

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1986

TOM LV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543:541.49

## ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Кузнецов В. В.*

Обобщены литературные данные по применению внешнесферных комплексов, образующихся из координационно-насыщенных внутрисферных комплексов и находящихся во внешней сфере лигантов, катионных частиц или молекул органических растворителей, в современной аналитической химии. Показано, что особенности внешнесферных комплексов, состоящие в их относительно невысокой устойчивости и малой энергии активации для процессов во внешней сфере, в совокупности с их разнообразием позволяют эффективно использовать эти комплексы для разделения, выделения и особенно определения неорганических и органических веществ. Обсуждено достижимое при этом улучшение чувствительности, избирательности и экспрессности аналитических определений.

Библиография — 277 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1409
II. Особенности внешнесферных комплексов — основа их аналитического применения . . . . .	1410
III. Химико-аналитические свойства внешнесферных комплексов . . . . .	1412
IV. Заключение . . . . .	1427

## I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к практическому использованию внешнесферных комплексов (ВК) и представлений о внешнесферной координации в аналитической химии существенно возрос в последние годы. Это связано с необходимостью решения большого числа актуальных практических задач, что требует серьезного совершенствования традиционных методов и способов анализа на основе нетривиальных подходов и новых теоретических концепций. Существенного улучшения чувствительности и избирательности, понижения предела обнаружения и сокращения длительности выполнения анализа можно достигнуть, используя химико-аналитические свойства ВК. Однако обобщения, посвященные применению ВК в аналитической химии, в обзорной литературе практически отсутствуют. Информация, имеющаяся в обзоре [1] и монографиях [2, 3], относится в основном к применению ВК лишь в фотометрическом анализе неорганических веществ, в то время как роль ВК в современной аналитической химии гораздо более существенна и многогранна [4]. Успехи химии ВК [5—11] позволяют по-новому рассмотреть литературные данные об интересных аналитических возможностях рассматриваемой группы соединений.

Внешнесферное комплексообразование используют для получения аналитической информации об объекте анализа не только в фотометрии [3, 12—14] и флуориметрии [3, 13—17], но также в методах экстракции

[13, 18—20], в ионометрии [21—24] и хроматографии [25—28]. ВК применяют также при анализе следов элементов [29], в методах концентрирования микроэлементов [30—32], в химии органических реагентов [3], при анализе разнообразных органических веществ [33—35]. Они находят применение в качестве аналитических форм в микрокристаллоскопии [36], в качественном анализе и гравиметрии [37, 38], в титриметрии [39, 40], при работе в водно-органических растворах [39—44], при автоматическом анализе [45—47] и в некоторых других случаях [48, 49]. Таким образом аналитическое применение ВК составляет достаточно широкую и самостоятельную область использования комплексных соединений в аналитической химии. Своевобразие химико-аналитических свойств ВК обусловлено особенностями координации во внешней сфере и термодинамическими свойствами этих соединений. Поэтому целесообразно кратко рассмотреть наиболее важные для аналитических целей аспекты химии ВК.

## II. ОСОБЕННОСТИ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ — ОСНОВА ИХ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Имеющиеся в литературе определения ВК неоднозначны. Обычно ВК определяют как соединения, образующиеся при присоединении к координационно-насыщенному комплексу электронейтральных [2] или заряженных [3] лигандов. При этом подчеркивается отсутствие связи внешнесферного лиганда с центральным атомом [5, 10, 50—53] вплоть до отождествления ВК с ионными парами [54—56]. Неоднозначность определений устранена в работе [57], отражающей многолетний опыт ленинградской школы по изучению внешнесферного комплексообразования. Принципиально важным является тот факт, что ВК образуется между насыщенным по координационному числу внутрисферным комплексом и любой частицей, находящейся во внешней сфере. Новой химической связи непосредственно с центральным атомом исходного реагента при этом не образуется, так как взаимодействие во внешней сфере и непосредственная химическая связь осуществляются между лигандами внутренней и частицами внешней сферы. Частицы внешней сферы могут быть обобщенно охарактеризованы как лиганды — доноры или акцепторы электронных пар [59], в чем, возможно, находят отражение современные представления о координационной связи [60]. Характерной особенностью ВК является их определенная устойчивость к сольватической диссоциации в полярных растворителях, свойственная комплексным соединениям вообще [61].

Ионные пары отличаются от ВК [53, 57—59], они появляются в результате кулоновского взаимодействия полностью или частично сольватированных ионов, в то время как ВК образуются за счет донорно-акцепторного взаимодействия и проявляют заметные признаки ковалентной связи [58]. Зависимость потенциальной энергии системы от расстояния между ионами в ионных парах монотонна. При ионизации же ВК необходимо преодолеть некий потенциальный барьер, величина которого определяется энергией активации [62], малой для взаимодействий во внешней сфере [8, 56, 57]. Поэтому в принципе возможно и существование ионных пар и ВК в растворе [53].

Координирующим центром ВК, представляющих интерес для аналитической химии обычно являются внутрисферные комплексные катионы, комплексные анионы [7, 8, 10] или нейтральные хелаты [26, 27]. Разнообразие внешнесферных частиц, которыми могут быть обладающие электронодонорными свойствами сложные и комплексные [63] анионы, нейтральные молекулы органических реагентов или растворителей [11] и отличающиеся электроноакцепторными свойствами катионы органических оснований [57], по-видимому, в значительной степени предопределяет достаточно широкое распространение ВК. При этом используемые в практике анализа особенности таких соединений нельзя объяснить только электростатическим взаимодействием. ВК отличаются и от

анизотропных [2, 10] и разнолигандных [3] комплексов, что не всегда учитывалось при оценке их аналитического применения [1]. Анионные комплексы металлов, являющиеся координационными центрами соответствующих ВК, не всегда содержат такое число ацидолигандов, которое предписывается координационным числом иона металла [5, 57]. Внешнесферные комплексы, содержащие во внутренней и внешней координационных сферах комплексные формы одного и того же металла, в работе [64] названы многокомплексными. Отнесение ВК к так называемым «сверхкомплексам» [65] признано нецелесообразным [10].

Вопрос о природе химической связи во внешней сфере сложен. Наиболее существен вклад донорно-акцепторного взаимодействия, а электростатический вклад составляет лишь часть внешнесферных сил [8, 11, 53, 56–59, 66]. В общем случае рекомендовано учитывать ион-дипольное взаимодействие, водородную и ковалентную связи, силы структурирования растворителя, дисперсионные силы и влияние внешних электрических полей [56]. Проблемы внешнесферной координации и ее экспериментально обнаруживаемые проявления в растворах и в кристаллах рассмотрены в литературе [8–11, 14, 56–59, 66, 67].

Трехмерная делокализация одноэлектронных состояний, как характерный признак координационной связи [60], проявляется в том, что местами контакта внешнесферных лигандов с внутрисферными комплексами обычно служат точки с наибольшими эффективными зарядами взаимодействующих частиц [10]. Появление или изменение полосы переноса заряда в электронных спектрах ВК считаются достаточно четким признаком внешнесферной координации [8, 10, 57, 58]. Перенос заряда обусловлен смещением волновых функций близлежащих возбужденных и основного состояний, поэтому в рассматриваемых системах он соответствует большему или меньшему ковалентному вкладу в химическую связь во внешней сфере. Это явление описано, например, для большого числа ВК на основе фенантролинатов металлов [3], для ВК гексамминрутения (III) с различными замещенными пентацианоферратами [68].

С проявлением ковалентного взаимодействия во внешней сфере можно также связать стереоселективность внешнесферного комплексообразования  $\Delta$ -(+)-,  $\Delta$ -(-)-*трист(этилендиамин)кобальта(III)* с анионом  $\Delta$ -*(глицинато)бис(оксалато)кобальта(III)* [69], локализованное закрепление фторид- и хлорид-ионов во внешней сфере гексасольватов алюминия в метаноле и этаноле [70], внешнесферную координацию молекул пиридина гексасольватом кобальта (II) в дейтерированном метаноле, установленную методом спин-решеточной релаксации [71]. Специфику внешнесферных сил, связанную с переносом заряда на разрыхляющие орбитали внутрисферного комплекса и с дисперсионным взаимодействием, подтверждает также объяснение возрастания устойчивости ВК *трист-2',2'-дипиридиликобальта(II)* с аммиаком, метил- и этиламиналами по мере усложнения лиганда [72]. Трехмерно ориентированная сольватация молекул координационно насыщенных хелатов переходных металлов органическими растворителями определяет наиболее выгодное с энергетической точки зрения положение лигандов во внешней сфере этих ВК [11]. Достаточно различающимися оказались эффекты перераспределения электронной плотности в перхлоратах гексадиметилформамид- и гексадиметилюформамиджелеза(III), оцененные расчетным путем [73].

Среди ВК с электроноакцепторной частицей во внешней сфере наибольший интерес для аналитической химии представляют соединения ацидокомплексов металлов с внешнесферными катионами ониевых соединений и основных органических красителей, которые в литературе обобщенно относят к ионным ассоциатам. Появившиеся в последнее время работы [67, 74–76] свидетельствуют о недостаточности электростатических представлений для описания свойств этих соединений. О ковалентном вкладе в связь во внешней сфере в таких системах можно судить, в частности, по результатам интерпретации полос переноса заряда в их электронных спектрах [67]. Такие данные имеются, например,

для соединений галогенидных анионных комплексов меди(II), железа(II), кобальта(II), ртути(II), палладия(II) и серебра с двухзарядным катионом N,N'-диметил-4,4'-дипиридила [74], для ВК ферроцианид-ионов с катионами различных гетероциклических аминов [75], ВК пентацианоферрата с координированными молекулами диметилсульфоксида и пиридина [76] и для других подобных комплексов [77]. О внешнесферной координации акцепторов электронных пар гексацианоферрат(II, III)-ионами свидетельствует сдвиг потенциала полуволны в более положительную область [53]. Специфика межионного взаимодействия 2-октилипиритина с различными анионами проявляется в уменьшении поляризации π-электронного облака ароматического катиона и образования водородных связей с ними, в частности, с тетрахлоргаллатионом [67].

Аналогичная информация о соединениях с акцепторной частицей основного красителя во внешней сфере в литературе практически отсутствует. Сформулировано предположение о локализованных контактах катионов таких красителей с анионами за счет неравномерности распределения электронной плотности в первых и возрастания вклада ион-дипольного взаимодействия в химическую связь [3, с. 137]. Возможно, кроме этого здесь имеет значение и тип гибридизации атомных орбиталей в ацидокомплексе, определяющий его геометрию, разность электротрищательностей центрального атома металла и донорного атома внутрисферного лиганда, ответственная за распределение атомных зарядов в этих анионах [78], а также упрочение ВК за счет сил структурирования растворителя [79]. Изложенному не противоречат данные по устойчивости соединений  $\text{BF}_4^-$  (расчетный заряд на атоме фтора —0,63 [78]) с катионами основных красителей. В ряду метиловый зеленый, фуксин, малахитовый, бриллиантовый зеленый и кристаллический фиолетовый константы устойчивости ( $\lg \beta$ ) ВК возрастают: соответственно 1,8, 2,0, 2,0, 2,6 и 3,2 [80]. При этом ВК с наиболее симметричной частицей во внешней сфере обладает наибольшей устойчивостью. Отмечена прочность ВК  $\text{SbCl}_6^-$  с катионом кристаллического фиолетового: этот комплекс полностью разрушается только в концентрированном аммиаке [13, с. 48].

Константы устойчивости внешнесферных соединений катионных комплексов ионов металлов с различными лигандами систематизированы в монографии [10]. Большая часть данных относится к соединениям на основе инертных внутрисферных комплексов Co(III) и Cr(III). Значительно меньше их для ВК железа(II, III), никеля(II), платиновых металлов [10] и для ВК нейтральных хелатов с молекулами органических растворителей во внешней сфере [11]. Примеров практического применения табличных значений констант устойчивости ВК в литературе по аналитической химии не найдено.

Концентрационные константы устойчивости некоторых ВК аквационов щелочных и щелочноземельных металлов с многоатомными анионами в водно-органических растворах [81] являются условными, так как они рассчитаны без учета побочных процессов. В этих системах ввиду лабильности координирующего центра особое значение приобретает разделение эффектов внешне- и внутрисферного комплексообразования — вопрос, отличающийся большой сложностью и окончательно не решенный [8].

Специфичность свойств ВК как химических соединений и определяет их практическое значение в аналитической химии.

### III. ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВНЕШНЕСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В аналитической химии реакции внешнесферного комплексообразования и сами ВК используют в рамках различных методов с целью качественного обнаружения и количественного определения, выделения и разделения неорганических ионов и органических веществ.

## 1. Основные области применения внешнесферных комплексов

Аналитическое применение ВК связано с процессами в растворах, где эти комплексы являются продуктами реакции или, реже, исходными реагентами. Использование ВК в анализе определяется их особенностями, позволяющими этим соединениям быть материальными носителями аналитических сигналов. К числу таких особенностей относятся малая растворимость в воде при более высокой растворимости в органических растворителях, характерная форма кристаллов, способность ВК, содержащего определяемый элемент, к соосаждению, интенсивное поглощение в видимой или УФ области спектра или яркая флуоресценция, способность ВК флотироваться на границе раздела фаз двух несмещающихся растворителей или экстрагироваться в органическую фазу.

Другой вариант применения ВК предусматривает формирование косвенного аналитического сигнала путем изменения концентрации образующих ВК ионов, или же выполнение им «передаточной» по отношению к этому сигналу функции посредством избирательной ионизации ВК по внешней сфере, нередко в сочетании с каким-либо динамическим процессом. Это становится возможным вследствие малой термодинамической устойчивости ВК и низкой энергии активации процессов замещения лигандов во внешней сфере. Поэтому ВК и реакции их образования используют для формирования косвенных аналитических сигналов в титриметрических методах с различными способами установления конечной точки — фотометрическим [39—44, 82], амперометрическим [83, 84], кондуктометрическим [85], потенциометрическим [82] и другими [86, 87]. Отмеченные особенности ВК играют существенную роль при применении их в качестве электродноактивных веществ в мембранных жидкостных ионселективных электродов, при многократном повторении сорбционных и десорбционных процессов в системах хроматографического разделения и при быстром образовании ВК в проточных автоматических анализаторах.

Интенсивный аналитический сигнал за счет образования ВК, например их сильное поглощение или большая флуоресценция, позволяет добиться достаточно низкого предела обнаружения [12—17]. Существен-

Таблица 1

Области применения внешнесферных комплексов в аналитической химии  
[1—4, 12—28, 30—35]

Внешнесферный комплекс		Область применения
координирующий центр	внешнесферная частица	
$ML_n^{x+}$ , $ML_{n-k}L_k^{*x+}$	$A^{y-}$ , $R^{y-}$	ф., э. ф., фл., э. фл., о., г., э., с., и. х.
»	$M^*X_m^{y-}$ , $M^*X_{m-k}A_k^{y-}$	ф., э. ф., о., г., л. х.
$MQ_q^{x+}$	$A^{y-}$ , $R^{y-}$ , $M^*X_m^{y-}$ , $M^*R_n^{y-}$	ф., э. ф., фл., э. фл., с., и., фт., о., г., и. х.
$MQ_q$	$mSolv$ , $HO-Si\equiv$	э., ж. х.
$M(OH_2)_n^{x+}$	$A^{y-}$ , $M^*X_m^{y-}$ , $M-A^{y-}$	в-о., и. х.
$M^{x+}.Solv$	$A^{y-}$ , $M^*X_m^{y-}$	э., в-о.
$MX_m^{y-}$ , $MX_{m-k}X_k^{*y-}$	$D^{x+}$	э. ф., э. фл., фт., с., и.
»	$B^{x+}$ , $Z^{x+}$	э., фт., с., и.
»	$M-B^{x+}$	и. х., л. х.

**Обозначения:** M — металл, L, Q — моно- и полидентатный лиганда, A — лиганд внешней сферы, R — анион окрашенного реагента, X — ацидолиганд,  $D^{x+}$ ,  $B^{x+}$ ,  $Z^{x+}$  — катионы основного красителя, органического основания и оневого соединения соответственно, M — матрица ионообменника, HO-Si — силикатель, Solv — органический растворитель; ф — фотометрия, э. ф. — э. фл. — экстракционная фотометрия и флуориметрия, фл — флуориметрия, о. — реакция осаждения, г. — гравиметрия, э. — экстракция, с. — соосаждение, фт. — флотация, и. — ионометрия, в-о. — реакции в водно-органических растворителях, л. х., и. х., ж. х. — лигандосбменная, ионосбменная, жидкостная хроматография.

ная зависимость свойств ВК от природы иона металла, внутри- и внешнесферных частиц нередко позволяет достигнуть и высокой избирательности определения. Примеры этому можно найти в разных областях применения ВК — в ионометрии [21—24], лигандообменной [25, 88] и других видах жидкостной хроматографии [26—28, 69, 89, 90], титриметрии в водно-органических растворах [39—44].

Химико-аналитические свойства ВК, обладающих инертной и лабильной внутренними координационными сферами, различны, и это нужно учитывать в практике анализа. В первом случае ситуация более проста, так как в процессе аналитического определения ВК диссоциирует лишь по внешней сфере. Во втором возможна диссоциация ВК и во внутренней сфере и, чтобы подавить ее и обеспечить максимальный выход аналитической формы, в раствор вводят избыток внутрисферного лиганда.

Разбавленные водные растворы большинства солей *s*-, *p*- и *d*-элементов, в которых анионы чаще являются однозарядными, при концентрациях ниже границы полной сольватации содержат только ВК [8]. Поэтому многие реакции, например комплексообразования [2, 8, 57, 91] и окисления-восстановления [92, 93], протекают через стадии разрушения ВК аква-ионов металлов и (или) образования промежуточных ВК. Образование таких ВК как источников аналитических сигналов практического значения не имеет, поэтому кинетическая роль ВК в настоящем обзоре не рассматривается.

Анализ литературных данных об аналитическом применении ВК позволяет осуществить их систематизацию, которая является, по-видимому, первой попыткой такого рода. Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что разнообразие типов ВК, находящих практическое применение, весьма велико, хотя использование их в различных методах анализа неравнозначно. Конкретные примеры рассмотрены ниже.

## 2. Реакция осаждения малорастворимых внешнесферных комплексов

Внутрисферные комплексы металлов имеют малые энергии гидратации и поэтому способны образовывать с достаточно крупными внешнесферными противоионами относительно малорастворимые в воде нейтральные ВК. Эта особенность ВК и была, по-видимому, впервые, использована Бьеरрумом при выделении тиоцианатных комплексов хрома(III) осаждением сульфатом хинолиния (см. [94]).

Количественные данные о растворимости малорастворимых ВК, составляющей обычно  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  моль/л, редко используют для обоснования их аналитического применения. Наиболее часто ее определяют, изучая равновесия образования ВК методом растворимости [95, 96] или термодинамику переноса [97, 98]. Аналитическое значение имеют наименее растворимые ВК. В воде ВК тем менее растворимы, чем крупнее составляющие их фрагменты. Например, при  $25^\circ$  растворимость гексамминкобальт(III) триоксалата составляет  $3,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л [99], а сульфата октаммин- $\mu$ -аминоолдикобальтихлорида  $10^{-7}$  моль/л [100]. Растворимость ВК можно рассчитать, зная их произведения растворимости [95, 96, 101, 102]; более точное определение требует учета устойчивости ВК в растворе и вклада побочных реакций координирующего центра и внешнесферных лигандов [102]. С увеличением ионной силы раствора растворимость ВК немного возрастает [95, 96, 102]. Соединения ацидо-комплексов металлов с внешнесферными органическими катионами, включающие более крупные частицы, обладают меньшей растворимостью. Например, для ВК  $CdI_4^{2-}$  с хромпиразолом она равна  $0,87 \cdot 10^{-3}$ , а с хромпиразолом II —  $7,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л [103]. Чем более гидрофобны внутри- и (или) внешнесферные частицы, тем значительнее растворимость такого ВК в водно-органическом растворителе [98].

Реакции осаждения ВК широко используют при идентификации ионов [37, 38] и фармацевтических препаратов [33], в микрокристаллографии [36], в гравиметрическом анализе, в различных вариантах осадительного титрования, а также для разделения элементов. Особая об-

ласть их применения — концентрирование микроэлементов соосаждением и флотацией.

Чаще всего определяемый элемент входит в состав ВК в виде внутрисферного комплекса, реже — является внешнесферной частицей. Данные о ВК, используемых в качестве весовых форм, приведены в ряде работ, в том числе в серии монографий [49, 82, 84, 86, 104—124]. Целенаправленный подбор лигандов или частиц внешней и внутренней координационных сфер позволяет относительно легко добиться необходимого аналитического эффекта. Так, гексамминкобальт(III) используют при гравиметрическом определении анионных форм бериллия [107], кобальта [82], хрома(III) [110], индия [111], фосфора [115], родия(III) [86] и урана [122], а внешнесферная координация органических оснований анионными комплексами элементов позволяет определять серебро [104], золото [105], кадмий [109], ртуть [84], цинк [124] и другие металлы [86, 117, 121, 123]. Использование ВК в гравиметрии расширяет возможности метода и позволяет получать гравиметрические формы с большой молекулярной массой, что уменьшает фактор пересчета и повышает точность анализа, особенно при определении малых количеств элементов. Например, можно определить до 5 мг серебра или молибдена в виде  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2] \cdot [\text{Ag}(\text{SCN})_2]$  (ен — этилендиамин) и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \cdot (\text{MoS}_4)$  соответственно [104, 114] или до 2 мг палладия в виде  $[\text{Pd}(\text{SCN})_4] \cdot [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2$  [116]. В качественных реакциях предел обнаружения достаточно мал и составляет доли микрограмма [36—38].

Реакции осаждения ВК в общем мало избирательны. Используя различные комбинации лигандов в сложных внутри- и внешнесферных частицах, можно достигнуть и избирательного осаждения. Например, определению золота в виде бромаурата бис(триметил)гексаметилендиаммина не мешают никель, медь, железо(III), цинк, кобальт [105]. Высокой избирательностью отличается гравиметрическое определение урана в виде  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{NO}_3)_2$  [122]. Избирательные реакции осаждения используют для выделения и разделения различных элементов: например, при осаждении сульфатов октаммин- $\mu$ -аминоолидикобальтихлоридом с целью их косвенного фотометрического определения [100], при отделении теллура от селена в виде  $[\text{Te}(\text{phen})_3]X_4$  (phen — 1,10-фенантролин, X —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) [125], tantalа от ниobia в виде  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{TaF}_7)$  [126] и ниobia от tantalа осаждением  $[\text{Fe}(\text{phen})_3] \cdot [\text{NbO}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5)_2]$  из тартратного раствора [127].

Известное распространение получили основанные на образовании малорастворимых ВК методы осадительного титрования с различными способами установления конечной точки. Их применяют для определения кобальта [82], серебра [85, 104], платины [86], анионных комплексов кадмия [109], олова [119], ртути [84], бора, железа(III), золота и других элементов с помощью четвертичных аммониевых оснований [87] и ониевых солей [128]. Высокая чувствительность определения достигнута при амперометрическом титровании  $\text{BiI}_4^-$  катионом протонированного 8-оксихинолина [83], а цинка — роданид-ионами в присутствии диантонирилметана и его аналогов и даже при визуальном титровании  $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$  хромпиразолом [124].

Косвенные титrimетрические методы, основанные на предварительном осаждении ВК [108, 109, 112], в настоящее время утратили свое значение. Однако можно определить до 15 мкг висмута осаждением его в виде  $[\text{Bi}(\text{SCN})_6] \cdot [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3$  после обработки осадка бикарбонатом и оттитровывания роданид-ионов по реакции умножения, обеспечивающей образование 114 молей иода на каждый моль металла [129].

Эффективным является применение ВК для концентрирования элементов. Большое структурное сходство некоторых малорастворимых ВК и соответствующих органических коллекторов [31] обеспечивает высокую полноту соосаждения элементов, входящих в состав внешней или внутренней координационных сфер. На 90%, например, соосаждается плутоний(IV) в виде ВК  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  с катионом бутилродамина при использовании в качестве коллектора нитрата бутилродамина с пределом

Таблица 2

## Основные направления применения внешнесферных комплексов в аналитической химии

Объект определения	Координирующий центр ВК	Внешнесферная частица	Метод определения *	Ссылки
P	[Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	г.	[49]
Pt	[Pt(thur) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	[Cr(SCN) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	г.	[86]
Cr	[(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> CoO <sub>2</sub> ·Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>5+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	г.	[110]
Ge	[Cd(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[Ge(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	г.	[112]
Co, Mo, Zn, Ln	[M(SCN) <sub>n</sub> ] <sup>x-</sup>	антимириновый краситель	с., эмис.	[130]
Nd, Sm, La	[Ln (диантипирилметан) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	SCN <sup>-</sup>	»	[131]
Tl	TIBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	акридин	фт., ф.	[134]
Tl	TICl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	папаверин	»	[135]
Pt, Pd, Au	MCl <sub>n</sub> <sup>-</sup>	цетилпиридиний	фт.	[136]
Hg	[Hg(phen) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	бромфеноловый синий	э. ф.	[146]
U	[UO <sub>2</sub> (oxin) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	бутилродамин	э. ф.	[149]
Sc	[Sc((NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> oxin) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	родамин С	э. фл.	[150]
B	[B (миндальная кислота) <sub>n</sub> ] <sup>-</sup>	малахитовый зеленый	э. ф.	[153]
Pt	PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	метиловый зеленый	»	[154]
Au	AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	хромпиразол I	»	[157]
Au	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	антимириновый краситель	»	[158]
Ga	GaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	родамин, акридиновый оранжевый	э. фл.	[160, 161]
Au	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	акридиновый желтый	э. ф.	[162]
Sb	SbCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	акридиновый оранжевый	»	[163]
Bi	BiI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	азометиновый краситель	»	[164]
Co	Co(SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	бронзантиновый зеленый	ф.	[166]
Bi	BiO(S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	цитилтриметиламмоний	э. ф.	[167]
Ru	[Ru(phen) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	SCN <sup>-</sup>	»	[176]

Cu	$[\text{Cu}(\text{дихинолил})_2]^+$	$\text{ClO}_4^-$ , нитрозо-R-соль	»	[177]
Cu	$[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$	дибромфлуоресцеин	»	[174]
Fe	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	пеларгоновая кислота	»	[175]
Cu	$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$	э. ф.	[179]
Ag	$[\text{Ag}(\text{кадион 2В})]^-$	тритон X-100	»	[181]
Hg	$[\text{Hg}_3(\text{ксиленол. оранж.})_2]^{2-}$	амберлит А-2	»	[182]
Ce	$\text{CeX}_n^{3-}$ ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )	цетилtrimетиламмоний	э. ф.	[189]
Tl	$\text{TlCl}_4^-$	бриллиантовый зеленый	э., ат. абс.	[197]
In, Tl ...	$\text{MCl}_4^-$	аликват	э.	[200]
Be	$[(\text{OH})_2\text{Be}(\text{малонат})_n]^{2-}$	»	э. ф.	[201]
Os, Ru	$\text{M}(\text{SCN})_6^{3-}$	оксид мезитила	э., ф.	[202]
$\text{ClO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$	$[\text{Cu}((\text{CH}_3)_2\text{phen})_2]^+$	$\text{ClO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$	э., ат. абс.	[49]
Cu	»	$\text{SO}_4^{2-}$ , пикрат	и.	[207]
Au, Ag	$[\text{M}(\text{thiur})_2]^+$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$	»	[208]
»	$\text{M}(\text{CN})_4^-$ , $\text{MCl}_4^-$	родамин Б	»	[209]
Ag	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	тетрадецилfosфоний	»	[210, 211]
Au	$\text{AuCl}_2^-$ , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$	тетрафениларсоний	»	[212]
Zn, $\text{SCN}^-$	$\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$	трибутилоктадециламмоний	»	[213]
Ag	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	гексадецилтриоктиламмоний	»	[214]
Ga	$\text{GaCl}_4^-$	этиловый фиолетовый	»	[215]
Ta	$\text{TaF}_6^-$	цетилпиридиний	»	[216]
Рацематы комплексов Co(III)	$\Delta-(+)-, \Delta-(-)-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$\Delta$ -(глицинато)-бис(оксалато)-cobальт(III)	л. х.	[69]
Рацематы органических кислот	$\Delta-(-)-, [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$	$\Delta-(-)-$ , $\Delta-(-)$ -анионы	»	[224]
Рацематы комплексов	»	$\Delta-(+), \Delta-(-)-[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	»	[224]
Динуклеотиды, цефалоспорины	$\equiv \text{SiA}-\text{R}-[\text{en Co}(\text{en})_2]^{3+}$ $\equiv \text{SiO}-\text{R}-[\text{en Co}(\text{phen})_2]^{3+}$	анионы динуклеотидов и цефалоспоринов	»	[225]
Au	$\text{AuBr}_4^-$ , $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	$\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)\text{NH}_2$	ж. х.	[159]
Ацетилацетонаты и др.	хелат Co(III), Cr(III)...	дизопропиловый эфир, $\text{HO}-\text{Si} \equiv$	»	[26, 27]
Хедаты металлов	»	хлороформ, $\text{HO}-\text{Si} \equiv$	»	[228]

Таблица 2 (окончание)

Объект определения	Координирующий центр ВК	Внешнесферная частица	Метод определения*	Ссылки
Al, In, Ga...	$M(\text{ксиленол. оранж.})_n]^-$	группы анионита	и. х.	[232]
Алкалоиды	$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$	алкалоиды	э., ат. абс.	[35]
Аминокислоты	$[\text{Ni}(\text{phen})_2]^{2+}$	аминокислоты	э., ат. абс.	[35]
Бензилпенициллин	$[\text{Cd}(\text{phen})_2]^{2+}$	бензилпенициллин	»	[35]
Полигидроксизтиленовые ПАВ	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	ПАВ	э. ф.	[185]
V, Ta, Nb, Sb, P	$[\text{K}((\text{CH}_3)_2\text{SO})_n]^+$	$\text{VO}_2\text{F}_3^{2-}$ , $\text{TaF}_7^{2-}$ , $\text{NbOF}_5^{2-}$ , $\text{SbF}_6^-$ , $\text{PF}_6^-$	в.-о. ф., титр.	[41]
Al, In, Ga, Tl, B	»	$\text{MF}_4^-$	»	[266]
Ti	»	$\text{TiF}_6^{2-}$	в.-о., ф. титр.	[271]
Pd, Pt	»	$\text{PdCl}_4^{2-}$ , $\text{PtCl}_6^{2-}$	»	[43]
Бензолсульфонаты	$[\text{Ba}(\text{OH})_2]_6^{2+}$	бензолсульфонаты	»	[256]
Нафталинсульфонаты	»	нафталинсульфонаты	»	[238]
Гидроксинафталинсульфонаты	»	гидроксинафталинсульфонаты	»	[257]
Аминонафталинсульфонаты	»	аминонафталинсульфонаты	»	[259]
Антрахинонсульфонаты	»	антрахинонсульфонаты	»	[260]
Алкилсульфонаты	»	алкилсульфонаты	»	[261]
Алкилсульфаты	»	алкилсульфаты	»	[44]

\* Обозначения см. в табл. 1; эмис. — атомно-эмиссионный, ат. абс. — атомно-абсорбционный методы; ф. титр. — фотометрическое титрование.

обнаружения 0,02 мкг Ри на 200 мл раствора. Так же полно выделяется серебро в виде ВК, образованного его хелатом с дитизоном и анионами азокрасителей во внешней сфере, а также другие элементы в виде иных ВК [31]. При соосаждении кобальта, молибдена, цинка и РЗЭ с солями антипириновых красителей в присутствии роданид-ионов возможна конкуренция лигандов за пребывание во внутренней сфере и образование двух типов соосаждающихся ВК [130, 131]. ВК фенантролинатов металлов с однозарядными анионами во внешней сфере хорошо соосаждаются с  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), что позволило достичнуть при абсолютном концентрировании коэффициента обогащения  $10^3$  [132].

Некоторые ВК с гидрофобными частицами во внутренней или внешней сферах обладают амфильтальными свойствами, что позволяет осуществлять их флотационное концентрирование, обычно с применением фотометрического анализа на заключительном этапе. Флотация ВК на основе фенантролинатов металлов рассмотрена в монографии [3]. Осуществляя этот процесс на границе раздела вода — смесь толуола с четыреххлористым углеродом, с помощью системы висмут — ализариновый красный — бриллиантовый зеленый можно определить до  $10^{-4}\%$  висмута в солях мышьяка с пределом обнаружения 0,5 мкг Ви на 25 мл раствора [133].

Примеры использования малорастворимых ВК в аналитической химии приведены ниже в табл. 2 [49, 86, 110, 112, 130—136].

### 3. Внешнесферные комплексы в фотометрии и флуориметрии

Применяемые в фотометрическом и химическом люминесцентном анализе ВК отличаются особым разнообразием, что обусловлено легкостью получения на их основе аналитических форм (см. табл. 1), обладающих интенсивным поглощением в видимой и УФ областях спектра или яркой флуоресценцией. Поглощающим центром в таких ВК могут быть внутрисферные комплексы (координационный узел ВК), внешнесферные частицы или оба партнера фотометрической реакции. За флуоресценцию чаще ответственны внешнесферные катионы. Определяемый элемент обычно входит во внутрисферный комплекс и реже является составной частью внешнесферной частицы. Окрашенные и флуоресцирующие ВК хорошо экстрагируются органическими растворителями, что позволяет осуществлять многочисленные экстракционно-фотометрические и экстракционно-флуориметрические определения [1—3, 12—17, 33, 34, 137—142]. Образующиеся при этом соединения обычно относят к ионным ассоциатам. Недостаточность традиционных представлений о таких соединениях была отмечена при рассмотрении свойств ВК фенантролинатов металлов с различными внешнесферными лигандами [2, 3]. В последние годы все более отчетливой становится тенденция рассматривать образование обсуждаемых здесь аналитических форм как результат взаимодействия сложных электронных систем, а не обобщенных противоположно заряженных ионов.

В фотометрии и флуориметрии широко используют ВК с молекулами гетероциклических полиаминов во внутренней сфере; обширный ассортимент внешнесферных лигандов таких комплексов позволяет разработать чрезвычайно большое число методов определения различных элементов [3, 14]. Природа внешнесферных лигандов в таких ВК существенна, так как она определяет способность аналитической формы к экстракции и избирательность определения. Хорошая экстрагируемость  $[\text{Fe}(\text{phen})_3] \cdot \text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), в случае перхлорат-иона коррелирующая с устойчивостью ВК [143], использована для определения этих анионов [49, 85]. Достигаемый при использовании ВК предел обнаружения различных элементов достаточно низок и составляет, например, 0,07 мкг Со на 6 мл раствора при определении кобальта в виде ВК его фенантролината с оксиксантовыми красителями [144] или  $10^{-5}$  мкг Ru на 1 мл раствора при определении рутения (II) в виде  $[\text{Ru}(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$  люминесцентным методом [145]. В последнем случае ковалентная гид-

ратация внутрисферного лиганда, приводящая к образованию карбинала-амина, обеспечивает усиление флуоресценции этого ВК. В литературе рассматривается возможность кооперации (т. е. внешнесферной координации) лигандов во ВК фенантролинатов металлов с анионами красителей, которая исключает взаимное вытеснение лигандов [146]. Внутренняя координационная сфера окрашенного ВК может быть и более сложной, как это наблюдается, например, при экстракционно-фотометрическом определении железа(III), висмута, индия, галлия и ряда других элементов в виде  $[M(\text{ПАР})(\text{АНТ})_3]\text{ClO}_4 \cdot n\text{CHCl}_3$  (ПАР — пиридиазорезорцин, АНТ — антипирин). Была найдена зависимость экстрагируемости этих ВК, оптических характеристик экстракта и сольватного числа от природы аниона внешней сферы [142]. Внешнесферные комплексы  $[\text{ReO}(\text{тиур})_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$  и  $[\text{ReO}(\text{тиур})_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (тиур — тиомочевина) использованы как аналитические формы при определении рения [117], соединение  $[\text{BiSO}_4(\text{окин})_3] \cdot X_4$  (окин — 8-оксихинолин,  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и т. п.) — при осадительно-фотометрическом определении висмута [147], а  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot [(C_6H_{13})_4\text{N}]$  — при косвенном определении перхлоратов обменной экстракцией (по ослаблению окраски органической фазы) [85].

Широкое применение в экстракционной фотометрии и флуориметрии нашли ассоциаты анионных комплексов элементов с внешнесферными окрашенными или флуоресцирующими катионами арил-, ди- и триарилметановых, ксантовых, акридиновых, ариламиновых, антипириновых, азо-, цианиновых и других красителей [12—17, 137—142]. Избирательность определения зависит от природы внутрисферного анионного комплекса элемента, чувствительность — от интенсивности окраски внешнесферной частицы. Например, галлий в цинке был определен переводением примесного элемента в анионный комплекс с пирокатехином с последующей экстракцией в виде ВК с основными красителями [148]. Достигаемые в этих методах пределы обнаружения весьма малы [8, 12—17] и составляют, например, для урана(VI) 0,03 мкг/мл [149], скандия 0,02 мкг/мл [150], магния 24 нг/мл [151], галлия (при экстракционно-флуориметрическом определении)  $10^{-4}$  мкг/мл [160, 161]. Примеры использования других ВК, позволяющих значительно улучшить аналитические характеристики реакций [149—167], приведены ниже в табл. 2.

Наблюдается корреляция между константами устойчивости ВК и молекулярной рефракцией внутрисферных лигандов, являющейся функцией их средней поляризуемости. Это подтверждает возможность внешнесферной координации катионов родамина С анионными комплексами лантанидов с замещенными салициловой кислоты и 8-оксихинолином [152], а также других основных красителей в подобных системах [148—153]. Смещение полосы поглощения в спектрах таких ВК приписывают их различной устойчивости в основном и возбужденном состояниях [15, с. 207]. Тогда гипсохромный сдвиг на 10—20 нм в спектрах внешнесферных катионов антипириновых красителей, входящих в состав соединений с  $\text{AuCl}_4^-$  [158] и акридина в составе соединения с  $\text{TeBr}_6^{2-}$  [134] можно рассматривать как доказательство внешнесферной ассоциации.

Неравномерное распределение электронной плотности в катионах красителей [3, 165, 168], влияющее на устойчивость соответствующих ВК благодаря некулоновскому взаимодействию [85, 152], по-видимому, открывает возможность поиска оптимальных внешнесферных катионов, применяемых для определения металлов в виде ВК на основе ацидокомплексов. Например, при экстракционно-фотометрическом определении свинца наилучшие результаты были получены при использовании ВК, образуемых галогенидными комплексами этого элемента с бриллиантовым и малахитовым зеленым ( $\text{PbCl}_3^-$ ) или с викторией голубой 4Р ( $\text{PbBr}_3^-$ ) [156]. Примерами усложнения внешнесферных частиц ВК, применяемых в качестве аналитических форм, служат соединения  $\text{BiI}_4^-$  с фенилгидразон-1,3,3'- trimетил-2-формилиндолом [164],  $\text{SbCl}_6^-$  с фенонафразо [165] и другие [141].

Иногда в анионный координирующий центр ВК наряду с ацидогандами могут входить и другие частицы, вносящие свой вклад в его координационную насыщенность. Примерами таких систем являются ВК  $\text{AuCl}_3\text{OH}^-$  с хромпиразолом [158],  $\text{SbCl}_5\text{OH}^-$  с катионами триарилметановых красителей [3],  $\text{PdX}_2\text{H}_2\text{O}^-$  ( $\text{X} = \text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) с катионом бриллиантового зеленого [155] и  $\text{PbX}_5^-$ - $\text{Solv}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ;  $\text{Solv}$  — бензол, толуол, амилацетат) с катионами трифенилметановых красителей [156]. Для экстракционно-фотометрического определения фтора использован ВК  $\text{AlF}_2\text{R}_2^{3-}$  ( $\text{R}$  — ксиленоловый оранжевый) с три- $n$ -октиламином [169].

Различная устойчивость лабильных ВК делает возможным обмен внешнесферных частиц. Например, обмен катиона кристаллического фиолетового в его ВК с  $\text{SbCl}_6^-$  на катионы антипирина, диантипирилметана и его аналогов, а также триоктиламина был использован для их определения [13].

Оригинальным типом окрашенных ВК являются соединения анионных комплексов элементов с органическими реагентами и с внешнесферными катионами поверхностно-активных веществ (ПАВ). В этом случае значительное улучшение аналитических характеристик реакций в водных растворах достигается за счет сложных эффектов гидрофобного взаимодействия [170, 171]. Внешнесферные комплексы, образованные анионными дисульфодецилфлуоронатами молибдена(VI), вольфрама(VI), германия, титана(IV) и олова(IV) с внешнесферными катионами типа N-цетилпиридиния, были охарактеризованы как внешнесферные хелаты [172]. Чувствительность и избирательность реакций в таких системах по сравнению с рассмотренными выше существенно улучшаются. Например, в никеле и его сплавах можно определить до  $3 \cdot 10^{-5}\%$  сурьмы в виде ВК ее триоксифлуороната с катионом N-цетилпиридиния во внешней сфере [173].

Устойчивость ВК по отношению к УФ излучению не была предметом специального изучения, однако способность железа(III) фотохимически восстанавливаться в виде  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{X}_n$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) была использована для его определения [48]. Фотометрический контроль катализируемой ртутью реакции лигандного обмена  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  с образованием ВК на основе фенантролината железа(II) позволил определить до 200 нг/мл элемента-катализатора [29].

Примеры применения ВК в фотометрии и флуориметрии [174—185], приведены ниже в табл. 2.

#### 4. Внешнесферные комплексы в экстракции

Экстракцию ВК используют для выделения или разделения элементов и в гибридных методах анализа. В общем случае можно провести параллель между координационной насыщенностью экстрагируемого соединения, необходимость которой составляет одно из основных положений теории экстракции [186], и состоянием иона металла в координирующем центре ВК, когда внутрисферный лиганд заполняет энергетическую щель между центральным атомом и внешнесферным лигандом. Это позволяет формально сопоставить свойства рассматриваемых в этом разделе ВК со свойствами других экстрагирующихся соединений. Отсутствие данных об устойчивости экстрагирующихся ВК к сольволитической диссоциации в полярных растворителях создает определенные трудности для распространения представлений о внешнесферной координации в экстракционной химии, однако имеющиеся экспериментальные факты [67] позволяют надеяться на перспективность этого подхода.

Применение ВК в экстракции можно рассматривать, исходя из типа соединения, переходящего в органическую fazу [18, 30, 32], или основываясь на характеристике экстракционного процесса [19]. В первом случае к ВК относят некоторые из координационно-несольватированных солей, т. е. соединения типа  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Ca}(\text{TБФ})_m](\text{SCN})_n$ ,  $[\text{Ti}(\text{TБФ})_3\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_4$  (ТБФ — трибутилфосфат), соединения сольватов

металлов, например  $(Mg \cdot Solv)Cl_2$ ,  $(Ca \cdot Solv)(SCN)_2$ , а также рассмотренные выше соединения ацидокомплексов с органическими катионами [18, 30, 32]. Существенный ковалентный вклад в химическую связь во внешней сфере проявляется в аномально высоких коэффициентах распределения, как, например, при экстракции тетрахлоргаллата 2-октиламинопиридином [67]. Многие из экстрагирующихся соединений анионных комплексов металлов — галогенидных и роданидных [13, 14, 18, 19, 187], реже нитратных [20], карбонатных [188] и других [14, 110, 113] — с катионами органических оснований, имеющие большое значение в аналитической химии, по-видимому, можно отнести к ВК.

Во втором случае с позиций внешнесферного комплексообразования могут быть рассмотрены процессы катионо- и анионообменной экстракции катионных и анионных внутрисферных координационно насыщенных комплексов соответственно [19]. Внешнесферная координация молекул органических растворителей нейтральными хелатами металлов, отличающаяся ориентационной специфичностью и дискретностью [11], позволяет связать их экстракцию, а также образование некоторых используемых в аналитической химии аддуктов [3] именно с этими явлениями.

Синергетическая экстракция в некоторых системах также может быть связана с образованием ВК. Так, образование устойчивых аддуктов, в сущности являющихся ВК, которое наблюдалось при экстракции европия теноилтрифторацетоном в присутствии катионов хинолина в циклогексане, бензоле, четыреххлористый углерод и хлороформ, увеличивало константу экстракции примерно на пять порядков [189]. Образование соединения, содержащего внутрисферный комплекс уранил-ионов с ди-(2-этилгексил)fosфатом и молекулу краун-эфира во внешней сфере, обеспечивало синергетическую экстракцию элемента в нитробензол [190].

Конкурирующими процессами во внешней сфере можно объяснить и обычно интерпретируемое в рамках механизма «общего иона» подавление экстракции индия из бромидных растворов, содержащих катионы бриллиантового зеленого, в бензол в присутствии таллия(III) или ухудшение извлечения таллия(III) из хлоридных растворов в хлороформ с кристаллическим фиолетовым в присутствии ртути [191].

Экстракцию ВК используют для эффективного разделения элементов [30, 32, 192], в том числе и близких по свойствам платиновых металлов [193, 194]. Для определения элементов после их разделения или извлечения используют различные методы анализа: например, титrimетрический (после разделения цинка и кадмия экстракцией дипиразонилметаном из галогенидных растворов [195]), атомно-эмиссионный (после извлечения золота(III) и таллия(III) хлорексом [196], непламенный атомно-абсорбционный (при определении таллия(III) в осадочных породах [197]), радиометрический (после концентрирования, иридия и родия 2-октиламинопиридином [198], таллия(III) алкилдиамиами [199] и других элементов хлоридом метилтрикариламмония [200]). Малые количества серебра можно определить экстракционно-каталитическим способом, основанным на каталитическом окислении бромипрогаллолового красного (БПК) персульфатом в присутствии 1,10-фenantролина и экстракции катализатора  $[Ag(phen)_2]$  БПК — нитробензолом [29]. Примеры применения ВК в экстракции [49, 195—202] приведены ниже в табл. 2.

## 5. Внешнесферные комплексы в ионометрии

Свойства некоторых ВК хорошо соответствуют требованиям, предъявляемым к электродно-активным веществам в мембранных жидкостных ионселективных электродов (ИСЭ). В число этих требований входят малая растворимость в воде, хорошая экстрагируемость в органический растворитель, обеспечивающая нахождение этого ВК в фазе мембранный жидкостного ИСЭ, и способность ВК к избирательной ионизации по

внешней сфере, обусловленная малой энергией активации данного процесса.

Указанными свойствами обладают, например, растворенные в нитробензоле ВК фенантролинатов железа(II), никеля и некоторых других металлов с различными анионными внешнесферными лигандами. В зависимости от природы внешнесферного лиганда можно изготовить ИСЭ, для определения  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  и некоторых других анионов [21—24]. Так как скорость обмена переходного металла на поверхности мембранны значительно меньше скорости анионного обмена, величина потенциала ИСЭ определяется активностью соответствующих внешнесферных ионов в растворе. Селективность ИСЭ рассмотренного типа как правило убывает в ряду  $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ , что можно связать с изменением устойчивости ВК [21]. Большое число примеров ИСЭ с мембранными, содержащими соединения рассматриваемого типа, имеется в обзорах [203—206].

Электродно-активными свойствами обладают растворы диметилфенантролината меди(I) с сульфат- и пикрат-ионами во внешней сфере в дигидрофталате. Это позволило разработать ИСЭ для определения упомянутых комплексных катионов меди(I) [24, 207]. Сходными свойствами обладают растворы ВК на основе тиомочевинных комплексов серебра и золота(I) в нитробензоле, хлорбензоле и 1,2-дихлорэтане [24, 206, 208]. Для электрода с мембранный на основе комплекса серебра электродная функция может проявляться и в отношении фосфат-ионов [203].

Электродно-активными свойствами обладают некоторые ВК анионных галогенидных и псевдогалогенидных комплексов металлов с различными органическими анионами во внешней сфере, способные к сольватационной диссоциации в полярных органических растворителях — о-дихлорбензоле, деканоле-1 и др. [21, 24, 204, 209—216]. В связи с тенденцией к автоматизации химического анализа ИСЭ рассмотренных типов используют и в проточно-инжекционном методе [46, 47].

Дополнительные сведения об использовании ВК с различными координирующими центрами в качестве электродно-активных веществ в мембранных жидкостных ИСЭ приведены ниже в табл. 2.

## 6. Внешнесферные комплексы в хроматографии

Малая энергия активации процессов замещения внешнесферных лигандов во ВК обуславливает возможность осуществления этого процесса в динамических условиях, которые реализуются в различных видах жидкостной хроматографии при многократном повторении сорбционных и десорбционных актов в новых слоях сорбента. В разных конкретных случаях с неподвижной фазой может быть связан либо координирующий центр ВК (внутрисферный комплекс), либо внешнесферный лиганд. Представления о внешнесферной координации могут быть использованы в ионообменной, лигандообменной, экстракционной хроматографии и в жидкостной хроматографии координационно насыщенных хелатов металлов. Прикладное значение имеет возможность проведения «тонких» разделений смесей веществ и концентрирования элементов. ИК-спектроскопическое исследование особенностей катионообменных смол с функциональными сульфогруппами показало, что при ионообменной сорбции на сульфокатионите образуются своеобразные ВК анионов металлов с твердым полиэлектролитом во внешней сфере [217]. Образование ВК является также первой стадией обмена ионов металлов на комплексообразующих ионитах [28]. С образованием ВК связан анионный обмен галогенидных, псевдогалогенидных, нитратных и других комплексов различных металлов на анионитах [218, 219]. В этом случае анионные комплексы взаимодействуют с катионными группами четвертичных аммониевых оснований ионита, т. е. с фиксированными на неподвижной фазе внешнесферными частицами. Ионообменные процессы оказались эффективным способом группового концентрирования микропримесей переходных металлов [220] в виде их фенантролинатов

на полифункциональном внешнесферном лиганде — катионите КУ-2, а также удобным приемом разделения фенантролинатов никеля, железа(II) и рутения(II) на модифицированном кремнеземе [221].

Различная устойчивость ВК на основе  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  с анионными лигандами обуславливает неодинаковое время удерживания их в фазе анионита, что позволило разделить смеси оксалатов и сульфатов [222], фумарат- и малеат-ионов [223].

Еще более тонкое хроматографическое разделение обеспечивает высокоселективный метод лигандообменной хроматографии, основанный на внешнесферном лигандном обмене [25]. Это дает возможность разделять смеси соединений, обладающих очень близкими свойствами, например, оптические изомеры кинетически инертных комплексов хрома(III) и кобальта(III) и некоторых других металлов хроматографией на десимметрических сорбентах или рацематы триоксалатов кобальта(III) и хрома(III) в виде их ВК с катионом бруцина, хинина или цинхонина электрофорезом [25]. Оптически активные комплексы металлов могут энантиоселективно координировать асимметрические частицы во внешней сфере, что позволяет, например, на силикагеле, модифицированном N-(аминоэтиламино)пропильными группами и L-(+)-[ $\text{Co}(\text{en})_2 \cdot (\text{NO}_2)_2]^+$ , разделять соответственно рацематы органических кислот и трис-оксалатов кобальта(III) и хрома(III) [224]. Модификация силикагеля хлораминными комплексами кобальта(III) делает возможным хроматографическое разделение динуклеотидов и цефалоспоринов [225]. Благодаря стереоселективности внешнесферного комплексообразования на сепадексе А-25 были разделены рацематы (глицинато)-бис(оксалато)кобальта(III) [69].

Представления о внешнесферной координации активно используются при интерпретации механизма разделения нейтральных координационно насыщенных хелатов металлов методом жидкостной адсорбционной хроматографии в хлороформе, дизопропиловом эфире и других растворителях со средней полярностью [26, 27, 89, 226—229]. Хроматографические свойства хелатов металлов с ацетонилацетоном, бензоилацетоном, дibenзоилметаном, дигидилдитиофосфинатом и другими полидентатными лигандами зависят от строения периферийного по отношению к хелатному узлу фрагмента лиганды. Различную подвижность этих хелатов объясняли образованием водородных связей между периферийным электроотрицательным атомом лиганды и поверхностными гидроксильными группами сорбента [26, 27], т. е. внешнесферной координацией.

Так как в органических растворителях нейтральные хелаты металлов находятся в виде ВК [11], то рассматриваемый хроматографический процесс можно расценивать как своеобразный лигандный обмен внешнесферных молекул органических растворителей с поверхностными группами сорбента.

Представления об образовании ВК могут быть использованы и в экстракционной хроматографии металлокомплексных анионов [90, 230], подобно тому, как это было сделано в отношении анионообменной экстракции [19]. За счет образования внешнесферных соединений анионных хлоридных комплексов железа(III), меди, кобальта и других элементов в системе триоктиламина в толуоле — фторопласт удалось избирательно концентрировать микропримеси этих элементов. Их определяли с пределом обнаружения  $10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}\%$  методом пламенной атомной абсорбции или эмиссионной спектроскопии [231]. Применение жидкостной хроматографии высокого давления для решения сложных практических задач рассмотрено в работе [232].

## 7. Внешнесферные комплексы в органическом анализе

Способность молекул или ионов органических соединений проявлять электронодонорные или электроноакцепторные свойства делает возможным присоединение их в виде внешнесферных частиц к координационно-

насыщенным комплексам металлов с образованием ВК, используемых в качестве аналитических форм. Так как рассматриваемые здесь органические соединения обладают анионной или катионной функцией в растворе, для получения ВК необходимо правильно подбирать pH. Обычно в аналитических целях используют малую растворимость ВК в воде или их способность к экстракции в органический растворитель. Для самого определения можно применять титриметрический, фотометрический, атомно-абсорбционный, радиометрический и другие методы. Примером может служить определение алифатических и ароматических сульфонатов [233].

Внешнесферные соединения хелатов железа(II) с гетероциклическими диаминами и алкилсульфатами были использованы для чувствительного определения малых количеств указанных внешнесферных анионов [234]. Еще более чувствительными и разнообразными являются методы экстракционно-атомно-абсорбционного определения органических веществ, обладающих анионной функцией, а именно сульфонатов, аминокислот, карбоновых кислот, антибиотиков и других соединений, по атомному поглощению меди(II), кобальта(II), кадмия, никеля [35], входящих в координирующий центр ВК.

Различные органические соединения с катионной функцией можно определять в виде ВК, в состав которых входят анионные внутрисферные комплексы металлов. Такие ВК образуются при обнаружении ксантовых красителей осаждением их катионов  $\text{SbCl}_6^{2-}$ ,  $\text{AuBr}_4^-$  и другими комплексными анионами, при экстракционном обнаружении высших жирных кислот в парафине и вазелине по образованию окрашенных соединений  $[\text{UO}_2(\text{RCOO})_3]^-$  с катионами основных красителей [235], при идентификации биотина по реакции с  $\text{PtI}_6^{2-}$ , тиамина и витамина В с  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , гексаметонина с  $\text{CdI}_4^{2-}$  и других подобных соединений [33]. Малая растворимость комплексных соединений  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  с внешнесферными катионами использована при обнаружении пиридостигмина, карбахолина [33], а также при фотометрическом определении анилина, бетамина, бруцина, кофеина, морфина, пилокарпина и других соединений в виде соответствующих ВК, растворенных в ацетоне после их осаждения и отфильтровывания [34]. Удобнее проводить экстракционно-фотометрическое определение различных аминов в виде ВК с  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  [34]. Хорошие перспективы имеет количественное определение алкалоидов, аминохинолина, катионных ПАВ и других органических соединений близкой природы атомно-абсорбционным методом после экстракции их ВК с солью Рейнеке или с  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  [35]. В некоторых конкретных случаях способ анализа на заключительном этапе может быть и более простым, например титриметрическим при определении тиамина в виде его ВК с  $\text{BiI}_4^-$  [236]. Внешнесферную координацию спиртов 8-гидроксихинолинатом ванадия(V) в среде хлороформа или бензола использовали для их фотометрического определения [34]. Можно определить до 2 мкг альбумина, используя его способность снижать каталитическую активность  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$  в хемилюминесцентной реакции люминола с пероксидом водорода [237].

## 8. Внешнесферные комплексы в водно-органических растворах

Водно-органические растворители представляют собой сложные по свойствам и влиянию на растворенное вещество бинарные системы [56]. В водно-органических растворах аква-ионы металлов способны болееочно, чем в воде, удерживать за счет водородной связи различные внешнесферные лиганды, что имеет немаловажное значение для практики анализа [39, 40, 44, 238, 239]. В некоторых случаях выбор аква-ионов металла, являющихся координирующим центром ВК, может быть осуществлен на основе концепции локализованного гидролиза [44, 238, 239]. В соответствии с общими положениями [8] здесь возможно наложение эффектов внешне- и внутрисферной координации, что, однако, не сказывается на достигаемых аналитических результатах.

Реакции образования внешнесферных комплексов аква-ионов металлов с анионными лигандами в водно-органических растворах используют для маскирования мешающих реакций, при косвенном фотометрическом определении сульфатов [239], сульфатов, сульфитов и гидрофосфатов [240] и, наиболее эффективно, в методе индикаторного спектрофотометрического титрования [42, 241, 242].

Маскирование реакции бария с реагентами — бисазомещенными хромотроповой кислоты — за счет образования устойчивых ВК типа  $[\text{Ba}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$  [239] в водно-ацетоновых и водно-этанольных растворах пригодно для улучшения избирательности фотометрического определения щелочноземельных металлов [243]. Таким же способом маскируют барий при фотометрическом определении стронция в солях первого [244]. Особенно широко образование ВК такого типа используют в методах косвенного фотометрического определения сульфатов [245, 246], при их спектрофотометрическом титровании [247—249], а также при индикаторном спектрофотометрическом титровании смесей микрограммовых количеств бария и стронция [250]. Большая скорость образования таких ВК делает соответствующие реакции пригодными для чувствительного автоматического определения сульфатов. Производительность подобного анализа достигает 60 проб в час [45], а информационная эффективность — очень высокая — 433 бит/ч [239].

Внешнесферные комплексы подобного типа, образуемые аква-ионами бария в водно-органических растворах, по-видимому, способны включать в свой состав и структурные аналоги сульфат-ионов — сelenат, хромат-, молибдат-, фторбериллат-ионы и другие сложные и комплексные анионы элементов IV—VI групп. Это делает возможным избирательное спектрофотометрическое титрование микроколичеств этих элементов солями бария в водно-ацетоновых и водно-ацетонитильных растворах [241, 251—255].

Образование нейтральных ВК аква-ионов бария с анионами разнообразных ароматических сульфокислот, алифатических сульфонатов и сульфатов в водно-ацетоновых растворах открывает широкие возможности для определения органических соединений, содержащих соответствующие функциональные группы, методом индикаторного спектрофотометрического титрования их солями бария [39, 42, 44]. Особенно интересны методы избирательного определения разнообразных сульфонатов бензольного [256], нафталинового [238, 257—259] и антрахинового [260] рядов, позволяющие также анализировать смеси сульфатов с любыми сульфонатами и получаемые в промышленных процессах смеси изомерных продуктов, что имеет большое практическое значение [42]. Чувствительными и избирательными являются также аналогичные методы определения алкил- и алкиларилсульфонатов и алкилсульфатов [261, 262], а также веществ с тиольной группой, например, цистина, цистеина, каптакса и других, после их окисления до сульфонатов пероксидом водорода в щелочной среде [263]. Ароматические сульфонаты без помех со стороны сульфат-ионов могут быть оттитрованы солями калия в водно-ацетоновом растворе [264], где возможно образование нейтральных ВК аква-ионов калия с сульфонатами. Аква-ионы других щелочноземельных металлов пригодны для определения рассматриваемым методом алкилфосфатов, ариларсонатов и карбоксилатов [265].

К внешнесферной координации различных многоатомных и комплексных анионов в водно-диметилсульфоксидных растворах оказался способным сольватированный ион калия [40, 43, 266]. Это было доказано спектроскопическими и полярографическими исследованиями на примере комплексных фторидов элементов V группы [41]. В общем случае образование ВК рассматриваемого типа связано с особенностями поведения молекулы диметилсульфоксида в сольватной оболочке иона калия. Координация молекулы диметилсульфоксида ионами металлов через атом кислорода вызывает упрочнение σ-связи  $\text{S}^+ \rightarrow \text{O}^-$  и ее некоторую поляризацию. Последнее усиливает способность координированных молекул диметилсульфоксида к ион-дипольному взаимодействию с

внешнесферными анионными лигандами и приводит к образованию относительно устойчивых внешнесферных ассоциатов, пригодных для осуществления титриметрических определений.

Объектами спектрофотометрического титрования солями калия в водно-диметилсульфоксидных растворах являются выступающие в качестве внешнесферных лигандов анионные комплексные фториды элементов III [266, 268—270], IV [271], V [41, 272—274] групп периодической системы, перренаты [275], хлораты, перхлораты [276], хлоридные комплексы палладия(II), платины(IV) [43, 277], рутения(IV) [267] и другие многоатомные анионы [242].

Разработанные методы отличаются высокой избирательностью при анализе смесей близких по свойствам элементов, например, тантала и ниobia [272, 273], урана и тория [270], палладия и платины [43, 277], при определении хлоратов и перхлоратов [276] и в других случаях [242]. Отсутствие помех, возникающих в результате протекания гидролиза, гидролитической полимеризации, а также из-за маскирующих реагентов, делает эти приемы удобными для практики. Рассмотренные методы нашли практическое применение при анализе минералов [254], стекол [253], сплавов [43, 268, 271], удобрений [269], электролитов гальванических ванн [266] и других объектов [248, 274].

Применение реакций образования ВК в спектрофотометрическом титровании иллюстрируют данные табл. 2.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный материал свидетельствует об интенсивном развитии применения ВК в различных областях современной аналитической химии, что связано с их гибкими и многосторонними возможностями при формировании соответствующих аналитических сигналов. Наиболее существенны достижения при разработке новых наиболее чувствительных и избирательных методов анализа, связанных с непосредственным применением ВК или реакций их образования. Примерами их могут быть интересные решения в области аналитического концентрирования, в экстракционно-фотометрическом и экстракционно-флуориметрическом методах, в ионометрии, титриметрии в водно-органических растворах и лигандообменной хроматографии. Можно ожидать, что дальнейшее развитие аналитического применения ВК приведет к разработке новых способов определения элементов и органических соединений, отличающихся более высокой избирательностью в сочетании с необходимой чувствительностью. Ими могут быть, например, оригинальные фотометрические и флуориметрические методы, ИСЭ на двухзарядные анионные комплексы элементов и органические ионофоры, методы спектрофотометрического титрования элементов в виде анионных псевдогалогенидных комплексов, «тонкие» эффекты разделения в лигандообменной хроматографии и новые приемы автоматического анализа растворов.

Характерной особенностью современного состояния аналитической химии ВК является практическое отсутствие и, следовательно, актуальность количественных данных об устойчивости этих соединений, что в определенной степени сдерживает возможности в достижении максимальных прагматических эффектов при разработке новых методов. Наиболее сложен вопрос об оценке вклада внешнесферного взаимодействия в равновесие комплексообразования в лабильных аналитических системах, особенно в водно-органических растворах. Дальнейшие исследования в этой области, по-видимому, позволят найти адекватное решение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ильчева Л. Химия и индустрия (НРБ), 1981, т. 7, с. 1307.
2. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973, с. 238.
3. Пилипенко А. Т., Тананаико М. М. Разноплановые и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983.
4. Петрухин О. М. Химия внешнесферных комплексных соединений. Тез. докл. краевой конф. Красноярск: Изд. Краснояр. ун-та, 1983, с. 72.

5. Миронов В. Е. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 1102.
6. Beck M. T. Coord. Chem. Revs, 1968, v. 3, p. 91.
7. Миронов В. Е. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 702.
8. Макашев Ю. А., Миронов В. Е. Там же, 1980, т. 49, с. 1188.
9. Миронов В. Е., Пяртман А. К. Там же, 1983, т. 52, с. 1468.
10. Миронов В. Е., Исаев И. Д. Константы устойчивости внешнесферных комплексов металлов в растворах. Красноярск: Изд. Краснояр. ун-та, 1983.
11. Некипелов В. М., Замараев К. И. Журн. структур. химии, 1983, т. 24, № 3, с. 133.
12. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука, 1970.
13. Шевчик И. А. Экстракция органическими основаниями. Киев: Вища шк., 1978.
14. Мазуренко Е. А. Справочник по экстракции. Киев: Техника, 1972.
15. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978.
16. Чернова Р. К., Петрова И. К., Кудрявцева Л. М.. Органические реагенты в флуориметрическом анализе неорганических ионов. Саратов: Изд. Саратовск. ун-та, 1982.
17. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984, с. 243.
18. Золотов Ю. А., Нофа Б. З., Чучалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973, с. 15, 90, 109.
19. Гиндн Л. М. Экстракционные процессы и их применение. М.: Наука, 1984, с. 19, 54, 57.
20. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1980.
21. Лакшинарайанайах Н. Мембранные электроды. Л.: Химия, 1979.
22. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980.
23. Morf W. E. The Principles of Ion-selective Electrodes and Membrane Transport. Budapest: Akad. Kiado, 1981.
24. Arnold M. A., Meierhoff M. E. Anal. Chem., 1984, v. 56, p. 20 R.
25. Даванков В. А. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, с. 25.
26. Тимербаев А. Р., Петрухин О. М. Журн. анализ. химии, 1984, т. 39, с. 1177.
27. Timerbaev A. R., Petrukhin O. M. Anal chim. acta, 1984, v. 159, p. 229.
28. Саладзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980, с. 83, 91.
29. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. М.: Мир, 1983, с. 51, 124.
30. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М.: Наука, 1971, с. 13.
31. Кузнецов В. И., Акимова Т. Г. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосадителями. М.: Атомиздат, 1968, с. 10.
32. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982, с. 24.
33. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. Л.: Химия, 1981, с. 380, 485.
34. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975, с. 256.
35. Clark E. R., El-Sayed A. K. Y. Talanta, 1984, v. 31, p. 15.
36. Коренман И. М. Микрокристаллоскопия. М.: Госхимиздат, 1955, с. 358.
37. Яровенко А. Н., Саюкина Е. Н. Аналитические реакции катионов. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1958.
38. Сенецкая Л. П., Вильборг С. С. Аналитические реакции анионов. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
39. Кузнецов В. В. Химия внешнесферных комплексных соединений. Тез. докл. краевой конф. Красноярск: Изд. Краснояр. ун-та, 1983, с. 74.
40. Кузнецов В. В. Тез. докл. VII Всесоюз. симп. по химии неорг. фторидов. М.: Наука, 1984, с. 199.
41. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л., Эмирджанова Г. Н. Журн. анализ. химии, 1982, т. 37, с. 818.
42. Плауфер М. С. Автограферат. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982.
43. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л. Журн. анализ. химии, 1982, т. 37, с. 1225.
44. Кузнецов В. В., Шаманский В. А. Там же, 1984, т. 39, с. 1589.
45. Kuznetsov V., Hango-Mahr M. Magyar kém. folyoirat, 1982, v. 88, p. 569.
46. Schalscha E. B., Schirado T., Veragara I. Soil Sci. Soc. Amer. J., 1981, v. 45, p. 446.
47. Moratti J., Krug F. J., Pessenda L. C. R., Zagatto E. A. G., Jørgensen S. S. Analyst, 1982, v. 107, p. 659.
48. Немодрук А. А., Безрогова Е. В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М.: Химия, 1972, с. 47, 100.
49. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Мир, 1982, с. 133, 220, 416.
50. Burger K. Coordination chemistry. Budapest: Akad. Kiado, 1973, p. 15.
51. Хартили Ф., Бергес К., Олкок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983, с. 16.
52. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Выш. шк., 1982, с. 258.
53. Gutman V. Chimia, 1977, v. 31, p. 1.
54. Скорик Н. А., Кумок В. Н. Химия координационных соединений. М.: Выш. шк., 1975, с. 55, 56.
55. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971.

56. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979, с. 347, 505.
57. Макашев Ю. А. Координац. химия, 1981, т. 7, с. 1307.
58. Макашев Ю. А., Миронов В. Е., Блохин В. В. XIII Всесоюз. Чугаевск. совещ. по химии комплексн. соед. М.: Наука, 1978, с. 250.
59. Gutmann V., Schmid R. Coord. Chem. Revs, 1974, v. 12, p. 263.
60. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976, с. 9.
61. Крестов Г. А., Березин Б. Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1983, с. 54.
62. Измайлова Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976, с. 147.
63. Пяртман А. К. Деп. ВИНИТИ, № 1213 хп-Д83, 1983.
64. Синицын Н. М., Кокунова В. Н., Светлов А. А. Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 2335.
65. Макашев Ю. А., Заметкина В. М. Соединения в квадратных скобках. Л.: Химия, 1976, с. 103.
66. Gutmann V., Resch G. In: Ions and Molecules in Solution. VI Int. Symp. Solute-Solute-Solvent Interact. Amsterdam: Elsevier, 1983, p. 203.
67. Борщ Н. А., Мальцева Н. Г. Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 2355.
68. Toma H. E. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, п. 3, p. 471.
69. Tayehata A., Iiyoshi M., Kotsuji K. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 7391.
70. Булаев Ю. А., Петровицян С. П. Докл. АН ССР, 1981, т. 259, с. 599.
71. Vriesenga J. R., Fairchild G. H. Inorg. chim. acta, 1984, v. 82, p. 121.
72. Исаев И. Д., Ступко Т. В., Выборнов О. Ю., Миронов В. Е. Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 1207.
73. Linert W., Gutmann V. Rev. chim. miner., 1983, v. 20, p. 516.
74. Macfurlane A. J., Williams R. J. P. J. Chem. Soc. A, 1969, p. 1517.
75. Murthy A. S. N., Bhardwaj A. R. Spectrochim. Acta, 1984, A 40, p. 113.
76. Toma H. E. Canad. J. Chem., 1979, v. 59, p. 2079.
77. Toma H., Chagas H. C. Ann. acad. Brasil. cienc., 1978, v. 50, p. 487.
78. Май Л. А. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1978, с. 7.
79. Motomizu Sh., Iwachido T., Toei K. Bunseki, 1980, p. 234. Пер. ИЦ МХТИ им. Д. И. Менделеева № 10-Я-83.
80. Buldini P. L. Anal. chim. acta, 1976, v. 82, p. 187.
81. Кузнецов В. В. Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 1168.
82. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965, с. 96, 117, 129.
83. Сонгина О. А., Захаров В. А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979, с. 127, 220.
84. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974, с. 102.
85. Фрумина Н. С., Лисенко Н. Ф., Чернова М. А. Аналитическая химия, элементов. Хлор. М.: Наука, 1983, с. 76, 80, 120.
86. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Беленъкий Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972, с. 171—181, 210, 243, 329.
87. Selig W. Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Pittsburgh: Pa, 1980, p. 269. РЖХим., 1981, 17Г216.
88. Даванков В. А., Рогожина С. В., Семечкин А. В. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Изд. ВИНИТИ, 1973, т. 4, с. 5.
89. Тимербаев А. Р., Петрухин О. М., Золотов Ю. А. Химия внешнесферных комплексных соединений. Тез. докл. краевой конф. Красноярск: Изд. Краснояр. ун-та, 1983, с. 77.
90. Экстракционная хроматография/Под ред. Браун Т., Герсини Г. М.: Мир, 1978.
91. Погодин В. И., Чубисов А. К. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 160.
92. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. М.: Мир, 1972, с. 289, 338, 355.
93. Clare B. W., Singh P., Mangano P., Parker A. J., Muir D. Austral J. Chem., 1983, v. 36, p. 1687.
94. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965, с. 152.
95. Пяртман А. К., Манолов С. Д., Софьян М. В. Координац. химия, 1984, т. 10, с. 837.
96. Пяртман А. К., Софьян М. В., Миронов В. Е. Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 1596.
97. Komura T., Imanaga H. Nippon kagaku kaishi, 1981, p. 191.
98. Blandmer M. J., Burgess J., Abu-Charib E.-E. A. Transl. Metal. Chem., 1984, v. 9, p. 193.
99. Castellanos M. A., Delgado J. M. J. Chem. Thermodyn., 1981, v. 13, p. 761.
100. Авт. свид. СССР № 475533. Бюл. изобр., 1976, № 24, с. 88.
101. Кумок В. Н., Кулешива О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983, с. 261.
102. Снегирев Н. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984.
103. Челнокова М. Н. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1008.
104. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975, с. 64, 67, 98.
105. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973, с. 48, 116.

106. Немодрук А. А., Карапова З. К. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964, с. 46.
107. Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия. М.: Наука, 1966, с. 52.
108. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 8, 216.
109. Щербов Д. П., Матвеец М. А. Аналитическая химия кадмия. М.: Наука, 1973, с. 52, 118.
110. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979, с. 31, 132.
111. Бусев А. И. Аналитическая химия индия. М.: Наука, 1958, с. 14.
112. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1983, с. 108, 118.
113. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974, с. 39, 129.
114. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М.: Наука, 1962, с. 15.
115. Федоров А. А., Черняховская Ф. В., Вернидуб А. С., Ананьевская М. П., Замараев В. П. Аналитическая химия фосфора. М.: Наука, 1974, с. 29.
116. Hernandez-Mendez J., Alonso M. A., Martin M. E. J. Afinidad, 1984, v. 41, p. 169.
117. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974, с. 44, 79.
118. Мишляева Л. В., Краснощеков В. В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972, с. 31.
119. Спиваковский В. Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975, с. 54.
120. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971, с. 54, 110.
121. Коренман И. М. Аналитическая химия таллия. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 93.
122. Аналитическая химия урана/Под ред. Рябчиков Д. И., Сенявин М. М. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 67.
123. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976, с. 48.
124. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975, с. 55, 66, 114.
125. Rickard R. R., Wyatt E. I. Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 877.
126. Гибalo И. М. Аналитическая химия ниобия и tantalа. М.: Наука, 1967, с. 135.
127. Елинсон С. В. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1537.
128. Bowd A. J., Burns D. Th., Fogg A. G. Talanta, 1969, v. 16, p. 719.
129. Hernandez-Mendez J., Alonso M. A., Martin-Mateos E. J. Microchem. J., 1983, v. 28, p. 115.
130. Челнокова М. Н., Бусев А. И., Косарева Т. М. Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 230.
131. Калмыкова И. С., Уханова Н. Ю. Там же, 1980, т. 35, с. 2320.
132. Анорганикум/Ред. Колъдиц Л. М.: Мир, 1984, с. 424.
133. Флянтикова Г. В., Исханова А. Т. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1452.
134. Скрипчук В. Г., Чупахин О. Н., Чарушин В. Н., Остякова Н. И. Там же, 1982, т. 37, с. 49.
135. Скрипчук В. Г., Бормотова Л. В., Лукоянова Л. П., Третьякова М. И. Завод. лаб., 1983, т. 49, № 5, с. 1.
136. Nozaki T., Takahashi M., Kaneko T., Matsuo L., Okamura K., Soma Y. Bunseki Kagaku, 1982, v. 31, p. 353.
137. Елинсон С. В. Спектрофотометрия ниобия и tantalа. М.: Атомиздат, 1973.
138. Burns D. Th. Trends Anal. Chem., 1983, v. 2, p. 1Y.
139. Burns D. Th. Anal. Proc., 1982, v. 19, p. 355.
140. Ohishi H. Bunseki Kagaku, 1981, v. 30, p. S11.
141. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982.
142. Лобанов Ф. И., Нурутаяева Г. К., Ергожин Е. Е. Экстракция комплексов ионов металлов с пиридиновыми оксизососдлениями. Алма-Ата: Наука, 1983, с. 27.
143. Машкова Г. И., Плятман А. К., Миронов В. Е. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 547.
144. Матвеец М. А., Ахметова С. Д., Щербов Д. П. Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1640.
145. Голованов С. П., Головина А. П., Рунов В. К., Садвакасова С. К., Чемляева Т. А., Хвостова В. П. Там же, 1984, т. 39, с. 1658.
146. Тананайко М. М., Горенштейн Л. И. Там же, 1982, т. 37, с. 589.
147. Супрунович В. И., Ващенко С. Т. Там же, 1982, т. 37, с. 632.
148. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Винарова Л. И., Рашицкая Р. В. Там же, 1981, т. 36, с. 1315.
149. Алимарин И. П., Головина А. П., Рунов В. К. Там же, 1982, т. 37, с. 855.
150. Кузякова Н. Ю., Головина А. П. Там же, 1983, т. 38, с. 1023.
151. Röbisch G., Rericha A. Anal. chim. acta, 1983, v. 153, p. 281.
152. Целик Е. И., Полуэктов Н. М. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1441.
153. Sato Sh. Anal. chim. acta, 1983, v. 151, p. 465.
154. Овсепян Е. Н., Чан-Ким-ТЬен, Микаелян Д. А. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1277.
155. Хваткова З. М., Шпет М. А., Головина В. В. Там же, 1981, т. 36, с. 2367.
156. Киш П. П., Базель Я. Р., Балог И. С. Там же, 1984, т. 39, с. 1226.
157. Нестеренко П. Н., Иванов В. М. Там же, 1982, т. 37, с. 1977.
158. Иванов В. М., Юрженко Н. Н., Нестеренко П. Н. Там же, 1982, т. 37, с. 1193.

159. Нестеренко П. Н., Иванов В. М., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В. Там же, 1984, т. 39, с. 456.
160. Головина А. П., Рунов В. К., Сапежинская С. М. Завод. лаб., 1984, т. 50, № 6, с. 9.
161. Рунов В. К., Сапежинская С. М., Брызгалов А. Н., Головина А. П. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 51.
162. Григорян Л. А., Микаелян Д. А., Тарайан В. М. Там же, 1980, т. 35, с. 45.
163. Григорян Л. А., Арстамян Ж. М., Тарайан В. М. Там же, 1982, т. 37, с. 629.
164. Багдасаров К. Н., Щемелева Г. Г., Чегушкова Н. Е., Щелепин Н. Е. Завод. лаб., 1984, т. 50, № 7, с. 6.
165. Гусейнов И. К., Мамедова Ф. С., Азимов Я. А., Аскеров Дж. Н. Азерб. хим. журн., 1983, с. 124.
166. He Yinglu, Huang Degui. Fenxi huahue, Anal. Chem., 1984, v. 12, p. 389; РЖХим, 1984, 20Г161.
167. Пилипенко А. Т., Демецкая Л. Н. Журн. аналит. химии, 1984, т. 39, с. 1081.
168. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.
169. Пятницкий И. В., Пинаева С. Г. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1014.
170. Чернова Р. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981.
171. Чернова Р. К., Штыков С. Н., Белолипцева Г. М. Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 9.
172. Савин С. Б., Чернова Р. К., Лобачева И. В. Там же, 1981, т. 36, с. 9.
173. Антонович В. П., Суворова Е. Н., Шелихина Е. И. Там же, 1982, т. 37, с. 429.
174. Столляров К. П., Фирюлина В. В. Там же, 1983, т. 38, с. 625.
175. Осипов Н. Н., Чарыков А. К. Там же, 1980, т. 35, с. 2357.
176. Бабайцева Т. В., Фадеева В. И. Там же, 1981, т. 36, с. 518.
177. Адамович Л. П., Шаповалов С. А. Там же, 1982, т. 37, с. 1782.
178. Пат. США № 4379848; РЖХим, 1984, 4Г179.
179. Hernandez-Mendez J., Alonso M. A., Martin-Mateos E. J., de Maria C. Garsia. Anal. Letters, 1982, v. A15, p. 57.
180. Ганаго Л. И., Мосина Л. А. Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 672.
181. Wei Fu-sheng, Yin Fang. Talanta, 1983, v. 30, p. 190.
182. Peral-Fernandez J. L., Izquierdo-Hornillos R., Garbre-Martin A., Gallego-Andreu R. Talanta, 1983, v. 30, p. 179.
183. Hitoshi H., Takao Y. Ibid., 1984, v. 31, p. 525.
184. Кириллов А. И., Туркина Л. А., Власов Н. А., Хомина Л. Г. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 413.
185. Muray Sh. Bunseki kagaku, 1984, v. 33, p. 18.
186. Петрухин О. М. Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 3155.
187. Петров Б. И. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 2051.
188. Шевчук И. А., Коноваленко Л. И., Симонова Т. Н. Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 3193.
189. Bhatti M. S., Duysckaert G. Anal. chim. acta, 1983, v. 149, p. 369.
190. Shengchang X., Jiannan J. J. Nucl. and Radiochem., 1984, v. 6, p. 18; РЖХим., 1984, 18В168.
191. Багреев В. В., Попандопуло Ю. И., Золотов Ю. А. Журн. аналит. химии, 1984, т. 39, с. 1349.
192. El-Yamani I. S., Shabana E.-S. I. Transit. Metal Chem., 1984, v. 9, p. 199.
193. Grote M., Hüppre U., Kettner A. Talanta, 1984, v. 31, p. 755.
194. Al-Bazi S. J., Chow A. Ibid., 1984, v. 31, p. 815.
195. Дегтерев М. И., Махнев Ю. А., Харькова М. А., Кожевникова Л. А., Живописцев В. П. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 42.
196. Петров Б. И., Галинова К. Г., Живописцев В. П., Щуров Ю. А. Там же, 1981, т. 36, с. 1918.
197. Воскресенская Н. Т., Пчелинцева Н. Ф., Цехоня Т. И. Там же, 1981, т. 36, с. 667.
198. Борщ Н. А., Петрухин О. М. Там же, 1978, т. 33, с. 2181.
199. Горочевникова И. И., Гибalo И. М., Дмитриенко С. Г., Пасекова Н. А. Там же, 1981, т. 36, с. 478.
200. Яковлев Ю. В., Колотов В. П. Там же, 1981, т. 36, с. 629.
201. Raghunadha R. R., Chopkar S. M. Anal. Chem., 1983, v. 55, p. 2320.
202. Jaya S., Ramakrishna T. V. Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, v. 57, p. 267.
203. Buck R. P. Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 23R.
204. Buck R. P. Ibid., 1978, v. 50, p. 17R.
205. Fricke G. H. Ibid., 1980, v. 52, p. 259R.
206. Meyerhoff M. E., Fraticelli Y. M. Ibid., 1982, v. 54, p. 27R.
207. Петрухин О. М., Холмовой Ю. П. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1992.
208. Шавня Ю. В., Петрухин О. М., Боброва А. С., Чикин Ю. М. Там же, 1984, т. 39, с. 275.
209. Голубев В. И., Тимофеева С. К. Там же, 1983, т. 38, с. 1998.
210. Янкаускас В. П., Авдеева Э. Н., Казлаускас Р. М., Петрухин О. М. Там же, 1983, т. 38, с. 636.
211. Янкаускас В. П., Авдеева Э. Н., Казлаускас Р. М., Петрухин О. М. Завод лаб., 1983, т. 49, № 3, с. 15.

212. Авдеева Э. Н., Шавня Ю. В., Петрухин О. М. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1434.
213. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Ломако В. Л. Там же, 1981, т. 36, с. 1305.
214. Ru-Qin Yu, Sha-Sheng Nuang. Talanta, 1983, v. 30, p. 427.
215. Feng D., Chen J. Fenxi huaxue, Anal. Chem., 1983, p. 822; РЖХим., 1984, 17Г74.
216. Zhang Guo-xiong, Wang Su-fang, Wang Hoi-ju. Acta chim. sin., 1983, v. 41, p. 90.
217. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972, с. 83, 107.
218. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. М.—Л.: Химия, 1966, с. 51, 294.
219. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологиях и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980, с. 243.
220. Добижка Е. В., Кинлонг И. П., Красильщик В. З., Экгольм Е. А., Сокольская Н. Н., Чупахин М. С. Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1982, № 44, с. 52.
221. Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Нестеренко П. Н. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1684.
222. Halmos P., Inczedy J. Talanta, 1980, v. 27, p. 557.
223. Halmos P., Inczedy J. Ibid., 1982, v. 29, p. 647.
224. Caruncho V., Messina A., Sinibaldi M., Corradini C. J. Liquid Chromatogr., 1982, v. 5, p. 819.
225. Sinibaldi M., Caruncho V., Messina A., Corradini C. Ann. Chim. (Ital.), 1984, v. 74, p. 175.
226. Тимербаев А. Р., Петрухин О. М., Золотов Ю. А. Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1160.
227. Тимербаев А. Р., Петрухин О. М., Золотов Ю. А. Там же, 1982, т. 37, с. 581.
228. O'Laughlin J. W. J. Liquid Chromatogr., 1984, v. 7, Suppl. 1, p. 127.
229. Cardwell T. J., Caridi D. J. Chromatogr., 1984, v. 288, p. 357.
230. Zhang T. Talanta, 1983, v. 30, p. 864.
231. Агапкина Г. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1984.
232. Brajter K., Olbyrch-Sleszynska E. Talanta, 1983, v. 30, p. 355.
233. Kuo Mao-Sung, Moitola H. A. Crit. Rev. Anal. Chem., 1980, v. 9, p. 297.
234. Anionic Surfactants — Chemical Analysis/Ed. by Cross J. N. Y. Basel: Dekker, 1977, p. 210.
235. Файгль Ф. Капельный анализ органических веществ. М.: Госхимиздат, 1962, с. 647, 664.
236. Борисевич С. Н., Савельева Г. И. Журн. аналит. химии, 1984, т. 39, с. 171.
237. Hara T., Toriyama M., Tsukagosi K. Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, v. 57, p. 289.
238. Кузнецов В. В., Ляуфер М. С. Журн. аналит. химии, 1984, т. 39, с. 111.
239. Кузнецов В. В. Там же, 1984, т. 39, с. 489.
240. Bruno P., Caselli M., Traini A. Ann. chim. (Ital.), 1984, v. 74, p. 321.
241. Межлумян П. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974.
242. Саморукова О. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978.
243. Петрова Т. В., Саввин С. Б., Джераян Т. Г. Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 918.
244. Крешков А. П., Кузнецов В. В. Заводск. лабор., 1968, т. 34, с. 134.
245. Саввин С. Б., Дедкова В. П., Акимова Т. Г. Органические реагенты на  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . М.: Наука, 1971.
246. Басаргин Н. Н., Меньшикова В. Л., Белова З. С., Мясищева Л. Г. Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 732.
247. Кузнецов В. В. Заводск. лабор., 1972, т. 38, с. 412.
248. Кузнецов В. В., Кунчарев Е. А., Межлумян П. Г., Семенова И. Н. Ферментная и спиртовая пром-сть, 1975, № 5, с. 28.
249. Кузнецов В. В., Котова С. С., Молоканова Л. Г., Чекмарев А. М., Ягодин Г. А. Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 985.
250. Крешков А. П., Кузнецов В. В. Там же, 1970, т. 25, с. 49.
251. Крешков А. П., Кузнецов В. В., Межлумян П. Г. Там же, 1974, т. 29, с. 1349.
252. Кузнецов В. В., Межлумян П. Г. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 75, с. 181.
253. Кузнецов В. В., Межлумян П. Г. Завод. лаб., 1978, т. 44, с. 524.
254. Крешков А. П., Кузнецов В. В., Межлумян П. Г. Там же, 1973, т. 39, с. 1310.
255. Крешков А. П., Кузнецов В. В., Межлумян П. Г. Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 288.
256. Кузнецов В. В., Ляуфер М. С. Там же, 1981, т. 36, с. 755.
257. Кузнецов В. В., Ляуфер М. С. Завод. лаб., 1981, т. 47, № 3, с. 10.
258. Кузнецов В. В., Ляуфер М. С. Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 1859.
259. Кузнецов В. В., Ляуфер М. С. Там же, 1983, т. 38, с. 2210.
260. Кузнецов В. В., Ляуфер М. С. Там же, 1980, т. 35, с. 747.
261. Кузнецов В. В., Шаманский В. А. Там же, 1983, т. 38, с. 1672.
262. Кузнецов В. В., Шаманский В. А. Завод. лаб., 1983, т. 49, № 2, с. 23.
263. Авт. свид. СССР № 1041927. Бюл. изобр., 1983, № 34, с. 156.
264. Авт. свид. СССР № 924566. Бюл. изобр., 1982, № 16, с. 200.

265. Кузнецов В. В., Шаманский В. А. Органические реагенты в аналитической химии. Тез. докл. Всесоюз. конф. Киев: Наук. думка, 1983, ч. 2, с. 41.
266. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л. Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1086.
267. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л. Там же, 1983, т. 38, с. 256.
268. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л. Завод. лаб., 1979, т. 45, № 2, с. 97.
269. Кузнецов В. В., Липатова Г. А., Саморукова О. Л., Какуркин Н. П. Журн. аналит. химии, 1984, т. 39, с. 626.
270. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л. Там же, 1979, т. 34, с. 2198.
271. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л., Сенецкая Л. П. Завод. лаб., 1978, т. 44, № 2, с. 145.
272. Авт. свид. СССР № 692777. Бюл. изобр., 1979, № 39, с. 47.
273. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л. Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 2349.
274. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л. Там же, 1981, т. 36, с. 904.
275. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л. Там же, 1978, т. 33, с. 975.
276. Кузнецов В. В., Саморукова О. Л., Сенецкая Л. П. Там же, 1979, т. 34, с. 495.
277. Авт. свид. СССР № 925870. Бюл. изобр., 1982, № 17, с. 107.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева