

УДК 541.49 + 542.61 + 547.242.04

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЕЙ ТРЕТИЧНЫХ АРСИНОВ

Ласкорин Б. Н., Якшин В. В., Любосветова Н. А.

Проанализированы комплексообразующие и физико-химические свойства окисей третичных арсинов в связи с существенными их отличиями от ближайших фосфорорганических аналогов. Основное внимание уделено рассмотрению реакционной способности мышьякорганических лигандов в процессах комплексообразования с кислотами и солями металлов. Обсуждены специфические особенности пространственной и электронной структуры арсиноксидов и механизм передачи влияний от радикалов через атом мышьяка к реакционному центру (арсенильному кислороду). Рассмотрены гетерофазные реакции экстракции кислот и солей в рамках единой модели донорно-акцепторных процессов в растворе.

Библиография — 274 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	860
II. Электронная структура мышьякорганических молекул	861
III. Основность мышьяксодержащих экстрагентов в водных и неводных растворах	864
IV. Электронодонорные свойства окисей третичных арсинов	867
V. Комpleксы окисей третичных арсинов с солями металлов	860
VI. Экстракция протонных кислот и воды	874
VII. Экстракция солей металлов	880

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химия мышьякорганических соединений (МОС) переживает новый подъем, вызванный появлением реальных перспектив практического использования этих производных в различных областях науки и техники. Вместе с тем развитие данного направления сдерживается отсутствием работ, обобщающих хотя и многочисленные, но чрезвычайно разрозненные исследования особенностей поведения МОС в ряде важнейших химических превращений. Это в полной мере относится к изучению свойств окисей третичных арсинов R_3AsO в реакциях электронодонорно-акцепторного (ЭДА) типа, в которых происходит образование молекулярных комплексов R_3AsO с органическими и неорганическими кислотами Бренстеда и Льюиса. Подобные реакции лежат в основе процессов комплексообразования в гомогенных растворах и гетерофазных системах, где R_3AsO выступают как сильные лиганды нейтрального типа.

Это ценное свойство R_3AsO издавно привлекало внимание специалистов в области координационной химии, для которых центральным вопросом являлись поиски связей между электронной и пространственной структурой заместителей R при мышьяке и реакционной способностью R_3AsO в процессах ЭДА-типа. Накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал до сих пор не был обобщен и систематизирован, что ограничивало применение этих соединений в процессах комплексообразования и экстракции. Данный обзор восполняет

этот пробел и посвящен последним достижениям в теории строения МОС и в применении окисей третичных арсинов как лигандов в процессах образования ЭДА-комплексов.

Многочисленные методы получения соединений четырехкоординационного мышьяка подробно изложены в специализированных работах и монографиях [1—60].

II. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Элементы Vb группы — азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут — имеют сходное строение внешних электронных оболочек, состоящих из двух *s*- и трех *p*-уровней. Поэтому в трехвалентных соединениях этих элементов ER_3 три *p*-связи гетероатомов Э с радикалами R должны были бы быть направлены под углом 90° по отношению друг к другу, а свободная электронная пара будет иметь чистый *s*-характер. В действительности же в соединениях азота имеет место гибридизация 2*s*-орбитали электронной пары с 2*p*-орбиталями, что приводит к образованию четырех равноценных гибридных sp^3 -орбиталей. Для других элементов Vb группы гибридизация *s*- и *p*-уровней не наблюдается, и валентные углы R—As—R находятся в пределах от 91,8° для AsH_3 до 101° в AsF_3 и AsI_3 (для большинства производных угол равен 96°) [61]. Величина валентного угла практически не меняется при окислении третичных арсинов до арсиноксидов, т. е. при переходе к четырехкоординационному состоянию $\text{R}_3\text{As}^+—\text{O}^-$ [62].

Одной из наиболее популярных моделей арсинильной группировки является кооперативное взаимодействие между мышьяком и кислородом, включающее σ -связь $\text{As}^+—\text{O}^-$ и $p_\pi—d_\pi$ -сопряжение неподеленных электронных пар кислорода с высшими вакантными 4*d*-орбиталями мышьяка. В результате этого связь $\text{As}^+—\text{O}^-$ приобретает частично двойной характер в зависимости от величины $p_\pi—d_\pi$ -сопряжения. Такая модель находит подтверждение при рассмотрении дипольных моментов арсинильных соединений [63—65].

Исследование ряда оксооснований R_3NO , R_3PO , R_3AsO ($\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$) методом рентгеноэлектронной спектроскопии показало [66], что спектры R_3NO и R_3AsO близки между собой, в то время как спектр R_3PO существенно отличается вследствие $p_\pi—d_\pi$ -взаимодействия кислорода фосфорильной группы с 3*d*-орбиталями атома фосфора. Это позволяет сделать вывод, что если $p_\pi—d_\pi$ -взаимодействие в арсинильной группе и имеет место, его величина не велика и, по крайней мере, существенно ниже, чем у соединений фосфора. К такому же выводу приводят сравнение реакционной способности этого ряда соединений в процессе образования комплексов с переносом заряда с молекулярным иодом в инертных растворителях [67]. В этом случае константы реакций, энергия взаимодействия и степень переноса заряда для R_3NO и R_3AsO близки между собой, в то время как для R_3PO все эти величины заметно меньше.

Для разрешения этого противоречия были использованы самые различные физико-химические методы, такие как ядерный резонанс на ядрах ^1H и ^{19}F [68—71], ядерный квадрупольный резонанс на ядрах ^{75}As [72—74] и ^{35}Cl [75], фотоэлектронная рентгеноископия [76], электронная и колебательная спектроскопия [77—80]. Однако однозначных выводов получить не удалось из-за очевидных разногласий в результатах, полученных разными методами. Решение этого вопроса затруднялось

также отсутствием надежных данных по длинам связей и валентным углам в соединениях мышьяка, которые были точно определены лишь в самое последнее время [81—84].

Первое упоминание о частоте колебаний арсенильной группировки сделано в работе [85], где сильные максимумы поглощения при 815 и 844 см^{-1} в ИК-спектрах окисей третичных арсинов (ОТА) отнесены к AsO -группам. В работах [86—89] сильные полосы поглощения в интервале 815—910 см^{-1} также отнесены к AsO -связям. Авторы работы [90], изучив ИК-спектры соединений типа Ph_3MX ($\text{M}=\text{P, As, Sb}$; $\text{X}=\text{O, Se, S}$) в области 400—3000 см^{-1} , определили значения частот поглощения групп $\text{As}=\text{O}$ (881 см^{-1}) и $\text{Ph}-\text{As}_{(\text{as})}$ (474—479 см^{-1}). В [91] изучены и обсуждены ИК-спектры в интервале 200—1000 см^{-1} для мышьякорганических лигандов (L) и комплексов типа ML_2X_2 ($\text{L}=\text{Ph}_3\text{AsO, Ph}_2\text{MeAsO}$; $\text{X}=\text{Cl, Br}$; M — двухвалентные металлы от Mn до Zn). Указав, что частоты валентных колебаний $\nu_{\text{As}=\text{O}}$ проявляются в интервале 910—840 см^{-1} , авторы [91] экспериментально определили их значения в пределах от 855 до 910 см^{-1} . При этом сделанные ранее отнесения сильной полосы поглощения в спектрах окиси трифениларсина [86—88, 92] подтвердились в работе [93] при изучении изотопозамещенных соединений.

Авторы работы [94] синтезировали и исследовали с помощью ИК-спектроскопии в области 1650—200 см^{-1} комплексы окиси трифениларсина с ионами Zn, Mn, Co и Hg (насыщенные растворы в хлороформе) и получили хорошее совпадение с результатами работ [90—93]. Максимум поглощения при $\sim 880 \text{ см}^{-1}$, отнесенный к валентным колебаниям AsO -связи, для твердого образца разрешается в дублет 885 и 877 см^{-1} . Особая методика получения практически безводных комплексов позволила выделить препараты, дающие слабый пик в области 3300 см^{-1} ; полосы поглощения воды в области 1650—200 см^{-1} отсутствуют полностью.

В работе [95] представлены ИК-спектры большого числа ароматических и алифатических производных четырехкоординационного мышьяка. Все спектры качественно интерпретированы, рассмотрено влияние на полосы поглощения ν_{AsO} колебаний фенильного кольца, заместителей при атоме мышьяка и заместителей в кольце. Для молекул типа $\text{R}_3\text{M}=\text{X}$ (где R -алкил, $\text{M}=\text{P, As, Sb}$; $\text{X}=\text{O, S, Se, Te}$) выведено уравнение зависимости частот валентных колебаний связей $\text{M}=\text{X}$ от порядка связей с учетом массы молекул [96]. На основании КР- и ИК-спектров соединений $(\text{CH}_3)_3\text{MO}$ (где $\text{M}=\text{N, P, As}$) рассчитаны силовые постоянные и порядки связей. По мнению авторов [95] существует значительное $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие, особенно характерное для соединений фосфора и мышьяка [97], однако по данным [98] величина этого сопряжения невелика.

Следует отметить, что большое количество работ по колебательной спектроскопии органических соединений мышьяка носит в значительной мере описательный характер и лишь в некоторых из работ сделана попытка связать данные спектров со структурой и свойствами соединений. Впервые подобные сопоставления приведены в работах [77, 79, 99—102], авторам которых удалось экспериментально определить характерные спектральные признаки арсенильной группировки, установить проявления частоты ее колебания для исследуемого класса соединений, найти зависимость $\nu_{\text{As}=\text{O}}$ от природы заместителей при атоме мышьяка, а также изучить влияние растворителей на положение $\nu_{\text{As}=\text{O}}$. Однако изучение частот колебаний не дает полной информации о структуре молекул. Особенности строения электронной оболочки наиболее полно

проявляются в интенсивностях (A) и поляризации спектральных линий и полос.

Впервые значение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний арсинильной группировки $A_{As=O}$ рассчитано в работе [93] для окисей трифениларсина. Последующее тщательное определение величин $A_{As=O}$ для различных ОТА показало, что данная полоса обладает высокой интенсивностью, сравнимой с интегральной интенсивностью полос фосфорильной и карбокильной группировок [100–102]. Авторы [100] отметили, что при переходе от окисей третичных арсинов к эфирным арсоновых кислот величина интегральной интенсивности поглощения падает. Последнее указывает на повышение кратности и упрочнение связи AsO в эфирах.

Предположения о дробном порядке связи AsO в ОТА высказаны в нескольких работах. Так, на основании исследования колебательных спектров авторы работ [91, 103], рассчитав силовые константы и частоты валентных колебаний связей $As—O$ и $As=O$ (770 и 964 см^{-1} соответственно) получили экспериментальное значение частоты валентных колебаний $\sim 880 \text{ см}^{-1}$. Вычисленный по формулам Горди и Зиберта порядок связи AsO оказался равным 1,5 [97]. При расчете частоты валентных колебаний авторы работы [99] ввели поправку на ионное сокращение длины связи. Экспериментально найденное значение длины связи AsO в Ph_3AsO составляет 1,66 Å [104], что находится между значениями, рассчитанными по формуле Шомейкера — Стивенсона для одинарной и двойной связей (1,74 и 1,58 Å соответственно). Авторы [104] также предположили, что кратность связи AsO может изменяться под воздействием электронных свойств заместителей, благодаря поляризации $d_\pi—p_\pi$ -связи. На основании уравнения, связывающего частоту валентных колебаний связи AsO с суммарной электроотрицательностью заместителей R при мышьяке, сделано заключение о большей полярности рассматриваемой связи по сравнению со связью РО [104].

Основываясь на расчетах параметров корреляции смешения частот валентных колебаний с известными значениями реакционных констант заместителей, а также учитывая данные, указывающие на высокую характеристичность колебаний $v_{As=O}$, авторы [100] пришли к заключению,

что в цепи $X—\text{C}_6H_5—As=O$ имеется сопряжение заместителя X с группой $As=O$. Поскольку сопряжение существенно влияет на параметры электронных переходов в молекулах, подобные эффекты должны проявляться в УФ-спектрах изучаемых соединений. Систематических данных такого рода в литературе нет, и известно лишь то, что для фенильных производных элементов Vb группы неподеленная электронная пара центрального атома слабо взаимодействует с π -орбиталями бензольных колец [105–107], а если центральный атом не располагает такими электронами, то резонансного взаимодействия не происходит вообще [108].

Суммарный электронный эффект арсинильных группировок электроотрицателен, и в ароматических производных они проявляют себя как *мета*-ориентанты [69, 109], т. е. как акцепторы электронов по отношению к бензольному кольцу. Если учесть, что электроотрицательность атома мышьяка меньше, чем атома углерода (2,10 и 2,60 по Полингу [110]), то наиболее приемлемой гипотезой, объясняющей отмеченный эффект, может быть $p_\pi—d_\pi$ -сопряжение. Кроме того, авторы [69, 109] нашли, что сдвиги p -полосы поглощения, вызываемые заместителями в ряду арсинов и их окисей, аналогичны сдвигам для соответствующих производных ароматических кетонов. Поскольку кетогруппа является

тическим *мета*-ориентантом, то полученные данные могут рассматриваться как дополнительное подтверждение высказанного предположения.

На основании сопоставления значений $v_{As=0}$ с константами аддитивности замещающих групп, полученными для фосфороганических соединений, показано [111, 112], что и для мышьякорганических производных в исследуемых пределах сохраняется линейная зависимость $v_{As=0}$ от $\sum \chi$ (где χ — константа фосфорильного смещения). Это подтверждает отмечавшуюся ранее аналогию в строении и свойствах фосфора и мышьяка, а также указывает на одинаковую природу взаимодействия связей PO и AsO с заместителями. Значения σ -констант мышьякосодержащих заместителей можно найти в работе [113], причем во всех случаях они проявляют электроноакцепторные свойства.

Однако, несмотря на то, что количество информации, которую можно использовать для теоретического и полуэмпирического описания соединений типа R_3AsO , значительно [114], ее еще пока недостаточно для однозначного решения вопроса о кратности связи $As=O$ в органических соединениях мышьяка. Завершая рассмотрение результатов исследований электронной структуры соединений четырехкоординационного мышьяка, следует отметить, что в химии мышьяка решение целого ряда важнейших вопросов в настоящее время еще не найдено. Так, практически отсутствуют квантовохимические расчеты структуры соединений мышьяка, окончательно не установлена степень двоесвязанности в арсиныльной группировке и ее зависимость от природы радикалов при атоме мышьяка, мало данных по трансмиссионным свойствам мышьяка в различных валентных состояниях, недостаточно сведений по стереохимии [115—123]. Отсутствие этих данных осложняет целенаправленный синтез новых мышьякорганических препаратов и сдерживает их внедрение в различных областях науки и техники. В связи с этим можно надеяться, что по мере развития теории строения соединений мышьяка будут открываться все новые сферы и области практического применения этого интересного класса элементоорганических производных.

III. ОСНОВНОСТЬ МЫШЬЯКОСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТОВ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Аддукты окисей третичных арсинов с протонными кислотами известны уже давно. Описаны стабильные комплексы с азотной кислотой [124, 125], хлоруксусными кислотами [126, 127], хлорной кислотой [128] и галогенводородными кислотами [126, 128]. Первые сведения, касающиеся основности ОТА, относятся к 1941 г., когда Нилен [129] определил значения констант кислотной диссоциации кислот сопряженных окисям trimетиларсина (pK_a 3,75) и триэтиларсина (pK_a 3,71) в воде при 20°С. Более широкий набор ОТА изучен Чернокальским с сотр. [130], которые определили основность ряда *пара*-замещенных окисей арилдиэтиларсинов общей формулы $nXC_6H_4As(O)(C_2H_5)_2$ при изменении электронной структуры заместителя X. Было отмечено, что все изученные ОТА являются в воде слабыми основаниями, и их основность зависит от структуры радикалов X. Если длина углеводородных цепей радикала X практически не сказывается на основности, то между pK_a ОТА и константами Гаммета наблюдается линейная зависимость. Анализ найденных зависимостей позволил авторам сделать заключение, что четырехкоординационный атом мышьяка способен передавать индукционные и резонансные эффекты, но является более слабым проводником по сравнению с углеродом.

С целью уточнения зависимостей между нуклеофильностью окисей триалкиларсинов и их основностью определены pK_a ряда ОТА в воде [131]. Оказалось, что окиси типа Alk_3AsO в водных растворах являются основаниями средней силы, термодинамические константы протонирования которых pK_a^T лежат в пределах 3,59—4,03 в зависимости от структуры алкильных радикалов. При этом длина углеводородных радикалов при переходе от $Alk=CH_3$ к $Alk=C_4H_9$ практически не влияет на основность, в то время как их пространственная структура оказывается на основности соединений. Используя ряд окисей *пара*-замещенных 10-арил-5,10-дигидрофенарсазинов, авторы работы [132] с помощью б-анализа изучили влияние заместителей в *пара*-положении бензольного кольца на основность арсильного кислорода. Исследованные окиси оказались довольно слабыми основаниями, о чем свидетельствует отсутствие резкого скачка потенциалов в точке нейтрализации и низкие значения pK_a^T даже при титровании в водно-спиртовых средах. Найденная низкая величина реакционной константы ρ подтверждает полученные ранее [130] выводы о меньшей электронной проводимости мышьяка по сравнению с элементами второго периода. Однако данные [132] по изучению взаимосвязи между строением соединений и их основностью нельзя признать корректными по целому ряду причин, главными из которых являются низкая основность большинства ОТА в водных растворах, недостаточная точность измерения pK_a^T в этих условиях и малый диапазон изменения ΔpK_a^T при варьировании структуры радикалов при мышьяке. Гораздо более перспективным с этой точки зрения представляется изучение основности ОТА в дифференцирующих органических растворителях, среди которых выделяются нитрометан и уксусный ангидрид [133].

При изучении кислотно-основных свойств элементоорганических оснований в неводных средах отмечена высокая основность ОТА в нитрометане и ацетонитриле [134, 135]. Эти наблюдения полностью подтвердились при определении основности ($pK_{в-нх}$) оксооснований в уксусном ангидриде спектрофотометрическим методом и при сравнении их электронодонорной способности в процессе образования межмолекулярной водородной связи с роданистоводородной кислотой, дейтерофе-нолом, метанолом, индолом, метиланилином и фенилацетиленом [136]. Из полученных данных видно, что окись трифениларсина (ОТФА) в неводных растворах становится достаточно сильным основанием, приближающимся по силе к третичным аминам, таким как триэтил- и триоктиламин.

В серии работ [136—138] установлены закономерности изменения основности элементоорганических оксооснований R_nXO при $X=S, Se, N, P, As$. Особое внимание уделялось поиску зависимостей между полярными эффектами заместителей и основностью или экстракционной способностью оксооснований, а также изучению межфазного распределения окисей с изменением концентрации H_2SO_4 в двухфазной системе. Константы K_a определялись по методу Арнетта. Результаты исследования показали, что экстракционная способность оксооснований в значительной степени определяется их основностью, на которую влияет природа элемента X группы XO и тип заместителя R. Как для алифатических, так и для ароматических производных наиболее сильными основаниями оказались окиси мышьяка, сурьмы, селена.

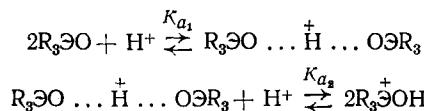
Потенциометрическое титрование окисей замещенных арилдигидрофенарсазинов в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида показало [139], что эта среда не оказывает дифференцирующего действия на основность исследованных соединений. Более надежные результаты по-

лучаются при сравнении основности ОТА типа $X-C_6H_4As(O)(C_2H_5)_2$ в уксусном ангидриде и нитрометане [140]. Авторы установили, что уксусный ангидрид обладает дифференцирующим действием, и величина pK_a арсиноксидов сильно меняется в зависимости от структуры заместителей X в бензольном кольце. Такими же свойствами обладает смесь нитрометана и уксусного ангидрида [141], которая позволяет проводить титрование самых различных соединений четырехкоординационного мышьяка.

Определение основности слабых оснований в нитрометане методом потенциометрического титрования хлорной кислотой стало возможным после усовершенствований, предложенных в работах [142—144]. Изучение реакции протонирования окисей органических производных элементов Vb группы азота, фосфора и мышьяка с применением этой методики позволило впервые определить pK_a в нитрометане для изученных производных [145]:

$(C_8H_{17})_3PO$	9,72
$(C_8H_{17})_3NO$	16,85
$(C_8H_{17})_3AsO$	16,14

Оказалось, что процесс протонирования протекает ступенчато:



На кривой титрования это проявляется в виде двух четких скачков потенциалов, соответствующих 50%-ной ($E_{0-50\%}^I$) и 100%-ной ($E_{550-100\%}^{II}$) нейтрализации. Применение N,N'-дифенилгуанидина в качестве эталона сравнения (pK_a 17,2) позволило привести найденные значения потенциалов полунейтрализации $E_{1/2}^I$ и $E_{1/2}^{II}$ к шкале констант основности изучаемых соединений в нитрометане, что в свою очередь дает возможность рассчитать общую константу основности соединений и константу равновесия процесса ассоциации оснований в растворе $\lg K_{acc}$. Сравнение полученных величин pK_a показывает, что триоктилфосфиноксид является более слабым основанием, чем соответствующие окиси азота и мышьяка, которые по основности близки между собой.

Развивая это представление, Ласкорин с сотр. определили pK_a ряда окисей и сульфидов третичных арсинов в нитрометане [146, 147]. Из полученных данных следует, что основность арсиноксидов как в воде, так и в нитрометане возрастает с увеличением длины углеводородного радикала R при мышьяке. Значения pK_a в воде и в нитрометане связаны между собой линейной зависимостью, что позволяет предположить единый механизм протонизации арсиноксидов в воде и в неводных растворителях нейтрального типа. Следует отметить, что pK_a арсиноксидов в нитрометане возрастает по сравнению с водными растворами приблизительно в 10^{11} раз, и триалкиларсиноксиды становятся в этом растворителе органическими основаниями, не уступающими по силе триалкиламинам. Замена арсинильного кислорода на серу при переходе от ОТА к триалкиларсинсульфидам $R_3As(S)$ понижает основность этих соединений примерно в 10^9 раз по сравнению с соответствующими арсиноксидами. Это служит подтверждением принятой схемы протонирования арсинильных соединений по оксидному кислороду, где pK_a арсиноксидов является относительной мерой электронной плотности на кислороде арсинильной группировки. Последнее подтверждается также линейными соотношениями между величинами pK_a и σ -констант заме-

ТАБЛИЦА 1

Параметры корреляционных зависимостей между константами кислотной диссоциации сопряженных арсиноксидам кислот и реакционными константами зависимостей: $pK_a = pK_{a_0} - \rho \sum \sigma_i$

σ_i	pK_{a_0}	ρ	r	s	n
$\sigma_{\text{нара}}$	12,654	4,94	0,923	0,44	5
σ_{Φ^*}	9,619	1,742	0,964	0,33	10
$\sigma_{\Phi'^*}$	8,932	1,835	0,982	0,23	7
σ^*	15,145	1,534	0,958	0,35	9
$\sigma_{\text{I}\Phi^*}$	12,996	0,807	0,941	0,42	10
$\sigma_{\text{I}\Phi'^*}$	16,629	0,718	0,989	0,17	8

* σ_{Φ} и $\sigma_{\Phi'}$; σ_I^{Φ} и $\sigma_I^{\Phi'}$ — данные работ [146, 147].

стителей при мышьяке для ряда жирноароматических ОТА (табл. 1). Наилучшие корреляции достигаются при использовании констант σ_{Φ}^* и σ^* , причем тангенсы угла наклона полученных зависимостей для ОТА близки угловым коэффициентам ρ для окисей третичных фосфинов [149]:

$$pK_a = 3,08 - 1,608 \sum \sigma_{\Phi}^*, \quad r = 0,993, \quad n = 30$$

$$pK_a = 8,26 - 1,570 \sum \sigma^*, \quad r = 0,980, \quad n = 30.$$

Это демонстрирует близость механизмов передачи электронных влияний через атомы фосфора и мышьяка и исключает необходимость введения специфических мышьяковых σ -констант заместителей. Подобное подтверждение получено и при изучении нуклеофильной способности ОТА в реакциях взаимодействия с алкилгалогенидами [150—172], когда скорость образования комплексов коррелирует с константами σ_{Φ}^* .

IV. ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ОТА

Электронодонорные свойства оксооснований $R_n\text{ЭO}$ ($\text{Э} = \text{N, P, As, Sb}$) обусловлены наличием на верхней, энергетически низколежащей, несвязывающей орбитали неподеленных электронных пар (НЭП) оксидного кислорода. Первый потенциал ионизации (I_d) этих соединений, определяющий их электронодонорную способность, относится к удалению электрона с молекулярной орбитали (МО), преимущественный вклад в которую вносят p_{π} -орбитали атома кислорода.

Относительной мерой электронной плотности на донорном атоме, НЭП которого принимает участие в образовании донорно-акцепторной связи (ДА-связи), могут быть энергии образования этой связи (ΔH^0), интегралы перекрывания взаимодействующих атомов ($\int_{\text{ДА}}$) и потенциалы ионизации соединений I_d . Сопоставление этих данных [173] с величинами pK_a показывает, что ни один из этих параметров не коррелирует с основностью соединений. Особо следует отметить отсутствие линейных зависимостей между основностью и величиной эффективного заряда на кислороде оксидной группы (δ_0), что противоречит широко распространенному убеждению об эквивалентности этих двух параметров.

Следовательно, электронодонорные свойства молекул не могут быть охарактеризованы с помощью основности соединений, а требуют специального рассмотрения. Сравнение энталпий образования ДА-комплексов между основными типами оксооснований (Д) и акцепторов (А) не оставляет сомнений, что прямой связи между величинами δ_0 и $\Delta H_{\text{ДА}}^0$ не

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические параметры процесса комплексообразования окисей третичных арсинов с фенолом в растворе CCl_4 [174, 175]

Соединение	$-\Delta H^\circ (\Delta A)$	$-\Delta H_t^\circ$	K_{298}°	$-\Delta G_{298}^\circ$	$-\Delta S^\circ$
	кДж	кДж	л/моль	кДж/моль	кДж/К
$(C_6H_5)_3AsO$	—	—	352	14,5	—
$(C_6H_5)_2As(O)C_8H_{17}$	33,4	29,7	3 030	19,8	56,0
$C_6H_5As(O)(C_8H_{17})_2$	31,8	33,6	7 960	22,2	47,0
$(C_8H_{17})_3AsO$	35,0	36,0	7 840	22,7	47,6
$(C_2H_5)_3AsO$	35,7	—	2 518	19,4	59,5
$(C_4H_9)_3AsO$	28,4	—	7 142	21,8	44,7
$(C_{12}H_{25})_3AsO$	32,4	—	10 000	22,7	44,6
$(C_{16}H_{33})_3AsO$	31,0	—	19 596	24,4	37,9
$(цикло-C_6H_{11})_3AsO$	35,5	38,3	20 000	24,5	41,5
$(C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2)_3AsO$	31,5	—	7 062	21,9	46,7

наблюдается. Энталпию образования ДА-комплексов многие авторы считают наиболее подходящим параметром для описания электронодонорной способности соединений в процессах ЭДА-типа. К числу таких процессов можно отнести реакцию образования межмолекулярной водородной связи (МВС). Наиболее обоснованным методом оценки электронодонорной способности молекул при образовании МВС является определение термодинамических параметров образования водородносвязанных комплексов со стандартной кислотой — фенолом в растворе CCl_4 . Если учесть, что энтропия этой реакции остается практически постоянной, то можно заключить, что изменение энергии Гиббса в исследованном ряду соединений вызвано изменением энергии образующейся ДА-связи. Таким образом, величина энталпии ΔH° будет являться количественной характеристикой электронодонорных свойств ОТА в процессах донорно-акцепторного типа (табл. 2).

Установлено [176], что алифатические окиси мышьяка образуют с фенолом устойчивые твердые комплексы состава 1:1, которые были выделены и перекристаллизованы из соответствующих растворителей. При взаимодействии ОТА с пирокатехином выделены комплексы, строение которых изучено рентгеноструктурным анализом; стабильность водородной связи в них настолько высока, что они возгоняются без разложения [177, 178]. Продуктами взаимодействия ОТФА с ароматическими аминами и амидами кислот являются стабильные аддукты с соотношением компонентов 1:1. Методом ИК-спектроскопии установлено строение этих аддуктов; они являются молекулярными соединениями с водородной связью $R_3AsO \dots H_2NR^1$ [179]. Близкие по составу комплексы образуются при смещении ОТА с *пара*-толуолсульфамидом $R_3AsO \dots H_2NSO_2C_6H_4CH_3$ [180]. Большое внимание уделено изучению комплексов ОТА с перекисью водорода, которые образуются при получении окисей мышьяка окислением его трехвалентных производных. На основании данных ИК-спектров установлено, что аддукты H_2O_2 с ОТФА и окисью трифенилфосфина (ОТФФ) близки по структуре и имеют соотношение компонентов 1:2; компоненты соединены посредством водородной связи [181]. Исследуя ИК-спектры раствора ОТФА в метаноле при избытке H_2O_2 , авторы работы [51] установили наличие сильной водородной связи ОТФА...НО—ОН, гораздо более прочной, чем в комплексе с фосфиноксидом. Поэтому аддукты перекиси водорода с ОТА образуются с количественным выходом при простом перемешивании

окисей мышьяка в растворе толуола с 30%-ной перекисью водорода [1].

Среди других молекулярных комплексов ОТА следует отметить аддукты с серным ангидридом, образующиеся в отсутствие влаги воздуха [182], комплексы с иодцианом, находящиеся в растворах в двух различных формах [183], и молекулярные соединения с иодом [67, 184, 185]. Последние соединения имеют наиболее важное значение, так как энергия их образования и физико-химические свойства детально рассмотрены Маллигеном [186] при создании теории комплексов с переносом заряда. Энергия ДА-связи в комплексах ОТА с молекулярным иодом зависит от структуры радикалов при атоме мышьяка и изменяется в широких пределах [67, 184].

Рассмотренные примеры показывают, что ОТА являются одними из наиболее сильных электронодоноров и образуют прочные молекулярные комплексы с молекулами, имеющими дефицит электронной плотности на одном из атомов или вакантные орбитали. Многообразие возможных при этом продуктов еще далеко не исчерпано; можно предположить, что дальнейшее развитие этого направления откроет новые перспективы теоретического и практического использования мышьякорганических соединений.

V. КОМПЛЕКСЫ ОТА С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

Комплексообразующие свойства окисей мышьяка по отношению к ионам металлов известны давно, и поэтому окиси третичных арсинов широко используются в качестве лигандов в координационной химии. Наиболее полно изучены свойства ОТФА, для которой получено значительное количество комплексов различной структуры и стехиометрии. Достаточно подробно изучена структура комплексов солей металлов с окисью трифениларсина в работе [86]. Смешением спиртовых растворов солей Cu(II) с раствором ОТФА получены комплексы состава $[\text{Cu}(\text{OTFA})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{OTFA})_2\text{Br}_2]$. На основании спектров отражения и поглощения этих комплексов в видимой и ИК-областиах, рентгенограмм порошков и сравнением полученных данных с имеющимися результатами для комплексных солей Ni [187]. Со [188, 189], Mn(II) [87] предположили, что синтезированные комплексы имеют тетраэдрическую конфигурацию.

Калориметрически при 25°С измерены энталпии растворения комплекса $[\text{Cu}(\text{MePh}_2\text{AsO})_4\text{ClO}_4]\text{ClO}_4$ в 0,02 M растворе этилендиамина в диметилформамиде. Измерены также энталпии растворения MePh_2AsO и воды в указанном растворителе. Рассчитаны энталпии образования твердых комплексов и реагентов в конденсированном состоянии. Кроме того, рассчитаны энергии диссоциации газообразных комплексных ионов и энергии стабилизации ионов металлов в кристаллическом поле [190]. Изучена возможность синтеза комплексов с переходными металлами путем прямого осаждения в ацетоновом растворе [191]. Полученные комплексы состава $\text{CuCl}_2(\text{OTFA})_2$ и $\text{CoCl}_2(\text{OTFA})_2$ идентифицированы с помощью элементного анализа. Проведено сравнение полученных соединений с их аналогами, синтезированными по методикам, известным в литературе. Способы получения, состав и ИК-спектры комплексов ОТФА, окиси триметиларсина (ОТМА), окиси триоктиларсина (ОТОА) с медью приведены в работах [88, 192, 193].

Выделены комплексы солей кобальта (II) с ОТФА и бидентатным соединением $\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})(\text{CH}_2)_n(\text{O})\text{AsPh}_2$ (далее обозначено L). Установлено, что ОТФА образует в перхлоратных средах комплексы тетраэдрической структуры, а в нитратных — искаженной октаэдрической. Ди-

окись, реагируя с Co(II) , образует комплексы вида $\text{LCo}(\text{NO}_3)_2$ (I), $[\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}](\text{ClO}_4)_2$ (II), $[\text{L}_2\text{Co}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III). С помощью магнитного и спектрофотометрического анализов определены кристаллические структуры комплексов. Авторы [194] предположили, что комплексы (I) и (II) имеют октаэдрическую, а (III) — тетраэдрическую структуры [194]. Несколько раньше комплексы с Co получили авторы работы [195]. В качестве лигандов использовались окиси trimетил- и трибензиларсина. Комплексные соединения солей кобальта с различными ОТА рассмотрены также в работах [88, 192, 193, 196—198].

Исследования ИК-спектров комплексов ОТФА с солями двухвалентных металлов типа ML_2X_2 (где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) показали, что частота валентных колебаний связи AsO находится в области $840—910 \text{ см}^{-1}$ [88]. Авторы считают, что координация окиси с солями металлов вызывает увеличение частоты $\nu_{\text{As}=0}$ в результате наложения колебаний связей мышьяк — кислород и металл — кислород, которое лишь незначительно изменяет положение $\nu_{\text{As}=0}$ в спектре. В спектрах подобных комплексов с окисью метилдифениларсина ν_{AsO} лежит при 875 см^{-1} и имеет плечо при 866 см^{-1} в результате наложения колебаний метильной группы и валентных колебаний AsO -связи.

Филлипс с сотр. [193] получили целую серию координационных соединений ОТФА с солями Cr(III) , Mn(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Hg(II) , Sn(IV) , Sb(III) , Sb(V) . Изучая ИК-спектры этих соединений, авторы пришли к выводу, что связи мышьяк — кислород присуща некоторая двоесвязанность в результате возникающего $p_\pi-d_\pi$ -перекрывания заполненных p -орбиталей кислорода с вакантными d -орбиталями мышьяка. Координация окиси с акцепторами электронов снижает электронную плотность π -орбитали, при этом уменьшается кратность связи и понижается частота $\nu_{\text{As}=0}$.

Вообще говоря, при комплексообразовании частота $\nu_{\text{As}=0}$ имеет тенденцию к понижению, что указывает на снижение порядка связи; сдвиг при комплексообразовании может быть довольно существенным. Так, в комплексе $\text{HgCl}_2 \cdot \text{OTFA}$ сдвиг достигает 70 см^{-1} [92]. Исключение составляет изменение частоты колебаний $\nu_{\text{As}=0}$ при комплексообразовании с солями марганца, когда в зависимости от строения лиганда и соли сдвиги могут быть в сторону как меньшей [88], так и большей частоты [87, 88].

Комплексные соединения солей цинка с ОТФА и ОТМА изучены в работах [87, 88, 189, 192, 193, 196]. В 1971 г. впервые синтезирован комплекс вида $\text{Ni}(\text{OTFA})_4(\text{ClO}_4)_2$ [199], для которого были обнаружены три различных изомера. Получены магнитные моменты всех изомеров, приведены данные химического анализа, температуры плавления, электронные спектры поглощения и спектры отражения. Результаты изучения комплексов никеля с различными ОТА приведены в работах [17, 87, 88, 189, 192, 193]. Методом ЭПР исследованы комплексы Mo(V) с окисями третичных арсинов [200], полученными по ранее предложенным методикам [22, 201]. В растворах образуются соединения, аналогичные описанным в работах [22, 201]. На основании анализа спектров ЭПР авторы предложили две возможные структуры комплекса молибдена с *цис*- и *транс*-расположением мышьякодержащих лигандов в координационной сфере. Комплексы Mo(V) с окисью трифениларсина рассмотрены также в работе [202].

Взаимодействием $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с ОТФА при кипячении в этиловом спирте выделены комплексы состава $\text{UO}_2\text{OTFA} \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [203]. Наличие полосы при 860 см^{-1} в ИК-спектре комплексов подтверждает, что комплексообразование с UO_2^{2+} происходит за счет кислорода AsO .

группы. Принимая во внимание высокую температуру плавления и не-значительную растворимость комплекса в органических растворителях, предложена его полимерная структура, где мостиками являются атомы кислорода. В серии работ [204—208] описано получение мономерных комплексов $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}_2$, $\text{UO}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}]_2 \cdot \text{L}$ и димерных $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}_2]_2$, где $\text{L}=\text{OTFA}$. Проведено рентгеноструктурное исследование полученных соединений, вычислены параметры решеток, определены молекулярные веса, молярные проводимости, сняты ИК-спектры. Установлено, что атомы урана в монодентатном комплексе занимают положения в центрах симметрии кристаллической решетки. Рентгенографическим анализом определены структурные параметры димерного комплекса и установлено, что U(VI) имеет координационное число 7, а димеризация осуществляется посредством мостиковых ацетатных групп.

Синтезированы комплексы $(\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_2\text{N})_2)^{2-}$ с ОТФФ и ОТФА, которые идентифицированы элементным анализом и физико-химическими характеристиками (цвет, температура плавления, электропроводность, ИК-спектры) [209]. Авторы установили, что ОТФА является более сильным донором, и поэтому связь U—O в комплексе максимально ослаблена. Подробно исследованы ИК-спектры (в области 500—200 cm^{-1}) комплексов $\text{UO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{OTFA}$, ОТФФ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , NO_3 , NCS) [210]. На основании результатов сравнения со спектрами комплексов цезия и рубидия авторы [210] дали новое или исправленное отнесение полос поглощения. Так, сильная полоса в интервале 247—265 cm^{-1} отнесена к деформационным колебаниям O—U—O вместо предполагавшегося ранее валентного колебания металла — нитрат. Валентные колебания связи U—O в комплексах определены в интервале 435—440 cm^{-1} , что однозначно указывает на усиление связи в комплексе с ОТФА по сравнению с ОТФФ. Изучены ИК-спектры ОТФА с уранилнитратом и уранилхлоридом. Во всех исследованных случаях наблюдается понижение частоты асимметричных валентных колебаний AsO_4 -группы. Для комплекса $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{OTFA}$ приведены значения $\nu_{\text{As=O}}$, которые равны 868 cm^{-1} [211] и 862—870 [212, 213], а для комплекса $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{OTFA}$ — 848 cm^{-1} [212]. Частота симметричных валентных колебаний U—O-группы во всех случаях наблюдается в области 910—925 cm^{-1} .

Недавними кондуктометрическими и потенциометрическими исследованиями в безводных средах было еще раз показано [214, 215], что лиганды, содержащие AsO_4 -группу по сравнению с аналогами с РО-связью имеют много большую способность замещать хлорид-ионы в координационной сфере атома урана в UCl_4 . С помощью рентгенокристаллографии для комплекса $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{OTFF}$ показано [215], что кристаллическая структура комплекса меняется в зависимости от типа замещающего фосфиноксида. По аналогии авторы решили исследовать структуру комплекса арсиноксида с UCl_4 . При этом они предполагали установить, действительно ли сильное взаимодействие кислорода с ураном приводит к уменьшению длины связи U—O. Первым соединением в исследуемом ряду был комплекс UCl_4 с окисью триэтиларсина. Полученная молекула оказалась центрально-симметричной, с четырьмя атомами хлора, лежащими с ураном в одной плоскости, и двумя лигандами окиси, координированными в транс-положениях к атому урана, что приводит к искаженному тетрагонально-октаэдральному расположению. Длина связи и углы подобны ранее найденным; однако оказалось, что удлинение связей U—Cl в комплексе с арсиноксидом сопровождается реальным укорачиванием связи U—O. Все проведенные измерения убедительно доказали, что взаимодействие с U—O в исследуемом примере

гораздо сильнее наблюдавшихся в самых различных комплексах фосфин-оксида с UCl_4 .

Детально исследован комплекс окиси трифениларсина с $\text{Ru}(\text{NO}_3)_4$ состава $\text{Ru}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{OTFA}$ [216]. В работе приведен способ синтеза и данные ИК-спектроскопии в интервале от 200 до 4000 cm^{-1} . Установлено, что при комплексообразовании частота асимметричных валентных колебаний AsO -связи снижается, что соответствует данным, полученным ранее при исследовании комплексообразования уранилнитрата с ОТФА [211—213]. Как правило, при комплексообразовании отсутствует расщепление $\nu_{\text{As}=0}$ и в спектре комплекса ОТА с плутонием наблюдается сильная единичная полоса при 850 cm^{-1} . Спектр комплекса в видимой области указывает на присутствие плутония только в четырехвалентном состоянии, хотя его координационное число равно 10. Ранее с помощью рентгеноструктурного анализа комплексов с торием (IV) и церием (III) также были найдены высокие координационные числа, равные соответственно 11 и 12 [217].

Сравнение частот нитрато-групп в плутониевом комплексе с полученными ранее для $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{OTFF}$ [218] показало хорошее совпадение между ними. Буллок [211] отнес к нитратным группам полосы при 1515, 1282, 1028, 1032, 809 cm^{-1} , что полностью соответствует данным, полученным для комплекса плутония (IV) с окисью трифениларсина [216], где нитратные группы имеют бидентатную координацию. Полоса при 420 cm^{-1} , наблюдавшаяся в комплексе плутония с ОТФФ, отсутствует в случае комплекса с ОТФА. Однако в спектре последнего появляется полоса при 377 cm^{-1} , которую авторы [216] отнесли к асимметричным валентным колебаниям связи $\text{Ru}—\text{O}$ группы плутоний — кислород — мышьяк. Подобное отнесение хорошо согласуется с результатами ранее выполненной работы для комплексов $\text{MCl}_2(\text{OTFA})_2$, где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [88].

Смешением кипящих спиртовых растворов ОТФА и солей вида $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ (при различном мольном соотношении), где $\text{M}(\text{III})$ — редкоземельные элементы и иттрий, получены кристаллические комплексы различного состава [219]. Авторы высказали предположение, что молекула спирта в комплексе координирована атомом M , и комплекс является полимером, содержащим мостиковые группы NO_3 . По данным ИК-спектроскопии сделано заключение о том, что связь ОТФА— M гораздо прочнее аналогичной связи в комплексах с окисью трифенилфосфина. Отмечена значительная термическая устойчивость комплексов с мышьякорганическим соединением по сравнению с аналогичным комплексом с ОТФФ.

В работе [220] синтезированы комплексы хлоридов $\text{Ln}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III})$ с окисью дифенилэтиларсина (L). Выделенные комплексы изучены с использованием элементного, магнитного и спектрофотометрического анализов. Установлено, что комплексы отвечают основной формуле $\text{Ln}_2\text{Cl}_6\text{L}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0—2$). Высокие температуры плавления и ограниченная растворимость в большинстве органических разбавителей указывают на полимерную природу синтезированных комплексов.

В настоящее время получено более 25 комплексов вида SnX_4L_2 (где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L}=\text{OTFF}$ и OTFA) [221]. Все синтезированные комплексы охарактеризованы ИК-спектрами, установлено, что в данной серии образуются только *транс*-изомеры, за исключением бидентатных структур. Отмечается усиление прочности связи $\text{Sn}—\text{O}$, причину этого авторы [221] видят в меньшей электроотрицательности мышьяка, более высокой поляризуемости ОТФА и меньшей доле π -связи в AsO . Комплексные соединения олова с окисью трифениларсина изучены также в рабо-

такс [193, 222—224]. Наряду с галогенидами олова ОТА образуют одно- и двухзарядные катионные комплексы с оловоорганическими соединениями [225, 226], структура которых изучена методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о комплексах окисей третичных арсинов с катионами щелочных металлов. Синтезированы и исследованы колебательные спектры в интервале 1700—30 см^{-1} для комплексов состава $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{OTFA}$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{OTFF}$, $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{OTFA}$, $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{OTFF}$. Исходя из принципа соответствия сдвигов частот $\nu_{\text{P=O}}$ и $\nu_{\text{As=O}}$, кислотности по Льюису и основности лигандов, рассмотрены структурные эффекты и рассчитаны координационные числа. Установлено, что различие между AsO и PO соответствует ожидаемому, т. е. ОТФА является более сильным основанием, что подтверждается также изменением частот валентных колебаний металлов — кислород. Для комплексов предложена полимерная структура, характерная также для комплексов более тяжелых элементов [227, 228]. На примере изучения комплекса $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{OTFF}$ установлено, что молекулы фосфиноксида не координированы непосредственно с атомом металла, а образуют связь с протоном золотохлористоводородной кислоты. По аналогии синтезирован и исследован комплекс $[\text{H}(\text{OTFA})_2]\text{AuCl}_4$, который близок по структуре рассмотренному выше комплексу [229].

Определение теплоты комплексообразования дало возможность построить ряды донорной силы различных лигандов по отношению к пятихлористой сурьме $\text{Ph}_2\text{SeO} \sim \text{Ph}_3\text{AsO} > \text{Me}_3\text{PO} > \text{Me}_2\text{SO}$ и четыреххлористому олову $\text{Ph}_2\text{SeO} \sim \text{Ph}_3\text{AsO} > \text{Me}_3\text{PO} > \text{Ph}_3\text{PO}$ [230]. Наиболее вероятной причиной изменения донорной активности является снижение в тех же рядах величины отрицательного заряда на атоме кислорода молекулы лиганда и, следовательно, увеличение кратности связи ЭО. Как видно из приведенного примера, ОТФА в обоих случаях оказывается довольно сильным лигандом, т. е. соединением со значительным зарядом на атоме кислорода и относительно низкой кратностью связи между атомами мышьяка и кислорода.

По известной методике [231] получены комплексы вида $\text{M}(\text{O—O})\text{F}_3(\text{OTFA})_2$, где $\text{M} = \text{Nb}$, Ta . Синтезированные соединения плохо растворяются в органических растворителях. Значения молярной электропроводности свидетельствуют о молекулярной структуре комплексов, которые охарактеризованы данными элементного, рентгенофазного и спектроскопического анализов [231]. При взаимодействии пентахлоридов Nb и Ta с ОТФА получены комплексы, имеющие полимерную структуру [232].

В настоящее время известно несколько комплексов солей $\text{Mn}(\text{II})$ с ОТФА и ОТФФ, однако их устойчивость на воздухе и при комнатной температуре ограничена, что существенно затрудняет их изучение [233]. Поэтому наши знания относительно их стехиометрии, магнитных и спектральных свойств весьма неполны. Упомянутые выше лиганды имеют значительные дипольные моменты, что в некоторых случаях благоприятствует стабилизации комплексов переходных элементов, как, например, в случае солей $\text{Mn}(\text{III})$. В связи с этим описаны способы получения, результаты элементного анализа, спектральные и магнитные свойства комплексов состава $\text{Mn}(\text{OTFF})_3\text{Cl}_3$ и $\text{Mn}(\text{OTFA})\text{Cl}_3$. Синтезированные комплексы устойчивы в большом количестве растворителей. Приведены данные [233] по молярной электропроводности в ацетоне, нитрометане, а также ИК-спектры в области 4000—250 см^{-1} . Комплексные соединения марганца исследованы также в работах [87, 88, 189, 192, 193].

Изучены равновесные и кинетические реакции железа (III) с органическими основаниями ОТФФ и ОТФА [234], определены константы равновесия образования комплексов 1:1 для окиси трифениларсина. Установлено, что реакция образования комплекса является реакцией первого порядка. Спектры аддуктов имеют максимум поглощения в областях 510 нм (ОТФА) и 480 нм (ОТФФ). Получены комплексные соединения ОТФА с солями железа (II) 235 и ртути (II) [236]. Установлено, что синтезированные соединения имеют тетраэдрическую структуру. Комплексы Fe(II) и Fe(III) с окисями trimethyl- и трифениларсина на исследованы в работах [88, 192, 193, 236].

Комплексные соединения рения представлены в работах [237, 238]. Исследовались [239] комплексы BF_3 с сульфоксидами, аминоксидами, фосфин- и арсиноксидами типа $\text{R}_n\text{XO}\cdot\text{BF}_3$ ($\text{R}=\text{Me, Et}$). Сняты спектры ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{19}F (при различных температурах) и ^{31}P [239]. Опубликованы данные по исследованию комплексообразующих свойств окиси трибензиларсина [240].

Заканчивая рассмотрение многочисленных исследований комплексов окисей третичных арсинов с различными металлами, следует отметить, что связь в изучаемых комплексах во всех случаях много прочнее, чем в аналогичных комплексах с фосфороганическими соединениями. Это свойство ОТА широко используется в координационной химии при синтезе новых комплексных соединений, расширяющих наши представления о комплексообразовании в водных и неводных растворах.

VI. ЭКСТРАКЦИЯ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ И ВОДЫ

Наибольшее количество работ в этом направлении связано с экстракцией азотной кислоты. На способность окисей триалкиларсина или их гидратов взаимодействовать с разбавленной азотной кислотой в спиртовой среде указывалось в работах [30, 241, 242]. В результате такого взаимодействия удалось получить кристаллические солеобразные продукты присоединения $[\text{Alk}_3\text{AsOH}]\text{NO}_3$. Известны также аддукты азотной кислоты с окисями алкиларсина [14, 29, 30, 121] и триариларсина [30, 57, 89, 243].

Многочисленные данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и измерения электропроводности продуктов присоединения кислот к ОТА позволили установить две возможные структуры аддуктов в твердом состоянии:

а) $\text{R}_3\text{AsO}\dots\text{HX}$ — структура, предполагающая наличие водородной связи;

б) $[\text{R}_3\text{AsOH}]^+\text{X}^-$ — ионная структура.

Строение продуктов присоединения окисей третичных арсинов к кислотам в соотношении 1:1 в каждом конкретном случае зависит от многочисленных факторов, основным из которых является природа аниона кислоты и сила основания.

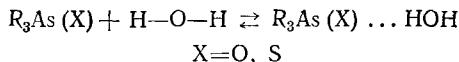
Изучая электропроводность аддукта окиси трифениларсина с азотной кислотой в ацетонитриле, авторы [243] установили, что исследуемый аддукт частично ионизируется под влиянием растворителя. Кроме того, взаимодействием RPh_3AsO или ее гидрата с концентрированной HNO_3 получен динитрат трифениларсина $\text{Ph}_3\text{As}(\text{NO}_3)_2$. Соединение чрезвычайно гигроскопично и легко гидролизуется в присутствии следов влаги. Из раствора динитрата трифениларсина в ацетоне, обработанного петролейным эфиром, выпадает кристаллический комплекс окиси трифениларсина с азотной кислотой. Подробное исследование экстракции азотной кислоты приведено в работе [244], авторы которой пока-

зали, что взаимодействие кислоты и органического основания носит ступенчатый характер и сводится к постепенному замещению молекул воды в структуре гидратированного экстрагента. Так, при концентрации HNO_3 , равной 0,1—1,0 M, образуется аддукт состава 1:1 с соэкстракцией воды. При увеличении концентрации кислоты отношение кислота — реагент увеличивается при соответствующем уменьшении отношения вода — кислота.

Авторы [244] предположили, что комплекс имеет состав $\text{R}_3\text{AsO} \cdot \text{XHNO}_3 \cdot \text{YH}_2\text{O}$ с переменными значениями X и Y, зависящими от концентрации азотной кислоты в водной фазе и экстрагента в органической.

Природа ассоциатов воды и азотной кислоты с органическим основанием детально исследована в работах [245, 246]. Экстракция HNO_3 в растворы окиси трифениларсина в дихлорэтане изучалась как по распределению, так и методом ИК-спектроскопии. Доля свободной, гидратированной и протонированной окиси определяется как логарифмическая функция значений ионной активности азотной кислоты в водной фазе, которая рассчитывается из соответствующих (приведенных к равновесной активности воды в водной фазе) констант гидратации, константы протонирования и значения ионной активности азотной кислоты. Отмечается, что в случае триоктилфосфин- и трифениларсиноксида концентрация несвязанной окиси (по сравнению с трифенил- и трибензилфосфиноксидами) слишком мала, чтобы принимать ее в расчет.

Определение энергетических характеристик процесса гидратации нейтральных арсиныльных соединений представляется необходимым как с точки зрения понимания и количественного описания процессов экстракции, так и для установления электронодонорной способности этих производных с применением воды в качестве эталонного акцептора электронов [247]. С этой целью методом ИК-спектроскопии в растворе CCl_4 определены стандартные энталпии (ΔH°), энтропии (ΔS°), изменения свободных энергий (ΔG_{298}°) и константы равновесия (K°) процесса [248]:



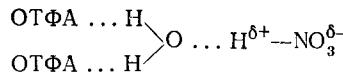
При добавлении воды к растворам ОТА в CCl_4 наблюдается появление в ИК-спектрах узкой интенсивности полосы при 3700 см^{-1} (ν_s) и широкой размытой полосы при 3300 — 3280 см^{-1} (ν_{as}), интенсивность которых возрастает при увеличении концентрации воды в растворе. Одновременно с этим происходит смещение частоты валентных колебаний арсиныльной группировки ($\nu_{\text{As}=\text{O}}$) с 890 см^{-1} до 875 см^{-1} . Это означает, что в условиях эксперимента образуется комплекс $\text{R}_3\text{AsO} \dots \text{H}_2\text{O}$ за счет межмолекулярной водородной связи протонов воды с неподеленными парами кислорода арсиныльной группировки.

Рассчитанные константы гидратации арсиноксидов существенно выше значений, полученных для фосфиноксидов [247]. Вопреки ожиданию замена алкильных радикалов при мышьяке на арильные мало сказывается на константах гидратации, которые лишь незначительно понижаются в ряду $\text{триоктил} > \text{диоктилфенил} > \text{октилдифениларсиноксид}$. Последовательность изменения констант гидратации для арсиноксидов полностью совпадает с рядом реакционной способности, рассчитанной по реакции образования комплексов с фенолом. При этом гидратация арсиноксидов в растворе CCl_4 является реакцией изоэнталпийной, так же как и реакция их комплексообразования с фенолом [174].

В отличие от арсиноксидов арсинсульфиды $\text{R}_3\text{As}=\text{S}$ являются более слабыми основаниями и обладают низкими константами комплексообразования.

зования с водой. В растворе CCl_4 не удается определить константу гидратации этих соединений из-за низкой концентрации гидратированной формы даже в условиях полного насыщения органического раствора водой. Константа равновесия процесса мало меняется с изменением длины и структуры радикалов при атоме мышьяка, и эти изменения целиком определяются энтропийными факторами. В отличие от этого термодинамические характеристики реакции гидратации фосфорильных соединений существенным образом зависят от природы заместителей при фосфоре [249]. Таким образом, изменения реакционной способности фосфор- и мышьякорганических экстрагентов в реакции гидратации вызываются различными причинами, что следует учитывать при установлении связи между электронной структурой этих соединений и их реакционной способностью.

ИК-спектры насыщенных азотной кислотой органических растворов ОТФФ и ОТФА (уравновешенных с водным раствором HNO_3), имеют два основных признака [245, 246]: а) с увеличением активности азотной кислоты интенсивность характеристических полос поглощения моногидратов понижается; б) валентные колебания PO - и AsO -групп смещаются в область низких значений частоты. Последние данные дают достоверную информацию о природе связи азотной кислоты с фосфорильным или арсинильным кислородом в протонированной форме. Более подробные сведения о природе связи в комплексе ОТФА· HNO_3 получены с помощью ИК-спектров органической фазы, приведенной в равновесии с 2 M кислоты, а также ИК-спектров твердого осадка ОТФА· HNO_3 в эмульсии гексахлорбутадиена [246]. Значительное ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) расщепление полосы асимметричного (ν_3) колебания нитрат-иона при 1380 см^{-1} свидетельствует о взаимодействии нитрат-иона с катионом, авторы относят ее к протонированной структуре вида ОТФА... H^{6+} — NO_3^{6-} с неполным переносом протона. Возможная структура смешанного ассоциата на основании анализа ИК-спектров может быть представлена в виде:



Предположение о частичном переносе протона от кислоты к атому кислорода воды было в дальнейшем подтверждено отсутствием полос, обусловленных H_3O^+ -ионом в спектре смешанного ассоциата. Аналогичные результаты получены ранее в работе [244]. По данным работы [250], в органическую фазу экстрагируется комплекс ОТФА· HNO_3 , где азотная кислота полностью вытесняет воду из органической фазы. Такие же выводы получены при изучении ИК-спектров растворов триоктиларсиноксида в CCl_4 после контакта с водой и азотной кислотой [251]. Понижение интенсивности полос поглощения валентных колебаний свободной и связанной воды при 3695 и 3350 см^{-1} и полосы $\nu_{As=O}$ при 890 см^{-1} указывает на вытеснение азотной кислотой воды из органической фазы и образование моносольвата $R_3AsO \cdot HNO_3$.

При замене фенильного кольца на октильный радикал в сравнимых условиях в ряду $Ph_3AsO < Ph_2As(O)Oct < PhAs(O)Oct_2 < Oct_3AsO$ константа экстракции HNO_3 возрастает почти в 7 раз [251]. Константа экстракции повышается также с увеличением длины радикала R и при переходе от алифатических к алициклическим радикалам (табл. 3). При этом экстракционная способность арсиноксидов линейно связана с их реакционной способностью в процессах донорно-акцепторного типа, что в свою очередь подтверждает качественные выводы о решающей роли основности арсиноксидов при жидкостной экстракции неорганических

ТАБЛИЦА 3

Эффективные константы экстракции азотной кислоты из водных растворов растворами арсиноксидов в CCl_4 [251]

Экстрагент	\bar{K}_{HNO_3}	Экстрагент	\bar{K}_{HNO_3}
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$	2 220*	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{AsO}$	16 020
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{O})\text{C}_8\text{H}_{17}$	7 630	$(\text{C}_9\text{H}_{19})_3\text{AsO}$	21 390
$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O})(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	10 910	(цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$) $_3\text{AsO}$	37 250

* В дихлорэтане

кислот и солей. В то же время нет никаких оснований выделять триалкиларсиноксиды в отдельную группу экстрагентов, извлекающих азотную кислоту по особому механизму, отличному от механизма экстракции ОТФА. Вероятнее всего, речь должна идти о чисто количественном повышении константы экстракции в результате замены арильных радикалов на алкильные. В этом смысле арсиноксиды являются полными аналогами фосфиноксидов, для которых подобные свойства хорошо известны.

Полученные результаты демонстрируют резкое (в 10^3 раз) повышение экстракционной способности арсиноксидов по сравнению с фосфорорганическими аналогами. Это явление трудно объяснить, тем более что некоторые из авторов принимают концепцию $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения неподеленных электронных пар арсилильного кислорода с $4d$ -вакантными орбиталями атома мышьяка. В этом случае вся разница между фосфором и мышьякоганическими соединениями сводится к незначительному различию в электроотрицательностях атомов Р и As (2,19 и 2,18) и некоторому увеличению длины связей для мышьяка из-за увеличения его радиуса ($r_{\text{P}}=1,10 \text{ \AA}$, $r_{\text{As}}=1,21 \text{ \AA}$) при практически одинаковой гибридизации.

Эти различия не объясняют значительного повышения основности и реакционной способности арсилильных соединений, а также изменения энергии и силовой постоянной связи $\text{As}-\text{O}$. Более обоснованной является модель арсилильной группировки, где связь носит координационный характер As^+-O^- и сопряжение арсилильного кислорода с мышьяком невелико. В этом случае ОТА являются скорее аналогами N-оксидов, чем фосфиноксидов, что проявляется при сравнении реакционной способности этих классов соединений.

Приимая во внимание, что одной из причин повышения реакционной способности соединений R_3EO является размер атома Э, авторы работ [252—256] предприняли попытку классификации изменения экстракционной способности в ряду $\text{R}_3\text{NO}-\text{R}_3\text{PO}-\text{R}_3\text{AsO}-\text{R}_3\text{SbO}$ ($r_{\text{N}}=0,75 \text{ \AA}$, $r_{\text{P}}=1,11 \text{ \AA}$, $r_{\text{As}}=1,24 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sb}}=1,41 \text{ \AA}$). Возрастание основности кислорода при замене фосфора на мышьяк обусловлено, по мнению авторов, уменьшением энергии связи элемент—кислород, о чем свидетельствуют данные ИК-спектров окисей триалкильных производных элементов Vb группы: $\nu_{\text{P=O}}=1170 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{As=O}}=884 \text{ см}^{-1}$. Силовая константа для AsO в 1,47 раза меньше, чем для PO . Уменьшение энергии связи происходит вследствие увеличения межатомного расстояния, а также, видимо, из-за затрудненности взаимодействия $2p$ -электронов кислорода с вакантными $4d$ -орбиталями мышьяка. Кроме того, изменения экстрак-

ционной способности в ряду $R_2CO < R_2SO < R_3PO < R_3AsO < R_3SbO$ авторы объясняют также изменением электроотрицательности элементов, которая в представленном ряду экстрагентов падает из-за изменения ионности связи элемент — кислород, степени ковалентности и прочности связи.

Структура радикалов R при атоме мышьяка оказывает существенное влияние на процесс распределения азотной кислоты между водной и органической фазами. Проблематичным является утверждение авторов [252] о скачкообразном изменении механизма экстракции азотной кислоты при переходе от арильных к алкильным органическим производным четырехкоординационного мышьяка. В этом случае предлагается вариант [252], когда возрастание основности соединения приводит к замене водородной связи переносом протона. Впрочем, в последней работе этих же авторов [257], посвященной изучению комплексообразования азотной кислоты с окисями фосфинов, арсинов и аминов, установлена линейная зависимость между экстракцией азотной кислоты и числом фенильных заместителей в молекулах окисей третичных арсинов, что отрицает скачкообразное изменение свойств в данной реакционной серии.

Отмечая заметный прогресс в области изучения экстракции азотной кислоты ОТА, достигнутый авторами [257], заметим, что выводы работ [251] и [257] совершенно совпадают, хотя их авторы исходили из разных механизмов экстракции (сольватного и ионного соответственно). Вероятно, что свойства экстрактов азотной кислоты в изучаемых системах существенно зависят от условий эксперимента, таких как температура, тип применяемого разбавителя, концентрации экстрагента и кислоты. Можно с большим основанием утверждать, что экстракция азотной кислоты разбавленными растворами ($<0,01 M$) ОТА в CCl_4 при $25^\circ C$ и концентрации $HNO_3 < 0,01 M$ происходит по сольватному механизму. В пользу этого факта говорят внутренне согласованные линейные зависимости между свободной энергией процесса экстракции HNO_3 и аналогичными величинами для процессов донорно-акцепторного типа [258].

Симбатное изменение свободных энергий всех рассмотренных реакций с изменением структуры радикалов при мышьяке при постоянном реакционном центре (арсилильном кислороде) не оставляет сомнений в том, что донорно-акцепторные процессы с участием ОТА подчиняются правилу линейности свободных энергий (табл. 4). Для реакций арсилильных соединений с кислотами в органических растворителях наилуч-

ТАБЛИЦА 4

Зависимость между изменениями свободных энергий $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$ процессов донорно-акцепторного типа и реакционными константами заместителей:
 $-\Delta G_i = \Delta G_0 + \rho \sum \sigma_i$

ΔG_i	σ_i	ΔG_0	ρ	r	s	n
$-\Delta G_{HNO_3}^0$	σ^*	23,65	-0,5494	0,94	0,1824	5
$-\Delta G_{HNO_3}^0$	σ^Φ	13,73	-0,7779	0,96	0,1499	5
$-\Delta G_{H+(CH_3NO_2)}^0$	σ^*	6,72	-0,0643	0,97	0,0124	9
$-\Delta G_{H+(CH_3NO_2)}^0$	σ^Φ	5,76	-0,0751	0,96	0,0145	10
$-\Delta G_{H+(H_2O)}^0$	σ^*	3,06	-0,1546	0,99	0,0182	6
$-\Delta G_{H+(H_2O)}^0$	σ^Φ	0,78	-0,1861	0,95	0,3122	6

шие результаты получены при использовании констант σ^* , которые обеспечивают высокие коэффициенты корреляции r при низких значениях s . Применение резонансных констант σ_R и общих констант σ , описывающих совместное индукционное и резонансное влияние заместителей на реакционный центр, оказалось успешным лишь для общих констант σ^Φ Кабачника, введенных для непосредственно присоединенных к атому фосфора заместителей.

Таким образом, в пределах изученного ряда соединений для описания реакционной способности арсиныльных соединений в процессах ЭДА-типа нет необходимости вводить новые константы заместителей, присоединенных к атому мышьяка, а можно использовать табулированные значения констант σ^* и σ^Φ . Проведенный корреляционный анализ позволяет также сделать вывод о преимущественно индукционном механизме передачи электронных влияний в молекулах мышьякорганических соединений. Во всяком случае наблюдаемое физико-химическими методами резонансное взаимодействие фенильного кольца с атомом мышьяка в ароматических арсиноксидах не оказывает заметного влияния на реакционную способность МОС. Корреляция электронодонорной способности арсиноксидов с общими константами σ^Φ не противоречит индукционной модели передачи электронных влияний в молекулах МОС [259], так как, по мнению некоторых исследователей [258], в σ^Φ превалирует индукционная составляющая.

Следует отметить, что вопросу изучения продуктов взаимодействия ОТА с галогенводородными кислотами уделяется не меньше внимания, чем экстракции азотной кислоты. Однако предлагаемая экстракционная система с HCl является пока мало изученной. Модель экстракции HCl аналогична представленной ранее для азотной кислоты, т. е. молекулы кислоты по мере увеличения ее концентрации вытесняют молекулы воды, соединенные с органическим основанием [244]. В работе [57] исследованы ИК-спектры твердого аддукта хлористоводородной кислоты с ОТФА. Авторы наблюдали сложное поглощение высокой интенсивности в области 2750 — 2000 cm^{-1} , которое является признаком гидроксильной группы при наличии сильной водородной связи. Поведение аддукта в ацетонитриле позволило отнести его к слабым электролитам.

Окиси 10-алкил(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов с HCl в водно-спиртовой среде или кипящем бензole дают продукт присоединения состава $1:1$ [260]. Наиболее вероятной, по мнению авторов, является структура аддукта, предполагающая наличие водородной связи без передачи протона. Подробное изучение систем HBr и HI показало, что в экстракционном поведении обе кислоты схожи [244]. Так, при исходной концентрации водной кислоты $0,1$ — $2,0 \text{ M}$ они дают аддукты состава $1:1$. Соэкстракция одного моля воды с каждым молем кислоты наблюдается ниже указанной концентрации. Система окись третичного арсина — HBr либо HI исследована также в работах [57, 89, 260]. Специально поставленными опытами [261] показана возможность выделения в результате исследуемого взаимодействия дигалогенидов третичных арсинов. Оказалось, что при достаточном избытке кислоты дигалогениды становятся основными продуктами реакции, что возможно лишь при условии их относительно высокой устойчивости к гидролизу.

Среди всех исследованных кислот хлорная кислота показала наиболее четко определяемые экстракционные характеристики [244]. Насыщение достигается при концентрации кислоты, равной $0,1 \text{ M}$; образующийся при этом аддукт имеет состав $\text{R}_3\text{AsO} : \text{HClO}_4 = 1:1$. Установлено также, что каждый моль воды соэкстрагируется с молем хлорной кислоты, входящим в органическую фазу. Взаимодействие хлорной кис-

лоты с ОТФА подробно изучалось в работе [57]. Полученное соединение содержало катион трифенилоксиарсения, так как определение электропроводности и ее высокое значение в ацетонитриле ($\lambda \text{ см}^2/\text{г-экв}\cdot\text{ом} > 100$) свидетельствовало о том, что соединение имеет ионную структуру. Известно, что хлоруксусные кислоты по силе можно расположить в ряд: моно- $<$ ди- $<$ трихлоруксусная кислота.

Спектроскопическое изучение продуктов взаимодействия ОТА и кислот в соотношении 1:1 показало, что ИК-спектры твердых аддуктов можно разделить на три типа [89, 134, 262].

1. ИК-спектр аддукта основания со слабой монохлоруксусной кислотой содержит три основных полосы в диапазоне 1800—3000 см^{-1} . Эти полосы показывают изменение интенсивности, соответствующее силе кислоты или силе основания. Для подобных аддуктов характерна слабая водородная связь.

2. С сильной трихлоруксусной кислотой исследуемые основания образуют аддукты, у которых в спектре отсутствуют полосы, характеризующие гидроксильную группу, но есть полоса широкого и интенсивного поглощения в области низких частот. Полоса $\nu_{\text{as}=\text{o}}$ смещается в направлении низких частот. Спектр аналогичен спектру веществ, имеющих симметричные водородные связи без переноса протона к кислороду основания. По мнению авторов данной статьи, для таких аддуктов характерна самая сильная водородная связь. Установлено также, что изменение состояния вещества не вызывает значительных различий в спектре. Аналогичные результаты получены и в работе [260].

3. Спектр аддуктов дихлоруксусной кислоты с ОТФА изменяется в зависимости от состояния вещества [262]. Авторы рассматривают его как промежуточный спектр между рассмотренными выше двумя спектрами. Исследование ИК-спектра аддукта дихлоруксусной кислоты с окисью триметиларсина показало сильную водородную связь с переносом протона [262]. В спектре выделен триплет 1720, 1655 и 1580 см^{-1} в области полосы асимметричных колебаний CO_2 -группы. Дополнительные протонные полосы 1720 и 1580 см^{-1} исчезают при дейтерировании.

Для выделения окисей третичных арсинов часто используют их способность взаимодействовать с пикриновой кислотой с образованием кристаллической соли [29, 263—265]. Установлено, что окись метилен-бис(дифениларсина) с пикриновой, стифниновой и пикролоновой кислотами образует соответствующие гидроксипирараты, -стифнаты, -пиролонаты [16].

Рассмотренный в данном разделе материал показывает, что взаимодействие окисей третичных арсинов с протонными кислотами (кислотами Бренстеда) является сложным процессом, механизм которого определяется типом рассматриваемой кислоты. Варьирование структуры радикалов при мышьяке мало сказывается на экстракционной способности соединений, вызывая чисто количественные изменения в пределах одного механизма экстракции. Напротив, изменение типа экстрагирующей кислоты часто вызывает изменение характера взаимодействия кислоты с экстрагентом от комплексов со слабой водородной связью до образования чисто ионных структур. Это свойство мышьякорганических экстрагентов следует тщательно учитывать при изучении экстракции солей металлов из кислых водных растворов.

VII. ЭКСТРАЦИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Изучение комплексообразующей способности различных классов мышьякорганических соединений способствовало выявлению среди них некоторых эффективных экстрагентов. Так, в серии работ А. М. Розена

с сотр. [250, 252—256] изучено влияние структуры реакционного центра на экстракцию и проведено сопоставление экстракционной способности окисей триоктилфосфина, трифениларсина и триоктиларсина. Установлено, что экстракционная способность фосфор- и мышьяксодержащих окисей приближенно описывается общим уравнением, а максимальная экстракционная способность практически достигается на уровне арсин-окисей. Отмечается, что в отличие от экстракции R_3PO , неорганические кислоты способны вытеснять металлы из органической фазы, содержащей ароматические арсиноксиды [250, 252—256].

Изучена экстракция металла-анионов типа ReO_4^- и TeO_4^- из 1 M раствора хлористоводородной кислоты. Полученные константы экстракции заметно отличают мышьякорганические соединения от их фосфорсодержащих аналогов. Причину данного факта авторы [252—256] усматривают в различной способности окисей к протонированию, обусловленной природой связи PO и AsO [137].

Методом активационного анализа проверена возможность экстракции окисью триоктиларсина более 40 элементов периодической таблицы, причем подробно изучена экстракция $Fe(III)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Hf(IV)$, $Zn(IV)$ [266]. Большое значение для оценки реакционной способности экстрагента представляют данные авторов по определению констант равновесия реакций образования галогенидных комплексов Zn и Cd . Одновременно установлено, что экстракция Hf и Zr в значительной степени отличается от извлечения названных элементов окисями фосфинов. Основное различие заключается в исключительной устойчивости образующегося с увеличением концентрации кислоты иона $(Oct_3AsOH)^+$, присутствие которого в растворе резко уменьшает экстракцию металлоидов [266].

С целью выяснения характера взаимодействия между экстрагируемым металлом и триоктиларсиноксидом методом колебательной спектроскопии исследован состав экстрактов, образующихся при извлечении молибдена (VI) из сернокислых растворов. Показано, что окись триоктиларсина эффективно извлекает молибден (VI) из серно-, соляно- и азотнокислых растворов. Максимум экстракции независимо от типа кислоты наблюдается в области значения pH 2—3. Авторы [267] установили, что экстракция Mo (VI) из сульфатных растворов происходит в виде молибденсодержащих кислот. Приведенные данные полностью согласуются с результатами исследования экстракции $CoCl_2$ растворами R_3NO , R_3AsO , R_3PO в бензole и CCl_4 [66]. Эффективная константа экстракции кобальта независимо от растворителя уменьшается при переходе от R_3NO , R_3AsO к R_3PO на пять порядков.

Возможность количественного извлечения уранилнитрата была впервые изучена Питчем [268]. При исследовании раствора ОТФА в хлороформе он показал, что уранил-ионы полностью извлекаются из азотнокислых растворов с pH 2—3. Добавление $NaNO_3$ или $Ca(NO_3)_2$ повышает коэффициент распределения и расширяет границы эффективной экстракции. Применение в процессе ЭДТА делает возможным проведение селективного извлечения урана [269]. Позднее появилась работа, в которой рассмотрены способы селективной экстракции железа (III), в частности в присутствии урана (VI), при концентрации соляной кислоты $\geq 8 M$ [270].

Среди трансурановых элементов (M^{3+}) исследована экстракция америция (III), кюрия (III), прометия (III) в циклогексановые растворы окиси триоктиларсина из водных растворов с переменным содержанием азотной кислоты и нитрата лития [271]. Сходство зависимостей коэффициентов распределения M^{3+} от концентрации HNO_3 и $LiNO_3$ при по-

стоянстве концентраций экстрагентов для трилауриламина и окиси триоктиларсина привело авторов к выводу о том, что экстрагирующим соединением является комплекс ОТОА· HNO_3 . Установлено также, что в изученном случае по экстракционным свойствам окись триоктиларсина существенно отличается от фосфорсодержащего аналога. При этом в случае экстракции смесью трилауриламина и окись триоктиларсина наблюдается синергетический эффект, величина которого мало зависит от соотношения экстрагентов и природы M^{3+} . При замене в такой смеси мышьякорганического соединения на аналогичный фосфорсодержащий лиганд наблюдается как синергетический, так и антисинергетический эффекты.

Наиболее подробно процесс экстракции актиноидов ОТА рассмотрен в работе [272] на примере изучения распределения индикаторных количеств урана, плутония и нептуния, находящихся в различных степенях окисления, между водными азотнокислыми растворами и растворами алифатических и ароматических арсиноксидов в дихлорэтане. Основываясь на известных линейных зависимостях между \bar{K}_{HNO_3} и константами экстракции актиноидов (An) триалкиларсиноксидами, следовало ожидать в данном реакционном ряду симбатного повышения \bar{K}_{An} с резким увеличением констант экстракции из-за перехода к ионообменному механизму процесса. Показано [272], что все исследованные окиси третичных арсинов являются сильными экстрагентами трансурановых элементов и имеют значения \bar{K}_{An} от 10^8 до 10^{11} в зависимости от типа экстрагируемого иона, степени его окисления и структуры изучаемого экстрагента. Константы экстракции актиноидов увеличиваются в ряду $\text{Pu(IV)} < \text{Np(IV)} < \text{Np(VI)} < \text{U(VI)} < \text{Pu(VI)}$, достигая значения 10^{11} (моль/л) $^{-2}$ при экстракции плутония (VI).

Эти величины более чем на три порядка превосходят константы экстракции актиноидов изомерными фосфиноксидами и входят в число наиболее высоких среди всех известных в настоящее время. Порядок экстрагируемости металлов как фосфиноксидами, так и арсиноксидами не меняется, что является аргументом в пользу единого механизма экстракции актиноидов элементоорганическими экстрагентами $R_3\text{EO}$ при $\mathcal{E}=\text{P}$ или As . Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что для всех изученных актиноидов, независимо от степени окисления, экспериментально определенные коэффициенты распределения K_p и константы экстракции \bar{K}_{An} поникаются при замещении фенильных радикалов в молекуле арсиноксида на октильные заместители [273].

Количественные зависимости между основностью ряда окисей третичных арсинов с ароматическими и алифатическими радикалами при мышьяке и константами экстракции актиноидов из водных азотнокислых растворов исследованы в работе [274]. Полученный линейный характер зависимости \bar{K}_{HNO_3} и pK_a означает, что распределение протонных кислот между водной и органической фазами в стандартных условиях для данного ряда соединений определяется основностью арсинильного кислорода и, следовательно, может служить мерой его электронодонорной способности. При переходе от протонных кислот к апротонным солям металлов линейные зависимости между pK_a соединений и константами экстракции сохраняются, однако рост основности ОТА (в отличие от их фосфорсодержащих аналогов) сопровождается понижением экстракционной способности по отношению ко всем изученным актиноидам.

Попытка описать процесс экстракции актиноидов с помощью индексов электронодонорной способности (K_{HosH_5} и ΔH_t^0) оказалось менее удачной, так как корреляционные параметры этих уравнений несколько ухудшились. Авторы [274] установили также, что значения \bar{K} для HNO_3

и для актиноидов связаны между собой линейными соотношениями, но в отличие от фосфорорганических экстрагентов они носят антибатный характер, т. е. экстракционная способность R_3AsO при последовательной замене арильных радикалов R на алкильные возрастает при извлечении протонных кислот и падает при экстракции актиноидов.

Таким образом, соединения мышьяка обладают определенными особенностями, отличающими их от фосфорорганических производных и связанными со спецификой их электронной и пространственной структуры. Оба эти фактора в состоянии вызвать наблюдаемый эффект, но отсутствие неэмпирических квантовохимических расчетов для соединений мышьяка и термодинамических параметров экстракционных равновесий с участием мышьякорганических производных не позволяет в настоящее время отдать предпочтение какому-либо из возможных объяснений. Однако полученные результаты не оставляют сомнений в перспективности применения мышьякорганических экстрагентов в процессах глубокой очистки водных растворов от радиоактивных и токсичных элементов. Можно надеяться, что по мере расширения работ с применением окисей третичных арсинов будут открыты и другие сферы использования этого интереснейшего класса элементоорганических соединений, как в аналитической и координационной химии, так в гидрометаллургических сорбционно-экстракционных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Doak J., Freedman L. J. Organomet. Chem. Rev. 1969, v. 5, p. 151.
2. Dub M. Organometallic Compounds. New York: Springer — Verlag, 1972.
3. Crow J. P., Cullen W. R. Organometallic Derivatives of the Main Group Elements, v. 4, London, 1972, p. 355.
4. Doak J., Freedman L. J. Organomet. Chem., 1973, v. 48, p. 195.
5. Wardell J. L. Ibid., 1978, v. 6, p. 162.
6. Dyke W. J. C., Davies G., Jones W. J. J. Chem. Soc., 1931, p. 185.
7. Marvel F. Am. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 379.
8. Friedrich M. E., Marvel F. Ibid., 1930, v. 52, p. 376.
9. Burrows G. J. Proc. Roy. Soc., 1935, v. 68, p. 72.
10. Blicke F. F., Cataline F. L. J. Am. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 419.
11. Blicke F. F., Safir S. R. Ibid., 1941, v. 63, p. 575.
12. Bauer H. Ibid., v. 67, p. 591.
13. Gilman H., Stuckwisch C. G. Ibid., 1941, v. 63, p. 3532.
14. Камай Г. Ж. общ. химии, 1935, т. 5, с. 1402.
15. Jones E. R., Mann F. G. J. Chem. Soc., 1954, p. 294.
16. Cookson R. C., Mann F. G. Ibid., 1949, p. 67.
17. Meridianian A., Zingaro R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 5, p. 187.
18. Michaelis A. Ann., 1902, B. 320, S. 180, 196, 211, 231.
19. Carson J. F., Wong F. F. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 1467.
20. Hiatt R. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 559.
21. Гаврилова В. И., Чернокальский Б. Д., Камай Г. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2289.
22. Copley D. B., Fairbrother F., Thompson A. J. Less-Common Metals, 1965, v. 8, p. 256.
23. Copley D. B., Fairbrother F., Thompson A. Ibid., 1965, v. 62, p. 15746.
24. Braunholdtz J. T., Mann F. G. J. Chem. Soc., 1957, p. 3285.
25. Müller E., Teissier B., Eggensperger H., Rieker A., Scheffler K. Ann. Chem., 1967, B. 705, S. 54.
26. Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Камай Г. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1396.
27. Фрейдлина Р. Х. В кн.: Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 88.
28. Michaelis A. Ann., 1902, B. 321, S. 218.
29. Steinkopf W., Schwen R. Ber., 1921, B. 54B, S. 2795.
30. Разуваева Г. А., Малиновский В. С., Година Д. А. Ж. общ. химии, 1935, т. 5, с. 724.
31. Mann F. G., Pope W. I. J. Chem. Soc., 1922, v. 121, p. 1757.
32. Etienne A. Compt. rend., 1945, v. 221, p. 562.
33. Morgan N., Micklenthwait A. J. Chem. Soc., 1929, v. 95, p. 1473.

34. Рейтв О. А., Бундель У. Г. Ж. общ. химии, 1955, т. 25, с. 2324.
35. Рейтв О. А., Бундель У. Г. Вестник МГУ, серия физ.-мат. и ест. наук, 1955, т. 5, с. 85.
36. Крафт М. Я., Розина С. А. ДАН СССР, 1947, т. 55, с. 833.
37. Auger V. Compt. rend., 1923, v. 137, p. 927.
38. Jones E. R., Mann F. G. J. Chem. Soc., 1958, p. 1719.
39. Campbell I. G., Poller R. C. Ibid., 1956, p. 1195.
40. Lyon D. R., Mann F. G. Ibid., 1942, p. 666.
41. Zuckerkandl F., Sinai M. Ber., 1921, B. 54, S. 2470, 2488.
42. Leibig J., Wöhler F. Ann. Chem., 1934, S. 150.
43. Seppelt K. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 434, S. 5.
44. Seppelt K. Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 806.
45. Seppelt K., Lentz D., Rysel H. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 439, S. 5.
46. Карпухин В. В., Соколов И. А. Изв. вузов, цветная металлургия, 1971, с. 84.
47. Kharasch M. S., Jensen E. V., Weinhouse S. J. Org. Chem., 1949, v. 14, p. 429.
48. Кузьмина Н. М., Попова Г. Б. Ж. прикл. химии, 1973, т. 36, с. 2098.
49. Zingaro R. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1972, v. 192, p. 72.
50. Zingaro R., Irgolic K. J. Organomet. Chem., 1977, v. 138, p. 125.
51. Howell G. V., Williams R. L. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 117.
52. Beveridge A. D., Harris G. S., Inglis F. Ibid., 1966, p. 520.
53. Harris G. S., Ali M. F. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1968, 4, p. 5.
54. Jensen K. A. J. Anorg. Chem., 1943, B. 250, S. 268.
55. Jensen K. A. Ibid., 1943, B. 250, S. 257.
56. Mann F. G., Wilkinson A. J. J. Chem. Soc., 1957, p. 3346.
57. Harris G. S., Inglis F. J. Chem. Soc., A, 1967, p. 497.
58. Камай Г., Чернокальский Б. Д. ДАН СССР, 1959, т. 28, с. 299.
59. Watson A., Sveithla G. Analyst, 1975, v. 100, p. 489.
60. Watson A., Sveithla G. Ibid., 1975, v. 100, p. 584.
61. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, London, 1958.
62. Jacob E. J., Samdal S. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5656.
63. Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Камай Г. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 829.
64. Fayet J. P., Pradayrol M., Durand M. Bull. soc. chim. France, 1972, v. 1, p. 63.
65. Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Ахмадуллина Ф. Ю. ДАН СССР, 1975, т. 222, с. 893.
66. Николаев А. В., Мазалов Л. Н., Гальцова Э. А., Юматов В. Д. Там же, 1974, т. 217, с. 865.
67. Ласкорин Б. Н., Якшин В. В., Филиппов Е. А., Коршиков А. А. Координац. химия, 1977, т. 3, с. 1150.
68. Durand M., Laurent J. Bull. soc. chim. France, 1969, v. 1, p. 48.
69. Ketelare R. F., Delbeke F. T., Van der Kelen G. R. J. Organomet. Chem., 1971, v. 28, p. 217, 225.
70. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Зыкова Т. В., Василенко Г. И., Измайлова З. М., Шихарева Н. А. ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1323.
71. Зыкова Т. В., Чернокальский Б. Д., Салсхутдинов В. А., Рябченко И. Б. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 621.
72. Закиров Д. У., Савдур В. И., Гамаюрова В. С., Чернокальский Б. Д., Сафин И. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 910.
73. Осокин Д. Я., Сафин И. А., Нураддинов И. А. Теор. экспер. химия, 1977, т. 13, с. 64.
74. Закиров Д. У., Сафин И. А., Гамаюрова В. С., Савдур В. И., Кузьмин В. К., Аладьев М. М., Чернокальский Б. Д. ДАН СССР, 1977, т. 235, с. 1343.
75. Анферов В. П., Верзилов В. С., Гречишкун В. С., Юсупов М. З. Ж. структ. химии, 1971, 12, с. 924.
76. Stec W. J., Morgan W. E., Albridge R. C., Van Wezer I. R. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 219.
77. Шагидуллин Р. Р. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, т. 7, с. 1490.
78. Beacon G. B., Green J. H. S. Spectrochim. Acta, 1969, v. 25A, p. 355.
79. Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Аввакумова Л. В., Чернокальский Б. Д. Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по химии ФОС. М.: Наука, 1972, с. 230.
80. Milicev S. Spectrochim. Acta, 1974, v. 30A, p. 255.
81. Wilkins C. J., Hagen K., Hedberg L., Shen Q. J. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6352.
82. Konaka S., Kimura M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46 p. 413.
83. Karakida K., Kuchitsu K. Inorg. Chem. Acta, 1976, v. 16, p. 29.
84. Jacob E. J., Samdal S. J. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5656.
85. Braunholdz J. T., Mann F. G. J. Chem. Soc., 1957, p. 3288.
86. Goodgame D. M. L., Cotton F. A. Ibid., 1961, p. 2298.
87. Goodgame D. M. L., Cotton F. A. Ibid., 1961, p. 3735.
88. Rodley G. A., Goodgame D. M. L., Cotton F. A. Ibid., 1965, p. 1499.

89. *Hadzi D.* *Ibid.*, 1962, p. 5128.
90. *Jensen K. A., Nielsen P. H.* *Acta Chem. Scand.*, 1963, v. 17, p. 1875.
91. *Merijanian A., Zingaro R.* *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 187.
92. *Phillips D. J., Tyree S. C.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 1806.
93. *Bernstein J., Halman M., Pinchas S., Samuel D. J.* *Chem. Soc.*, 1964, p. 821.
94. *Deacon G. B., Green I. H. S.* *Spectrochim. Acta*, 1969, v. 25A, p. 355.
95. *Pettit L. D., Turner D.* *Ibid.*, 1968, v. 24A, p. 999.
96. *Chremos F., Kaufmann Zingarok R.* *J. organomet. Chem.* 1970, v. 22, p. 647.
97. *Choplin F., Kaufmann G.* *Spectrochim. Acta*, 1970, v. 26A, p. 2113.
98. *Jaffe H. H.* *J. Chem. Phys.*, 1954, v. 22, p. 1430.
99. *Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А.* Уралгильдеева А. К. *ДАН СССР*, 1967, т. 174, с. 1359.
100. *Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1235.
101. *Шагидуллин Р. Р.* Проблемы орг. и физ. химии, 1971, с. 132.
102. *Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Аввакумова Л. В.* Материалы научн. конф. ин-та орг. и физ. химии АН СССР. Киев, 1969, с. 82.
103. *Ladwig G.* *Monatsber. Dtsch. Akad. Wis. Berlin*, 1968, B. 10, S. 127.
104. *Bränden C. I.* *Acta Chem. Scand.*, 1963, v. 17, p. 1363.
105. *Костяновский Р. Г., Якшин В. В., Червин И. И., Зигмонт С. Л.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 2128.
106. *Якшин В. В.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1968.
107. *Brill T. B., Long G. G.* *Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 225.
108. *Rao C. N., Ramachandran J., Balasubramanian A.* *Canad. J. Chem.*, 1961, 39, p. 171.
109. *Modro T. A., Piekos A.* *Tetrahedron*, 1972, v. 28, p. 3867.
110. *Pauling L.* In: *The Nature of the Chemical Bond*. New York, 1960.
111. *Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Аввакумова Л. В., Чернокальский Б. Д.* Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по химии ФОС. М., 1972, с. 230.
112. *Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Чернокальский Б. Д.* Материалы Всесоюзн. конф. по исследованию строения органических соединений физическими методами. Киев: Изд-во КГУ, 1971, с. 30.
113. *Лобанов Д. И.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: ИНЭОС, 1969.
114. *Eller P. G., Corfield P. W. R.* *Chem. Commun.*, 1971, p. 105.
115. *Burrows G. R., Turner E. E.* *J. Chem. Soc.*, 1921, v. 119, p. 426.
116. *Aeschlimann I. A.* *Ibid.*, 1925, v. 127, p. 811.
117. *Топтыгин А. А., Гатилов Ю. Ф.* Уч. зап. Казанского пед. ин-та, 1968, с. 30.
118. *Horner K., Winkler H. W.* *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 455.
119. *Гатилов Ю. Ф.* В сб.: Научные аспекты стереохимии органических производных мышьяка, Уч. зап. Казанского пед. ин-та, 1971, с. 25.
120. *Гатилов Ю. Ф., Ионов Л. Б., Ямбушев Ф. Д.* Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 2250.
121. *Гатилов Ю. Ф., Ионов Л. Б., Гаврилов В. И.* Там же, 1972, т. 42, с. 540.
122. *Гатилов Ю. Ф., Ионов Л. Б., Молодцов С. С.* Там же, 1972, т. 42, с. 1535.
123. *Гатилов Ю. Ф.* Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, Казань: КГУ, 1975.
124. *Разуваев Г. А., Малиновский В. С.* Ж. общ. химии, 1935, т. 5, с. 722.
125. *Turner G. C., Addison C. C., Sowerby D. B. J.* *Organomet. Chem.*, 1968, v. 12, p. 369.
126. *Hadzi D. J.* *Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 74.
127. *Hadzi D., Kobilarov N.* *J. Chem. Soc.*, 1966, A, p. 439.
128. *Hadzi D. J.* *Chem. Phys.*, 1956, v. 53, p. 760.
129. *Nylen P. Z.* *anorg. allgem. Chem.*, 1941, B. 246, S. 227.
130. *Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Камай Г.* Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2108.
131. *Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А.* Там же, 1973, т. 43, с. 1939.
132. *Камай Г., Гаврилов В. И., Чернокальский Б. Д.* Там же, 1972, т. 42, с. 1530.
133. *Денеш.* В кн.: Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971.
134. *Bravo R., Laurent J.-P.* *Compt. rend.*, 1978, v. 286C, p. 143.
135. *Ласкорин Б. Н., Якшин В. В., Филиппов Е. А., Любосветова Н. А.* В сб. Всесоюзн. конф. по экстракции, Рига: Зиннатне, 1977, т. 1, с. 99.
136. *Hadzi D., Klofutar C., Oblak S. J.* *Chem. Soc.*, 1968, A, p. 905.
137. *Krasovec F., Klofutar C.* Proc. of Int. Conf. of Solvent Extraction Chemistry. Amsterdam: North — Holland Publishing Co, 1967, p. 509.
138. *Klofutar C., Krasovec F., Kusar M.* *Croat. Chem. Acta*, 1968, 40, p. 23.
139. *Гаврилов В. И., Батина Л. Б., Чернокальский Б. Д., Камай Г.* Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 564.
140. *Гельфонд А. С., Галляметдинов Ю. Г., Халиков Н. А., Чернокальский Б. Д.* Там же, 1976, т. 46, с. 2077.
141. *Гамаюрова В. С., Саевур В. И., Дайнеко З. Г., Чернокальский Б. Д.* *ДАН СССР*, 1976, т. 226, с. 577.
142. *Streuli C. A.* *Anal. Chem.*, 1959, v. 31, p. 1652.
143. *Streuli C. A.* *Ibid.*, 1960, v. 32, p. 985.

144. Степанов Б. И., Королев Б. А., Боканов А. И. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 316.
145. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Сокальская Л. И. ДАН СССР, 1975, т. 223, с. 1405.
146. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Любосветова Н. А., Чернокальский Б. Д. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1118.
147. Якишин В. В., Любосветова Н. А., Тымонюк М. И., Ласкорин Б. Н. ДАН СССР, 1979, т. 245, с. 1406.
148. Матросов Е. И., Цветков Е. Н., Миронова З. Н., Малеванная Р. А., Кабачник М. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1333.
149. Якишин В. В., Тымонюк М. И., Ласкорин Б. Н. ДАН СССР, 1979, т. 247, с. 128.
150. Чернокальский Б. Д., Байрамов Р. Б., Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А., Камай Г. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 618.
151. Чернокальский Б. Д., Байрамов Р. Б., Камай Г. ДАН СССР, 1968, т. 180, с. 1406.
152. Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Камай Г. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 151.
153. Гатилов Ю. Ф., Перов В. А. Там же, 1973, т. 43, с. 1135.
154. Гатилов Ю. Ф., Перов В. А. Там же, 1973, т. 43, с. 1138.
155. Гатилов Ю. Ф., Перов В. А. Там же, 1972, т. 42, с. 538.
156. Гатилов Ю. Ф., Абалонин Б. Е., Измайлова З. М. Уч. зап. Казанского пед. ин-та, 1973, т. 123, с. 62.
157. Гатилов Ю. Ф., Краличкина М. Г., Ковырзина В. П. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1291.
158. Старшов И. М., Камай Г. Там же, 1954, т. 24, с. 2044.
159. Гатилов Ю. Ф., Абалонин Б. Е., Измайлова З. М. Там же, 1975, т. 45, с. 48.
160. Harris G. S., Inglis F., McKechnie J., Cheung K. K., Fergusson G. Chem. Commun., 1967, p. 442.
161. Чернокальский Б. Д., Байрамов Р. Б., Залетов Р. З., Камай Г. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2565.
162. Чернокальский Б. Д., Еникеев Ш. Г., Байрамов Р. Б. Там же, 1970, т. 40, с. 2648.
163. Шагидуллин Р. Р., Изосимова С. В., Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 695.
164. Whately T. L. Nature, 1966, 212, р. 279.
165. Чернокальский Б. Д., Байрамов Р. Б., Камай Г. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 143.
166. Horner L., Oldiger H., Hoffmann H. Ann. Chem., 1959, v. 626, p. 26.
167. Dahlmann J., Austenat L. Ibid., 1969, 729, 1.
168. Камай Г., Чернокальский Б. Д., Мойсак Л. И. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1287.
169. Чернокальский Б. Д., Еникеев Ш. Г., Байрамов Р. Б., Кавиев А. К., Камай Г. Там же, 1970, т. 40, с. 2648.
170. Чернокальский Б. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, Казань: КХТИ, 1967.
171. Streitwieser A. Chem. Rev., 1956, 56, p. 585.
172. Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1058.
173. Кучерук Л. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. наук. Казань: КГУ, 1978.
174. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Федорова Л. А., Любосветова Н. А. ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 1123.
175. Якишин В. В., Любосветова Н. А., Зарубин А. И., Ласкорин Б. Н. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1556.
176. Schindlbauer H., Stenzenberger H. Monatsh. Chem., 1968, B. 99, S. 1468.
177. Davenport D. A., Farris F. F., Robinson W. R. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, v. 7, p. 613.
178. Farris F. F., Robinson W. R. J. Organomet. Chem., 1971, v. 31, p. 375.
179. Чернокальский Б. Д., Насыбуллина С. С., Шагидуллин Р. Р. Изв. вузов, химия и хим. технология, 1966, т. 9, с. 918.
180. Mann F. G. J. Chem. Soc., 1932, p. 958.
181. Saraswathi N., Soundararajan S. Proc. Chem. Symp., 1970, p. 1.
182. Becke-Goehring M., Thielemann H. Z. anorg. Chem., 1961, B. 308, S. 33.
183. Greendes I., Dahl R. Spectrochim. Acta, 1970, v. 26A, p. 541.
184. Kolar F., Zingaro R., Irgolic K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 2981.
185. Гольдштейн И. П., Галиметдинов Ю. Г., Гурьянов Е. Н., Гельфонд А. С., Чернокальский Б. Д., Коцеков К. А. ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1076.
186. Mulliken R. S., Person W. B. In: Molecular Complex. New York: Intersci. Publ., 1969.
187. Goodgame D. M. L., Goodgame M., Cotton F. A. J. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4161.
188. Goodgame D. M. L. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 139.
189. Goodgame D. M. L., Cotton F. A. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5774.
190. Dei A., Zatteschi D., Saceoni L. Gazz. chim. Ital., 1974, v. 104, p. 1033.
191. Tayim H. A., Thabet S. K., Karkanaawi M. U. Inorg. Chem. Letters, 1972, v. 8, p. 235.
192. Karayannis N. M., Miculski C. M., Strocko M. J., Pytlewski L. L., Labes M. M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2691.

193. Phillips D. J., Tyree S. G. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5774.
194. Sandhy S., Sandhy R. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 2295.
195. Brodie A. M., Hunter S. H., Rodley G. A., Wilkins C. J. Inorg. Chem. Acta, 1968, v. 2, p. 195.
196. Brodie A. M., Hunter S. H., Rodley G. A., Wilkins G. J. J. Chem. Soc., 1968, A, p. 987.
197. Goodgame D. M. L., Goodgame M., Cotton F. A. Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 239.
198. Prick P., Bluszkeus P., Birker R. Cryst. Struct. Commun., 1977, v. 6, p. 437.
199. Mani F. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, v. 7, p. 447.
200. Галеев А. М., Чадаева Н. А., Усманов З. И. Координац. химия, 1977, т. 3, с. 380.
201. Horner S. M., Tyree S. G. Inorg. Chem., 1962, p. 1221.
202. Sheldon I. C. J. Chem. Soc., 1961, p. 750.
203. Sandhy S. S., Aulakh J. S. Ind. J. Chem., 1973, v. 2, p. 46.
204. Pannattioni C., Graziani R., Bandoli G., Zarli B., Bombiery G. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 320.
205. Bandoli G., Graziani R., Zarli B. Acta Crystallogr., 1968, v. B24, p. 1129.
206. Forsellini E., Graziani R., Cassol A., Bombiery G. Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1969, 27, p. 87.
207. Graziani R., Zarli B., Cassol A., Bombiery G., Forsellini E., Tondello E. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 2116.
208. Zarli B., Graziani R., Forsellini E., Croatto U., Bombiery G. J. Chem. Soc., 1971, D, p. 1501.
209. Hart F. A., Newbery J. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, p. 318.
210. Zimmer L., Lieser K. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, v. 7, p. 1163.
211. Bullick J. I. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 2257.
212. Hart F. A., Newbery J. E. Ibid., 1966, v. 28, p. 1334.
213. Zarli B., Panattoni C. J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1967, v. 3, p. 111.
214. Du Preez J. H., Gellatly B. I., Laing M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, v. 38, p. 1872.
215. Gibson H. L. J. Chem. Soc., 1977, p. 1062.
216. Plymale D. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, p. 236.
217. Zalkin A., Forrester I. D., Templeton D. H. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2881.
218. Hadzi D., Kobilarov N. J. Chem. Soc., 1966, A, p. 1334.
219. Cousins D. R., Hart F. A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 2965.
220. Sandhy S. S., Aulakh G. S. Ibid., 1975, v. 37, p. 581.
221. Harrison P. G., Lane B. C., Zuckerman R. J. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1537.
222. Paul R. S., Sharpe P., Singh H., Gupta P., Shadha S. Indian J. Chem. Sect. A, 1977, v. 15A, p. 653.
223. Sandhy S. S., Sindhy J. K., Syndhy G. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 2099.
224. Nardelli M., Pellizi C., Pellizi G. J. Organomet. Chem., 1977, 125, p. 161.
225. Das V. G. K., Kitching W. Ibid., 1968, v. 13, p. 523.
226. Kitching W., Das V. G. K., Moore C. Y. Ibid., 1970, 22, p. 399.
227. Milicev S., Hadzi D. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, 7, p. 745.
228. Milicev S., Hadzi D. Inorg. Chem. Acta, 1977, v. 21, p. 201.
229. Poots R. A. J. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1284.
230. Lindquist I., Zackrisson M. Acta Chem. Scand., 1960, 14, p. 453.
231. Anthony E., Stimpson D. R. Bull. soc. chim. France, 1975, 1, p. 517.
232. Copley D. V., Fairbrother F., Thompson A. J. Less-Common Metals. 1972, v. 8, p. 287.
233. Contreras E., Riera V., Uson R. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1965, v. 8, p. 256.
234. Vandell J. K., Sulin N. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 448.
235. Forster D., Goodgame D. M. L. J. Chem. Soc., 1965, p. 454.
236. Gibson J. F., Cotton S. A. J. Chem. Soc., 1971, A, p. 859.
237. Maque J. T., Wilkinson G. Ibid., 1966, p. 1437.
238. Johnson N. P., Lock C. J. L., Wilkinson G. Ibid., 1964, p. 1054.
239. Bravo R., Durand M. Org. Magn. Reson. S, 1973, p. 357.
240. Parris G., Long G. J. Inorg. Chem., 1970, v. 32, p. 1585.
241. Challenger F., Peters A. J. Chem. Soc., 1929, p. 2610.
242. Raiziss G. W., Cavron J. L. In: Organic Arsenic Compounds, New York: Chem. Catalog. Comp., 1923, p. 424.
243. Tranter G. C., Addison C. C., Sowerby D. B. J. Organometal. Chem., 1968, v. 12, p. 369.
244. Linder D. E., Zingaro R. A., Irgolic K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 1999.
245. Senegačnik M., Klofutar C., Palik S., Smrekar L. Ibid., 1970, v. 32, p. 1659.
246. Senegačnik M. Ibid., 1971, v. 33, p. 2635.
247. Ласкорин Б. Н., Якинин В. В., Шарапов Б. Н. ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 1140.
248. Ласкорин Б. Н., Якинин В. В., Любосветова Н. А. Радиохимия, 1976, т. 18, с. 840.
249. Ласкорин Б. Н., Якинин В. В., Шарапов Б. Н., Скоробаров Д. И. И. Всесоюзн. конф. по химии урана. М.: ЦНИИ Атоминформ, 1974, с. 46.

250. Розен А. М., Николотова З. И. ДАН СССР, т. 183, с. 1350.
251. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Любосветова Н. А., Ми��такова Р. Г. Радиохимия, 1977, т. 19, с. 769.
252. Розен А. М., Николотова З. И. Междунар. конф. по экстракции. Гаага, 1971, Доклад Р-62.
253. Розен А. М., Николотова З. И., Вашман А. А. В сб.: Химия процессов экстракции. 1972 Изд. «Наука», с. 41.
254. Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А. ДАН СССР, 1973, т. 209, с. 1368.
255. Розен А. М. I Всесоюзн. конф. по химии урана. М.: ЦНИИ Атоминформ, 1974, с. 65.
256. Розен А. М. Тезисы I Всесоюзн. конф. по гидрометаллургии. М., 1974, с. 174.
257. Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А., Касумова Л. А. Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, с. 113.
258. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Любосветова Н. А., Чернокальский Б. Д. ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 893.
259. Чернокальский Б. Д., Гаврилов В. И., Гельфонд А. С. В кн.: Строение и реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978, с. 187.
260. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1543.
261. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. Там же, 1977, т. 47, с. 624.
262. Hadzi D. J. Chem. Soc. A, 1970, p. 418.
263. Vaughan I. R., Tarbell D. S. J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 144.
264. Beeby M. H., Mann F. G. J. Chem. Soc., 1951, p. 886.
265. Lyon D. R., Mann F. G., Cookson G. H. Ibid., 1947, p. 662.
266. Irgolic K., Zingaro R., Linder D. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, p. 1841.
267. Ласкорин Б. Н., Федорова Л. А., Егоров И. Ф., Любосветова Н. А. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 353.
268. Pietsch R., Nagl G. Z. anal. Chem., 1965, B. 208, S. 328.
269. Keil R. Ibid., 1977, B. 283, S. 357.
270. Pietsch R. Microchim. Acta, 1967, v. 4, p. 708.
271. Blair A. J. F., Michael H. Ber. Kernforschungsanlage Jülich, 1966, B. 24S, S. 434.
272. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Филиппов Е. А., Любосветова Н. А., Белов В. А., Архипова Г. Г. Тр. IV симп. «Исследования в области переработки облученного топлива». Каравы Вары, 1977, с. 22.
273. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Филиппов Е. А., Любосветова Н. А., Белов В. А., Архипова Г. Г. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 702.
274. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Филиппов Е. А., Любосветова Н. А. ДАН СССР, 1979, т. 249, с. 651.