ванчикова, Изв. вузов, сер. хим. и хим. технология, 19, 476 (1976).
86. М. Н. Птушкина, Л. И. Лебедева, Ж. неорган. химии, 13, 3063 (1968).
87. Е. В. Ванчикова, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1975.
88. Л. И. Лебедева, М. Н. Птушкина, в сб. Применение органических реагентов в аналитической химии, Изд. ЛГУ, Л., 1969, стр. 138.
89. Л. И. Лебедева, М. Н. Птушкина, Заводск. лабор., 34, 674 (1968).
90. Н. А. Полотебнова, И. К. Лативеский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 116 (1973).
91. Н. А. Полотебнова, А. А. Козленко, Заводск. лабор., 36, 1441 (1970).
92. Н. А. Полотебнова, С. В. Крачун, Ж. аналит. химии, 26, 1800 (1971).
93. Л. А. Фуртунэ, Нгуен Ван Чеу, Н. А. Полотебнова, Там же, 29, 1118 (1974).
94. Н. А. Полотебнова, Л. М. Данилина, Ж. неорган. химии, 16, 2210 (1971).
95. А. А. Козленко, Н. А. Полотебнова, Ж. аналит. химии, 31, 2357 (1976).
96. А. А. Козленко, Н. А. Полотебнова, в сб. Повышение чувствительности полярографических методов, Изд. КГУ, Кишинев, 1976, стр. 56.
97. Нгуен Ван Чеу, Канд. дисс., КГУ, Кишинев, 1974.
98. Я. Л. Неймарк, Н. А. Полотебнова, Изв. вузов, сер. хим. и хим. технология, 13, 28 (1970).
99. Л. А. Фуртунэ, Н. А. Полотебнова, А. А. Козленко, Ж. неорган. химии, 18, 2185 (1973).
100. Л. В. Деркач, Канд. дисс., КГУ, Кишинев, 1968.
101. В. Ф. Барковский, Т. Л. Радовская, Заводск. лабор., 35, 160 (1969).
102. Т. Л. Радовская, В. Ф. Барковский, Там же, 34, 411 (1968).
103. В. Ф. Барковский, Т. В. Великанова, Ж. неорган. химии, 15, 1618 (1970).
104. М. И. Забоева, В. И. Саврулина, Изв. вузов, сер. хим. и хим. технология, 11, 524 (1968).
105. R. B. Heslop, E. F. Pearson, Anal. Chim. Acta, 39, 209 (1967).
106. R. B. Heslop, C. Ramsey, Там же, 47, 305 (1969).
107. K. Murata, T. Kiba, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1667 (1970).
108. M. Jean, Anal. Chim. Acta, 42, 545 (1968).
109. R. Kollar, V. Plichon, J. Saulnier, Там же, 50, 457 (1970).
110. R. Kollar, V. Plichon, J. Saulnier, Bull. Soc. chim. France, 1969, 2193.
111. R. Kollar, These Doct. ingr. Fac. sci., Univ. Paris, 1969; РЖХим., 1970, 3В153.
112. R. Kollar, V. Plichon, J. Saulnier, J. Electroanal. Chem., 27, 233 (1970).
113. P. Pakalns, W. W. Flynn, Anal. Chim. Acta, 38, 403 (1967).
114. P. Pakalns, Там же, 40, 328 (1968).
115. P. Pakalns, Там же, 40, 1 (1968).
116. P. Pakalns, Там же, 50, 103 (1970).
117. И. Г. Шафран, М. В. Павлова, Т. Я. Шарипова, в сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 13, М., 1966, стр. 136.
118. И. Г. Шафран, М. В. Павлова, Т. Я. Шарипова, Тр. Всес. НИИ хим. реактивов, 28, 68 (1966).
119. И. Г. Шафран, М. В. Павлова, О. Н. Хрупкина, Тр. Всес. НИИ хим. реактивов, 35, 180 (1973).
120. T. Shimanuki, Japan Analyst, 16, 1136, 1141 (1967); С. А., 68, 56299, 56300 (1968).
121. T. Shimanuki, Там же, 17, 928 (1968); С. А., 69, 113217 (1968).
122. H. Asaoka, Там же, 16, 427 (1967); С. А., 67, 113442 (1967).
123. H. Asaoka, Там же, 17, 736, 829 (1968); С. А., 69, 113320 (1968); 69, 64313 (1968).
124. H. Asaoka, Hitotsubashi J. Arts and Sci., 9, 35 (1968); С. А., 70, 63966 (1969).
125. W. S. Zaugg, R. J. Knox, Anal. Chem., 38, 1759 (1966).
126. W. S. Zaugg, At. Absorpt. Newsletters, 6, 63 (1967); С. А., 67, 67460 (1967).
127. R. Chalmers, A. Sinclair, Anal. Chim. Acta, 33, 384 (1965).
128. R. Chalmers, S. Sinclair, Там же, 34, 412 (1966).
129. A. Halasz, E. Pungor, Talanta, 18, 691, 569, 577 (1971).
130. T. Fujinaga, M. Koyama, T. Hori, Там же, 18, 960 (1971).
131. J. Guignard, G. Hasebrouk, J. chim. phys. et phys. chim. biol., 63, 1351 (1966).
132. H. Flaschka, J. J. Tice, Talanta, 20, 423 (1973).
133. Сб. Методы анализа веществ высокой чистоты, «Наука», М., 1965, стр. 56, 138, 180, 181, 210, 234, 238, 288, 349, 355.
134. Сб. Получение и анализ веществ особой чистоты, «Наука», М., 1966, стр. 268.

135. В. Б. Соколович, Ю. Л. Лельчук, Изв. Томского политехн. ин-та, 148, 162 (1967).
136. Г. В. Флянтикова, Заводск. лабор., 32, 529 (1966).
137. В. И. Курбатова, Н. В. Сташкова, Л. Н. Макагонова, в сб. Определение микропримесей, МДНТП, М., 1965, стр. 86.
138. В. И. Курбатова, Л. Я. Калашикова, Тр. Всес. НИИ станд. образцов, 4, 174 (1968).
139. Л. М. Буянова, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1967, № 2, 176.
140. N. Yamamoto, S. Soejima, Japan Analyst, 19, 236 (1970); РЖХим., 1970, 21Г134.
141. Ф. В. Черняховская, Л. А. Федоров, Заводск. лабор., 39, 930 (1973).
142. Т. М. Малыгина, С. Б. Саввин, В. А. Орлова, В. А. Минеева, Т. И. Кириллова, Ж. аналит. химии, 29, 925 (1974).
143. H. M. Theakston, W. R. Bandy, Anal. Chem., 38, 1764 (1966).
144. H. Schwarz, Mikrochim. Acta, 1969, 677.
145. R. A. Nadkarni, B. C. Haldar, Analyt. Chim. Acta, 42, 279 (1968).
146. O. Kamtori, I. Taguchi, T. Kayata, J. Japan Inst. Metals, 30, 78 (1966); РЖХим., 1967, 8Г145.
147. T. Kayata, K. Honojo, Japan Analyst, 15, 816 (1966); РЖХим., 1967, 10Г, 115.
148. J. Jankovsky, Hutn. listy, 22, 631 (1967); С. А., 68, 8972 (1968).
149. A. Golkowska, Chem. analit. (PRL), 10, 749 (1965).
150. E. M. Donaldson, W. R. Inman, Techn. Bull. Mines Br. Can.; ТВ 77, 17 (1965); С. А., 70, 6385 (1969).
151. G. A. Bauer, Anal. Chem., 37, 154 (1965).
152. Р. А. Каранов, А. Н. Каролев, Ж. аналит. химии, 20, 639 (1965).
153. K. Mukai, Talanta, 19, 489 (1972).
154. А. М. Кричевская, В. Т. Соломатин, Ю. А. Голубятникова, Заводск. лабор., 43, 1315 (1977).
155. B. Nagorski, Chem. analit. (PRL), 20, 903 (1975).
156. Е. И. Шелихина, М. А. Чернышова, В. П. Антонович, Заводск. лабор., 42, 1057 (1976).
157. D. R. Schink, Anal. Chem., 37, 764 (1965).
158. M. Stoerpler, W. Wede, Z. anal. Chem., 220, 333 (1966).
159. Л. П. Цыганок, Л. В. Сорокина, В. Л. Сподина, Ж. неорган. химии, 22, 1635 (1977).
160. V. Yatirajam, J. Ram, Talanta, 20, 885 (1974).
161. Б. Е. Резник, Л. П. Цыганок, Ж. неорган. химии, 13, 1051 (1968).
162. J. Rais, S. Podesva, M. Kyrs, Radioisotopy, 7, 171 (1966).
163. J. Rais, S. Podesva, M. Kyrs, Anal. Chim. Acta, 36, 90 (1966).
164. M. Kyrs, S. Podesva, Пат. ЧССР, 124725 (1967); РЖХим., 1969, 16Г16.
165. А. С. Симонов, М. К. Никитин, Г. С. Катыхин, Тр. Архангельского лесотехн. ин-та, 32, 111 (1972).
166. Л. И. Плещак, Ю. Д. Аверин, Э. В. Федорова, Ж. аналит. химии, 28, 2378 (1973).
167. Л. Г. Анохина, Н. А. Агринская, В. И. Петрашень, Ж. неорган. химии, 15, 155 (1970).
168. A. S. Vieux, N. Rutagengwa, L. Basosila, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 645 (1977).
169. С. Копач, Ж. неорган. химии, 22, 3106 (1977).
170. Y. Kakita, H. Goto, Talanta, 14, 543 (1967).
171. D. G. Biechler, D. E. Jordan, Пат. США, 3345126 (1967); РЖХим., 1968, 22Г89.
172. J. L. Roberts, Talanta, 18, 1070 (1971).
173. J. Going, J. Thompson, Microchem. J., 21, 98 (1977).
174. S. Maekawa, Japan Analyst, 17, 597 (1968); РЖХим., 1968, 20Г105.
175. В. Г. Горюшина, Н. В. Есенина, К. А. Снесарев, Ж. аналит. химии, 25, 1610 (1970).
176. F. Lucena-Gonde, P. S. Vicente, D. V. Polo, Acta Salmant, Ser. cien., 1965, 9; РЖХим., 1966, 24Г122.
177. H. Heegn, M. Oehme, Freiberg Forschungsh. A, 77 (1971).
178. W. J. Kirsten, Microchem. J., 12, 307 (1967).
179. A. Suzanne, O. Vittori, M. Porthault, Anal. Chim. Acta, 75, 486 (1975).
180. S. Jintakanon, G. L. Kerven, D. G. Echwards, C. J. Ashen, Analyst, 100, 408 (1975).
181. A. G. Fogg, K. S. Yoo, Anal. Letters, 9, 1035 (1976).
182. Н. А. Иванов, Ж. аналит. химии, 32, 1688 (1977).
183. Н. А. Иванов, Н. Г. Тодорова, Докл. Болг. АН, 30, 261 (1977).
184. Н. А. Иванов, Н. Г. Тодорова, Anal. Chim. Acta, 91, 389 (1977).
185. Н. А. Иванов, Н. Г. Тодорова, Д. Б. Бойкова, Докл. Болг. АН, 30, 265 (1977).
186. А. И. Гасанов, В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, Докл. АН СССР, 218, 379 (1974).
187. P. Souchay, R. Massart, Compt. rend., 253, 1699 (1961).
188. R. Massart, Ann. Chim., 4, 285, 365 (1969).
189. Э. Д. Евстигнеева, К. Я. Шапиро, В. В. Кулакова, Научн. тр. Всес. НИИ тугоплавк. мет. и твердых сплавов, 1976, 225.
190. M. N. Sastri, S. V. J. Swamy, Indian J. Chem., 10, 56 (1972).
191. T. V. Ramakrishna, J. W. Robinson, P. W. West, Anal. Chim. Acta, 45, 43 (1969).

192. S. Singh, J. Radioanal. Chem., 33, 237 (1976).
193. W. Fresenius, W. Schneider, Z. anal. Chem., 214, 341 (1965).
194. A. Sturla, Acqua industr. inquinam., 10, 14 (1968); РЖХим., 1969, 12Г181.
195. T. Kumamari, J. Orani, J. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 429 (1967).
196. S. M. Mozersky, J. Pettinati, S. Kolman, Analyt. Chem., 40, 788 (1968).
197. Л. И. Плескач, Г. Д. Чиркова, Заводск. лабор., 40, 382 (1974).
198. Л. В. Мышляева, И. В. Седова, Там же, 34, 263 (1968).
199. Н. М. Луковская, В. А. Билоченко, Ж. аналит. химии, 32, 2177 (1977).
200. Н. М. Луковская, В. А. Билоченко, Укр. хим. ж., 42, 1183 (1976).
201. Э. А. Аликеева, И. М. Козловская, Тр. Ленингр. НИИ основн. хим. пром-сти, 264 (1971).
202. V. Yatirajam, S. Dhamija, Talanta, 24, 52 (1977).
203. W. J. Awad, S. S. M. Hassan, Mikrochim. Acta, 2, 111 (1976).
204. М. Г. Васильева, М. Т. Бешикдашьян, Ж. аналит. химии, 25, 1592 (1970).
205. O. A. Ohlweiler, J. O. Meditsch, Talanta, 24, 652 (1977).
206. V. Prey, H. Teichmann, D. Bichler, Mikrochim. Acta, 1970, 138.
207. C. M. Paralusz, Appl. Spectry, 22, 520 (1968).
208. A. Sapek, B. Sapek, SCAN, № 7, 10 (1976); РЖХим., 1977, 1И221.
209. Y. Tamamoto, T. Kumamari, Y. Hayashi, M. Kanke, A. Matsui, Talanta, 19, 1633 (1972).
210. V. Rizenblum, Microchem. J., 21, 82 (1976).
211. S. S. Michael, Anal. Chem., 49, 451 (1977).

МГУ им. М. В. Ломоносова,  
химфак, кафедра аналитической химии

---