

Азороданины, азотиопропиороданины и их аналитическое применение

Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского

Российской академии наук

117975 Москва, ул.Косыгина 47а, факс (095)938–2054

Рассмотрены методы синтеза, свойства и реакционная способность азосоединений на основе роданина и тиопропиороданина. Обсуждены возможности широкого практического использования этой серии реагентов, включая их модифицированные и иммобилизованные формы, в аналитической химии платиновых и тяжелых металлов. Библиография — 115 ссылок.

Оглавление

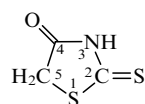
I. Введение	236
II. Синтез реагентов и методы их идентификации	237
III. Свойства реагентов	237
IV. Реакции с ионами металлов и свойства образующихся комплексов	243
V. Особенности взаимодействия с ацидокомплексами платиновых металлов	245
VI. Области применения	247
VII. Заключение	249

I. Введение

Азосоединения на основе роданина (2-тионазолидон-4), тиопропиороданина (тиазазолидиндион-2,4) и ароматических аминов, содержащих солеобразующие группы, впервые были синтезированы в 1971 г.; тогда же эти азосоединения были предложены в качестве аналитических реагентов.^{1,2} Отличительной особенностью этих реагентов является способность давать высокочувствительные, избирательные и контрастные цветные реакции с благородными (БМ) и тяжелыми (ТМ) металлами в растворах и в твердой фазе.^{3–13} В результате систематического изучения азосоединений, синтезированных на основе 3-замещенных роданина, тиогидантоина (2-тиазазолидин), селенизороданина (4-тион-1,3-селеназолидон-2), шестичленного аналога — тиопропиороданина (2,4-дифтион-1,3-тиазан), а также бисазосоединений на основе роданина создан еще целый ряд перспективных аналитических реагентов.^{14–24} Благодаря исключительно ценным свойствам азороданины и азотиопропиороданины нашли широкое применение в аналитической химии. Например, с их использованием разработаны различные методы определения (фотометрические, дифференциально-фотометрические, экстракционно-фотометрические, сорбционно-фотометрические, в том числе с чувствительными фотометрическими элементами и др.) 17 элементов. Эти методы можно приме-

нять при анализе объектов, различных по составу и содержанию компонентов. Возможно, азороданины и азотиопропиороданины — одни из самых перспективных аналитических реагентов, предложенных за последние 25 лет.

Роданин известен как аналитический реагент для осаждения и гравиметрического определения серебра, ртути и других платиновых металлов.^{25–30}



Однако низкие растворимость роданина (а также продуктов его взаимодействия) и чувствительность реакций не позволили широко использовать этот реагент для нужд аналитической химии, в частности в фотометрии. Роданин благодаря повышенной реакционной способности метиленовой группы в положении 5 взаимодействует с соединениями разных классов — альдегидами, кетонами, диазосоединениями.^{31–42} Это открывает возможности для получения на его основе новых реагентов, содержащих хромофорные группы: $=C=CH-$, $-N=N-$. По чувствительности и контрастности реакций с ионами металлов продукты конденсации роданина значительно превосходят роданин. Так, реагент *n*-диметиламинобензилиденроданин нашел довольно широкое применение для фотометрического определения Ag и Au.^{29, 30, 43–49}

Азосоединения на основе роданина и ароматических аминов, содержащих солеобразующие группы (OH, SO_3H , $COOH$, AsO_3H_2),^{1–3, 13, 14, 16, 21, 24} в отличие от 5-конденсированных производных, представляют интерес для определения не только Au и Ag, но и Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, а также ТМ. Такие соединения более устойчивы в растворах, относительно хорошо растворяются, их реакции с элементами характеризуются необычайно высокой чувствительностью

Р.Ф.Гурьева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органических реагентов ГЕОХИ РАН.

С.Б.Саввин. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)137–2878.

Область научных интересов авторов: аналитические органические реагенты, координационные соединения, процессы комплексобразования.

Дата поступления 24 марта 1997 г.

(молярный коэффициент поглощения (ε) в некоторых случаях достигает $(3-9) \cdot 10^5$), контрастностью и избирательностью. Избирательность основана на резком различии условий протекания и кинетики цветных реакций с элементами, спектральных характеристик и устойчивости образующихся комплексов.⁵⁰⁻⁵⁸

II. Синтез реагентов и методы их идентификации

В качестве возможных аналитических реагентов синтезировано около 40 5-азосоединений на основе роданина (**1a-m**), тиороданина (**2a-c**), тиогидантоина (**3a,b**), псевдотиогидантоина (**4a-d**), 3-аминороданина (**5a-f**), N-замещенного 3-аминороданина (**6a,b**), бисазосоединений на основе роданина (**7a-c**), селенизороданина (**8a-d**) и шестичленного структурного аналога роданина — тиопропиороданина (**9a-d**), а также ароматических аминов, содержащих преимущественно солеобразующие группы.^{1-3, 13, 14, 16, 21, 24} Структурные формулы и названия для каждой группы реагентов приведены в табл. 1.

Синтез азосоединений осуществляют по общей схеме: «действием» соответствующего диазотированного амина на гетероциклическую азосоставляющую в подходящих для каждой реакции условиях (природа растворителя, pH, время выдерживания реакционной массы, температурный режим). Это обеспечивает получение реагентов с большим выходом и максимально снижает вероятность образования побочных продуктов. Гетероциклические азосоставляющие получают следующим образом: роданин — реакцией конденсации монохлоруксусной кислоты с роданидом аммония при нагревании;²⁵ тиороданин — из роданина заменой карбонильной группы на тиокарбонильную под действием P_2S_5 ;¹ тиогидантоин — реакцией роданида калия с гидрохлоридом этилового эфира гликоля;⁵⁹ псевдотиогидантоин — конденсацией мочевины с монохлоруксусной кислотой при нагревании;²⁵ 3-аминороданин — конденсацией натриевой соли монохлоруксусной кислоты с дитиокарбазинатом гидразина;⁶⁰⁻⁶¹ 3-аминобензиденроданин — конденсацией 3-аминороданина с альдегидами в уксусной кислоте; тиопропиороданин — обработкой пропиороданина P_2S_5 в сухом диоксane;⁶² пропиороданин — реакцией конденсации хромотроповой кислоты со свежеприготовленным дитиокарбаминатом аммония с последующим нагреванием тиокарбамин- β -тиомолочной кислоты с уксусным ангидридом;⁶³ селенизороданин — взаимодействием 1,3-селеназолидиндиона-2,4 с P_2S_5 в сухом диоксane;⁶⁴ 1,3-селеназолидиндион-2,4 — конденсацией монохлоруксусной кислоты с селеномочевинной при нагревании.

Для получения более чистых продуктов и с более высокими выходами основных веществ синтез проводят в присутствии солей металлов (кальция, свинца), однако при этом уменьшается растворимость реагентов. Азосоединения на основе аминофенолов и селенизороданина выделить не удалось.

Азосоединения идентифицируют методами хроматографии на бумаге, колоночной хроматографии и электрофореза с использованием различных буферных систем, а также по характерным спектрам поглощения самих реагентов (концентрированная H_2SO_4 , нейтральные и щелочные растворы) и их комплексных соединений. Содержание основного вещества в препаратах устанавливают потенциометрическим титрованием реагентов щелочью и спектрофотометрическим титрованием растворами солей металлов.^{3, 7, 16, 65}

Изучение 5-азосоединений на основе пропиороданина (2-тион-1,3-тиазанон-4) показало, что в отличие от роданина пропиороданин не реагирует с солями диазония даже в присутствии активаторов реакций азосочетания (пиридина,

алкоголятов). Пониженная реакционная способность метиленовой группы в положении 5 обусловлена тем, что активирующее влияние карбонильной группы в положении 4 распространяется на метиленовую группу в положении 5, а тионная группа активирует метиленовую группу в положении 6. В роданине же активирующее влияние двух групп направлено на метиленовую группу в положении 5 пропиороданина. В то же время азосочетание тиопропиороданина с солями диазония становится возможным в результате повышения электронной плотности на атоме углерода в положении 5 вследствие енолизации и образования тioenоль-аниона.^{62, 63}

III. Свойства реагентов

Реагенты — порошкообразные вещества, цвет которых в зависимости от природы диазо- и азосоставляющих меняется от желтого до темно-красного; растворяются в диоксane, диметилформамиде, этаноле, уксусной кислоте, в растворах щелочей и концентрированных кислотах. Реагенты, содержащие сульфогруппы, хорошо растворяются в воде. В сухом виде реагенты сохраняют свои аналитические свойства более трех лет.

Состояние реагентов в растворе является одним из главных факторов, определяющих реакционную способность, механизм комплексообразования и характер цветных реакций с элементами. Растворы реагентов резко меняют окраску при изменении pH, что обусловлено диссоциацией кислотных и протонизацией основных групп, таутомерными превращениями. Для азозамещенных роданина **1a-m**, диазосоставляющая которых содержит OH-группу, можно выделить несколько окрашенных форм: красную (конц. H_2SO_4), желтую (pH 1-4), оранжевую (pH 4-8), красную (pH 8-10), фиолетовую (pH > 11). Для реагентов, не содержащих OH-групп, наблюдается переход окраски от лимонно-желтой (кислые, нейтральные среды) к желто-оранжевой (pH 9-10) и красной (pH 11-13). Для азотиороданинов **2a-c**, содержащих OH-группу, выделены только три окрашенные формы: темно-красная (кислые, нейтральные среды), фиолетовая (слабощелочные среды) и голубая (сильнощелочные среды). В сильнокислых средах азотиороданины неустойчивы.

На основании данных потенциометрического и высокочастотного титрования, а также анализа спектров поглощения при pH, соответствующих скачкам потенциала, установлены значения этих pH и последовательность ионизации кислотных групп реагентов.^{3, 7, 16, 22, 65} Природа гетероатома (O, S) заметно влияет на pK диссоциации NH-группы гетероцикла. У азотиороданинов **2a-c** NH-группа титруется при более низких значениях pH, в то же время природа заместителей в диазосоставляющей влияет на pK группы OH бензольного ядра.

Для большинства азороданинов $pK_{NH} < pK_{OH}$. Однако в случае дисульфифенолазороданина **1b** группы NH и OH титруются одновременно, а в пикаминазороданине **1e**, содержащем два сильных электроноакцепторных заместителя, диссоциации NH-группы предшествует диссоциация OH-группы бензольного кольца.

В концентрированной H_2SO_4 для всех 5-азозамещенных роданина наблюдается сдвиг длинноволновой полосы поглощения ($\Delta\lambda = 70$ nm) относительно полос поглощения реагентов в нейтральных растворах. Согласно расчетным данным,⁶⁵ батохромный сдвиг в сильнокислых средах обусловлен протонизацией реагентов: протонируются гетероатомы роданинового кольца, но не оксигруппа бензольного ядра и не атом азота азо- или гидразогрупп, поскольку на гетероатомах роданинового кольца имеется наибольший отрицательный заряд.

Таблица 1. Структурные формулы и названия реагентов.

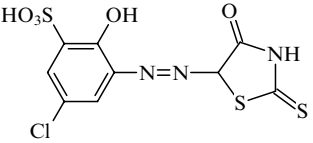
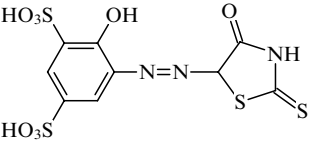
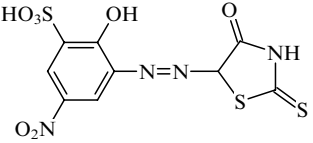
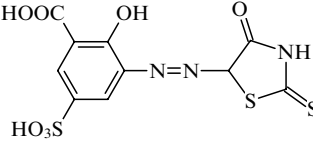
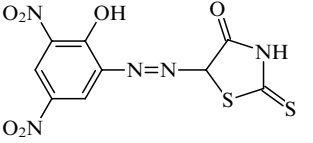
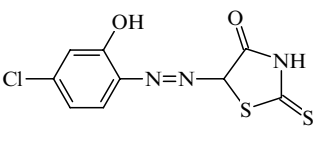
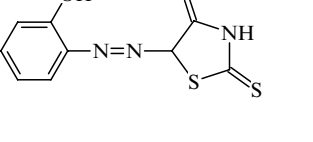
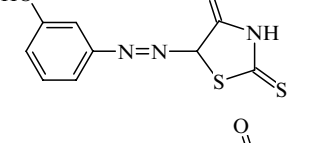
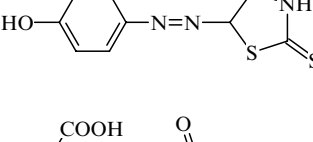
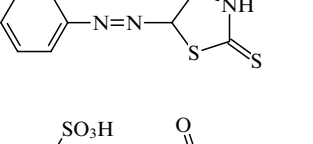
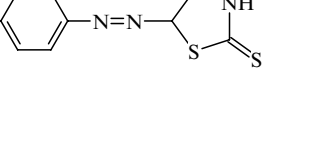
Азосоединение	Номер	Название в соответствии с номенклатурой ИЮПАК	Тривиальное название
	1a	5-Хлор-2-гидроксн-3-[(4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	Сульфохлорфенол-азороданин, (СХФАР), родазол ХС
	1b	3,5-Дисульфо-2-[(4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]фенол	Дисульфофенол-азороданин
	1c	5-Нитро-2-гидроксн-3-[(4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	Сульфонитрофенол-азороданин
	1d	2-Гидроксн-3-карбоксн-5-[(4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	Карбоксисульфофенол-азороданин
	1e	3,5-Динитро-2-[(4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]фенол	Пикраминазороданин
	1f	4-Хлор-2-[(4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]фенол	Родазол Х
	1g	2-[(4-Оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]фенол	<i>o</i> -Фенолазороданин
	1h	3-[(4-Оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]фенол	<i>m</i> -Фенолазороданин
	1i	4-[(4-Оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]фенол	<i>n</i> -Фенолазороданин
	1j	2-Карбоксн-[(4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензол	Карбоксибензол-азороданин
	1k	2-[(4-Оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	<i>o</i> -Сульфобензол-азороданин

Таблица 1 (продолжение).

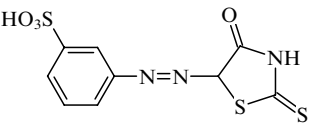
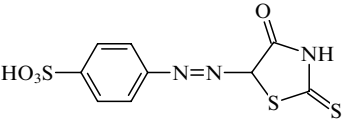
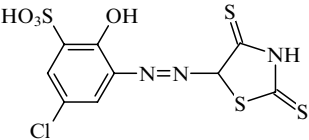
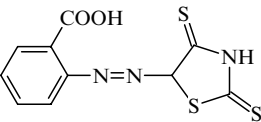
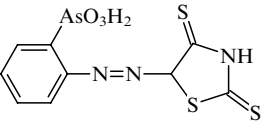
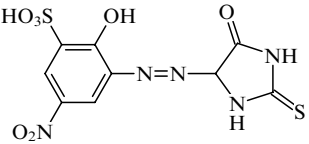
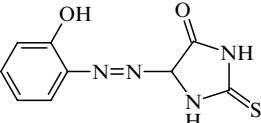
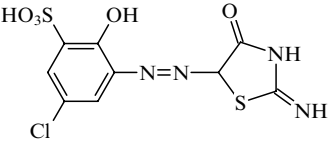
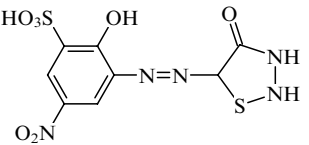
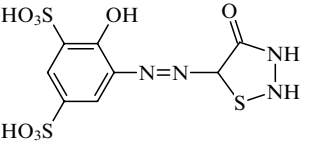
Азосоединение	Номер	Название в соответствии с номенклатурой ИЮПАК	Тривиальное название
	1l	3-[(4-Оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	<i>m</i> -Сульфобензол-азороданин
	1m	4-[Оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	<i>n</i> -Сульфобензол-азороданин
	2a	5-Хлор-2-гидроксн-3-[2,4-дитиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензол-сульфокислота	Сульфохлорфенол-азотиорданин
	2b	2-Карбокси-[(2,4-дитиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензол	Карбоксибензол-азотиорданин
	2c	2-Арсоно-[(2,4-дитиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензол	Арсонобензол-азотиорданин
	3a	5-Нитро-2-гидроксн-3-[(2-тиоксо-4-оксо-5-имидазолидинил)азо]-бензолсульфокислота	Сульфонитрофенол-азотиогидантоин
	3b	2-[2-Тиоксо-4-оксо-5-имидазолидинил)азо]фенол	<i>o</i> -Фенолазотиогидантоин
	4a	5-Хлор-2-гидроксн-3-[(2-имино-4-оксо-5-имидазолидинил)азо]-бензолсульфокислота	Сульфохлорфенол-азопсевдотиогидантоин
	4b	5-Нитро-2-гидроксн-3-[(2-имино-4-оксо-5-имидазолидинил)азо]-бензолсульфокислота	Сульфонитрофенол-азопсевдотиогидантоин
	4c	3,5-Дисульфо-2-[(2-имино-4-оксо-5-имидазолидинил)азо]фенол	Дисульфофенил-азопсевдотиогидантоин

Таблица 1 (продолжение).

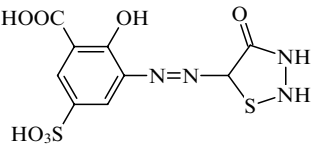
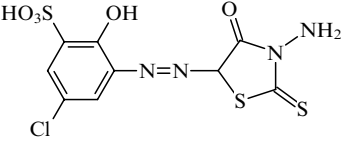
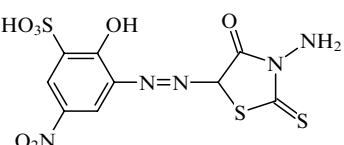
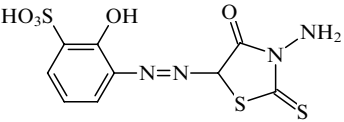
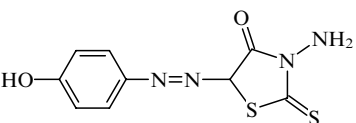
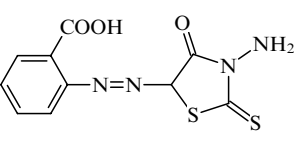
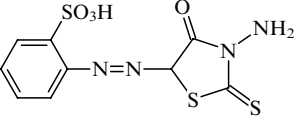
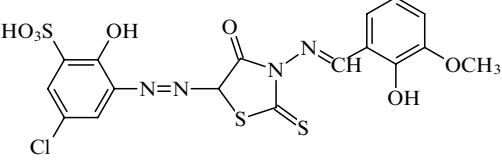
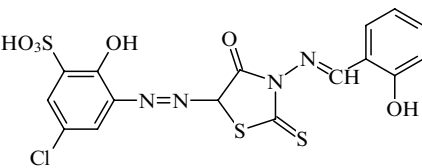
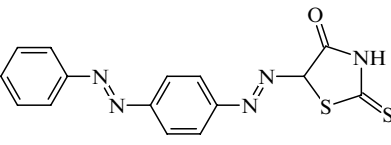
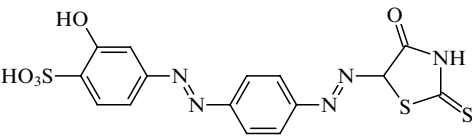
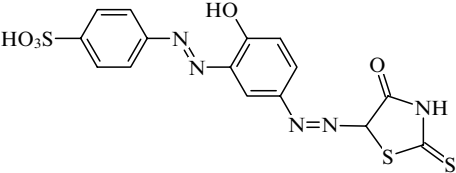
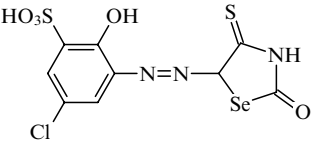
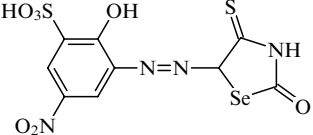
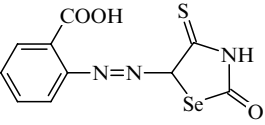
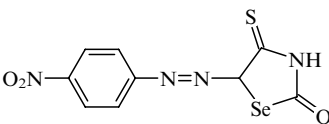
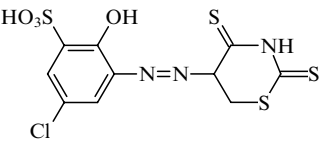
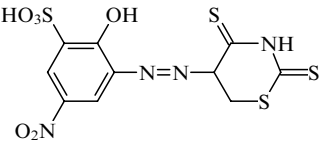
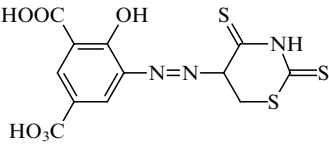
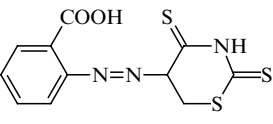
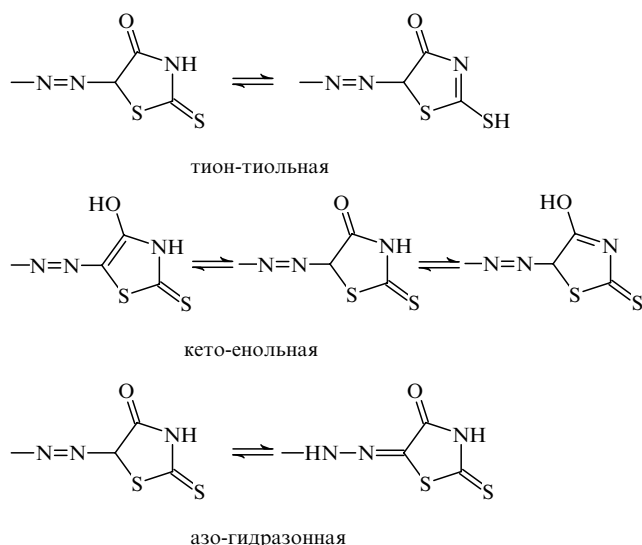
Азосоединение	Номер	Название в соответствии с номенклатурой ИЮПАК	Тривиальное название
	4d	3-Карбокси-5-сульфо-2-[(имино-4-оксо-5-тиазолидинил)азо]фенол	Карбоксисульфофенол-азопсевдотиогидантоин
	5a	5-Хлор-2-гидрокси-3-[(3-амино-4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]-бензолсульфокислота	Сульфохлорфенолазо-3-аминороданин
	5b	5-Нитро-2-гидрокси-3-[(3-амино-4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]-бензолсульфокислота	Сульфонитрофенолазо-3-аминороданин
	5c	2-Гидрокси-3-[(3-амино-4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]-бензолсульфокислота	Сульфофенолазо-3-аминороданин
	5d	4-[(3-Амино-4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]фенол	<i>n</i> -Фенилазо-3-аминороданин (ФАТАР)
	5e	2-Карбокси-[(3-амино-4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензол	Карбоксибензолазо-3-аминороданин
	5f	2-[(3-Амино-4-оксо-2-тиоксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	<i>o</i> -Сульфобензолазо-3-аминороданин
	6a	5-Хлор-2-гидрокси-3-[(2-тиоксо-3-[(2'-гидрокси-3'-метоксифенил)метиленамино]-4-оксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	—
	6b	5-Хлор-2-гидрокси-3-[(2-тиоксо-3-[(2'-гидроксифенил)метиленамино]-4-оксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	—
	7a	4-[(2-Тиоксо-4-оксо-5-тиазолидинил)азо]-бензол	Бензолазобензол-азороданин (БАБАР)

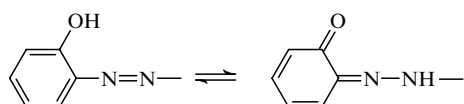
Таблица 1 (окончание).

Азосоединение	Номер	Название в соответствии с номенклатурой ИЮПАК	Тривиальное название
	7b	3-Гидрокси-4-[(2-тиоксо-4-оксо-5-тиазолидинил)азо]бензолсульфокислота	Сульфенолазо-бензолазороданин (СФАБАР)
	7c	2'-Гидрокси-5'[(2-тиоксо-4-оксо-5-тиазолидинил)азо]азобензол-сульфокислота	Сульфобензолазо-фенолазороданин
	8a	5-Хлор-2-гидрокси-3-[(2-оксо-4-тиоксо-5-селеназолидинил)азо]бензол-сульфокислота	Сульфохлорфенол-селенизороданин
	8b	5-Нитро-2-гидрокси-3-[(2-оксо-4-тиоксо-5-селеназолидинил)азо]бензол-сульфокислота	Сульфонитрофенолазо-селенизороданин
	8c	2-Карбокси-[(2-оксо-4-тиоксо-5-селеназолидинил)азо]бензол	Карбоксибензол-селенизороданин
	8d	4-Нитро-[(2-оксо-4-тиоксо-5-селеназолидинил)азо]бензол	Нитробензолазоселенизороданин
	9a	5-Хлор-2-гидрокси-3-[(тетрагидро-2,4-дитиоксо-1,3-тиазин-5-ил)азобензол-сульфокислота	Сульфохлорфенолазо-тиопропиороданин, тиронин
	9b	5-Нитро-2-гидрокси-3-[(тетрагидро-2,4-дитиоксо-1,3-тиазин-5-ил)азобензол-сульфокислота	Сульфонитрофенолазо-тиопропиороданин
	9c	2-Карбокси-2-гидрокси-3-[(тетрагидро-2,4-дитиоксо-1,3-тиазин-5-ил)азобензол-сульфокислота	Карбоксисульфенол-азотиопропиороданин
	9d	2-Карбокси-[(тетрагидро-2,4-дитиоксо-1,3-тиазин-5-ил)азо]бензол	Карбоксибензолазо-тиопропиороданин

Для азозамещенных роданина возможны несколько типов таутомерии:

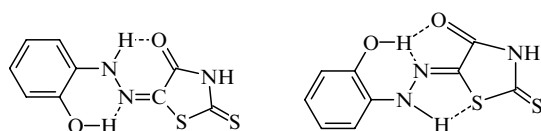


Если реагент в бензольном кольце содержит OH-группу, имеет место еще один вид таутомерии — оксиазиохинон-гидразонная.



Молекулы азозамещенных роданина в водных растворах существуют преимущественно в азодикетоформе. При комплексообразовании равновесие сдвигается в сторону енольной формы. Это подтверждают данные о числе протонов, выделяющихся при комплексообразовании ионов меди с СХФАР **1a**. Образование комплекса состава 1 : 1 сопровождается выделением двух протонов.³ Концентрация азотиольного таутомера невелика. Исключением является пикаминазороданин **1e**, для которого содержание дикето- и тиольной форм приблизительно одинаково. Для реагентов, содержащих OH-группу, первый батохромный сдвиг (рН 6–10) обусловлен переходом азоформы реагента в хинингидразонную. В сильнощелочных растворах наблюдается сдвиг тион-тиольного равновесия в сторону тиольного азотаутомера, что сопровождается батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения. Наличие электроноакцепторных заместителей в бензольном ядре, например, у таких соединений, как сульфонитрофенолазороданин **1c**, пикаминазороданин **1e**, «сдвигает» рН тион-тиольного перехода в сторону меньших значений.⁶⁵

Серия азороданинов изучена методом ЯМР на ядрах ^{13}C . Сделан вывод, что реагенты, содержащие OH-группы в бензольном ядре, в органических растворителях (ОР), таких как CD_3OD , DMSO , CD_3COOD , существуют в виде двух изомеров^{66, 67}



Анализ данных по ИК-спектроскопическому изучению азопроизводных роданина, 3-аминороданина и тиопропиороданина показал, что при переходе от роданина к тиопропиороданину происходят существенные изменения в характере взаимодействия отдельных фрагментов гетероцикла и смещение равновесия в сторону хинонгидразонного таутомера.⁶⁸

5-Азозамещенные тиогидантоина **3a, b** и псевдоиогидантоина **4a–d** — наименее изученная серия реагентов. По устойчивости в растворах они уступают азороданинам **1a–m** и азо-3-аминороданинам **5a–f**. Последовательность ионизации кислотных групп сохраняется.

В случае 5-азосоединений на основе 3-аминороданина и *N*-замещенных роданина **6a, b** наблюдаются те же закономерности влияния заместителей в диазосоставляющей на спектральные характеристики и кислотно-основные свойства реагентов, что и для азороданинов. При одинаковой последовательности диссоциации кислотных групп отмечается усиление кислотных свойств OH-группы бензольного ядра. Например, для сульфохлорфенолазороданина **1a** $\text{pK}_{\text{OH}} = 8.5$, а для сульфохлорфенолазо-3-аминороданина **5a** $\text{pK}_{\text{OH}} = 7$. Батохромный эффект в концентрированной H_2SO_4 выражен слабее, чем у азозамещенных роданина.¹⁶

Введение второй арилазогруппы в молекулу реагентов сильно влияет на состояние реагентов в кислых средах. Если для азороданинов протонизация, сопровождающаяся углублением окраски[†] (от 420 до 500 нм), наблюдается в 10–15 М H_2SO_4 , то бисазосоединения на основе роданина **7a–c** протонируются уже в 1–2 М H_2SO_4 , при этом наблюдаются и более глубокие изменения окраски (от 420 до 580 нм). Для бисазосоединений отмечено явление термохромии — изменение окраски при нагревании в кислых средах. Резкое изменение окраски для бензолазобензолазороданинов в зависимости от рН наблюдается в присутствии поверхностно-активных веществ (например, цетилпиридинийхлорида) и некоторых ОР (этанола, пропанола, ацетона), если содержание последних превышает 85%. При этом появляются по крайней мере две новые окрашенные формы реагентов, не зафиксированные в водных растворах в отсутствие органических добавок. Замечено также, что в присутствии ПАВ протонизация реагентов происходит в более кислых средах. Углубление окраски в щелочных и кислых растворах сопровождается повышением оптической плотности при максимуме поглощения.^{21–23}

5-Азозамещенные селенизороданина **8a–d** в растворах неустойчивы. При изменении рН растворы реагентов меняют окраску. Природа гетероатома (Se) усиливает кислотные свойства азоселенизороданинов. Протонизация реагентов происходит в более разбавленных растворах кислот и сопровождается более резким углублением окраски по сравнению с азороданинами (соответственно $\lambda_{\text{max}} \approx 530$ и 490 нм).

5-Азозамещенные тиопропиороданина в нейтральных и щелочных растворах более глубоко окрашены, чем соответствующие роданины (соответственно $\lambda_{\text{max}} \approx 540$ и 430 нм). Для этих реагентов отмечается изменение последовательности диссоциации NH- и OH-групп. Первой (при более низких рН) диссоциирует OH-группа бензольного ядра. Это может быть обусловлено как различием кислотных свойств самих азосоставляющих ($\text{pK}_{\text{NH}} = 5.8$ для роданина и 8.1 для тиопропиороданина), так и различием схемы таутомерных превращений. Для азотиопропиороданинов в сильнокислых средах не наблюдается углубления окраски реагентов, как в случае азороданинов и азо-3-аминороданинов. Желтая окраска реагентов в слабокислых средах, характерная для нейтральной формы, сохраняется даже в концентрированной H_2SO_4 . Для азотиопропиороданинов, как и для азороданинов и бисазосоединений на основе роданина, наблюдается сильное влияние поверхностно-активных веществ и органических растворителей на окраску реагентов в широком интервале рН.^{22, 23}

[†] Смещение основной полосы поглощения в длинноволновую область.

IV. Реакции с ионами металлов и свойства образующихся комплексов

Наиболее чувствительные и контрастные цветные реакции дают реагенты на основе аминифенолов. В случае 5-азороданинов можно выделить три области pH комплексообразования.^{1, 5, 7, 9, 65} В интервале pH 6–10 реагируют Pd, Ag, Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Be. При этом окраска изменяется от оранжевой (480 нм) к фиолетовой (530–580 нм), $\varepsilon = 2 \cdot 10^4$. При pH 1–6 взаимодействуют Cu, Pd, Ag, Hg, окраска изменяется от желтой (430 нм) к красно-оранжевой (430–500 нм), $\varepsilon = (1.5–3) \cdot 10^4$. В кислых и сильноокислых средах с реагентами взаимодействуют БМ (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au, Ag) и Hg; реакции контрастны (430 → 500–530 нм) и высокочувствительны, $\varepsilon = (2–12) \cdot 10^4$. Реакции в сильноокислых средах, как правило, протекают во времени и при 30–50-кратном избытке реагента. Чувствительность и скорость реакции, а также растворимость продуктов взаимодействия зависят от природы и концентрации кислот (смеси кислот), в которых проводят реакцию. Нагревание увеличивает скорость реакций БМ с азороданинами, однако при этом уменьшается выход комплексных соединений некоторых металлов. Например, хлоридные комплексы платины(IV) с СХФАР дают цветную реакцию в присутствии восстановителей как в HCl, так и в смеси HCl с H₂SO₄ или H₃PO₄; нагревание уменьшает выход комплекса. Время развития окраски составляет 20 и 4 ч, а $\varepsilon = 3.3 \cdot 10^4$ и $1.0 \cdot 10^5$ соответственно в HCl и смеси HCl с H₃PO₄.

Родий и иридий дают цветную реакцию с азороданинами в H₃PO₄ и H₂SO₄; в присутствии CH₃COOH чувствительность реакций повышается; нагревание соответственно до 70 и 90°C увеличивает скорость реакции.

Золото взаимодействует с азороданинами в растворах HCl при комнатной температуре, реакция завершается за 5–10 мин. Присутствие H₂SO₄ и H₃PO₄ не влияет на чувствительность и скорость реакции, однако в H₃PO₄ увеличивается растворимость комплексов и расширяется допустимый интервал кислотности. Так, оптическая плотность растворов комплексов золота с СХФАР постоянна при содержании 2–10 М H₃PO₄ и 0.5–1.5 М HCl, в то время как в отсутствие H₃PO₄ максимальное развитие окраски наблюдается в 1 М HCl.

Для серебра, так же как и для палладия, в зависимости от условий взаимодействия комплексные соединения различаются по молярным коэффициентам поглощения при максимуме поглощения (λ_{max}), составу (соотношение реагента и металла в комплексе), растворимости и другим характеристикам. В нейтральных и слабоокислых растворах палладий и серебро образуют с азороданинами хорошо растворимое комплексное соединение состава 1:1. При этом насыщение достигается при 2–3-кратном избытке реагента. Из реагентов серии азороданинов лучшими являются реагенты, которые в кислых и нейтральных средах существуют преимущественно в виде дикетотаутомеров, например СХФАР, карбоксисульфенолазороданин **Id**, *o*-фенолазороданин **Ig**. Реагенты, которые в слабоокислых средах содержат соизмеримые количества дикето- и тиольной форм, например сульфонитрофенолазороданин **Ic**, пикраминазороданин **Ie**, менее чувствительны. Согласно квантово-химическим исследованиям высокой чувствительностью должны характеризоваться реакции серебра с бензолазороданинами, содержащими электронодонорные заместители в бензольном кольце. Присутствие гидроксигруппы усиливает контрастность реакции за счет гидроксоазохинон-гидразонного таутомерного перехода. В сильноокислых средах реакции Ag и Pd, так же как и реакции Rh, Ir, Ru и Pt, протекают во времени и при значительном избытке реагента. Чувствительность реакций в сильноокислых средах выше, чем в нейтральных и слабощелочных растворах (pH 7–9). По избирательности цветные реакции серебра и палладия дополняют друг друга.

В сильноокислых средах избирательность определения по отношению к цветным металлам выше, а по отношению к платиновым — ниже, чем в слабоокислых и нейтральных растворах (pH 1–6).

5-Азотиороданины дают цветные реакции с золотом, платиной и палладием в 1–6 М HCl. Окраска изменяется от красной к сине-фиолетовой, $\varepsilon = (2–5) \cdot 10^4$. Серебро взаимодействует с 5-азотиороданинами при pH 1.5, чувствительность реакции низкая.

5-Азотиороданины и 5-азотиопропиороданины не дают реакции с родием и иридием, в то же время азосоединения на основе тиопропиороданина в кислых и сильноокислых средах дают высокочувствительные цветные реакции с Pt, Pd, Au и Ag; окраска меняется от желтой к красной. Присутствие HCl отрицательно влияет на реакции золота и платины. Для платины и золота оптимальна смесь кислот H₃PO₄ (H₂SO₄) и CH₃COOH. Для платины скорость реакции и выход комплексов возрастают в присутствии восстановителей.^{16, 17}

Для серебра можно выделить две области взаимодействия с азотиопропиороданинами: нейтральные (pH 5–9, $\Delta\lambda = 30$ нм, $\varepsilon = 2.0 \cdot 10^4$) и кислые среды (смесь CH₃COOH с H₃PO₄, $\Delta\lambda = 75$ нм, $\varepsilon = 5.3 \cdot 10^4$). Впервые образование окрашенного соединения серебра в сильноокислых средах отмечено для азороданинов. Взаимодействие серебра с азотиопропиороданинами имеет ряд особенностей по сравнению с азороданинами. В случае азотиопропиороданинов наиболее чувствительная цветная реакция с серебром протекает в смеси кислот CH₃COOH с H₃PO₄, в случае азороданинов добавление даже незначительных количеств CH₃COOH маскирует реакцию с серебром, что можно объяснить большой прочностью комплексов серебра с азотиопропиороданинами. Реакция серебра с азотиопропиороданинами протекает при 2–5-кратном избытке реагента, с азороданинами для насыщения необходим 20–50-кратный избыток реагента. К особенностям реакций серебра с азотиопропиороданинами следует отнести и их высокую избирательность по отношению к меди и другим цветным металлам, что представляет большой практический интерес.

Тиродин **9a** оказался перспективным реагентом на свинец.^{20, 69–71} Свинец(II) взаимодействует с тиродином с образованием окрашенного комплексного соединения фиолетового цвета. Цветная реакция развивается за 20–30 мин. Повышение температуры реакционной смеси, изменения pH и концентрации реагента не приводят к увеличению скорости реакции. Кривая зависимости оптической плотности от времени $A = f(\tau)$ характеризуется индукционным периодом 15–20 мин, затем за 1–2 мин реакция протекает практически полностью. Замечено, что присутствие до 2% комплекса свинца с тиродином ускоряет реакцию настолько, что снимает индукционный период. Предполагается автокаталитический механизм цветной реакции свинца с тиродином, общую схему которого можно представить следующим образом.⁷⁰

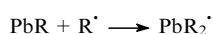
Первая стадия — образование простой соли свинца PbR по сульфогруппе, которая в этих условиях ионизована, — не сопровождается изменением окраски. Эта реакция протекает быстро (pH 3–4), образовавшаяся соль мало растворима в условиях реакции, наблюдается слабая опалесценция растворов. Вторая стадия — образование комплекса состава 1:1 (PbR) с участием оксиазотиокетонной группы реагента в результате либо внутримолекулярной перегруппировки, либо взаимодействия с другой молекулой реагента (который в растворе находится в избытке по отношению к свинцу). Данная стадия протекает медленно, спустя 2–3 мин после ее начала наблюдается изменение окраски раствора и исчезает опалесценция. Третья стадия — появление конечного продукта реакции PbR₂ — также медленная, так как обе взаимодействующие частицы PbR и R мало реакционноспособны: свинец частично гидролизован, оксигруппа бензольного ядра реагента недиссоциирована,¹⁶ обе частицы в значительной

Таблица 2. Аналитические характеристики цветных реакций азороданинов и тироидина.

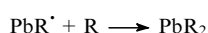
Исходная форма элементов	Условия реакции	$\lambda_{\max}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Ссылки
<i>Сульфохлорфенолазороданин</i>				
Pt(IV), хлорид	3 М HCl, 4 ч	500	32	1, 5, 50
	2 М HCl + 2 М H ₃ PO ₄ , 4 ч (см. ^b)	500	100	
Pt(III), сульфат	2 М H ₂ SO ₄ + 11 М H ₃ PO ₄ , 30 мин, 50°C	500	100	18, 51, 54, 74
Pt(III), фосфат	12–15 М H ₃ PO ₄ , 50 мин, 50°C	500	100	18, 54, 58
Pd(II), хлорид (см. ^a)	2 М H ₂ SO ₄ + 8 М H ₃ PO ₄	520	120	1, 5, 75
	1 М HCl	520	50	
Rh(III), хлорид	7 М H ₂ SO ₄ (H ₃ PO ₄) + 6 М CH ₃ COOH, 60 мин, 70°C	510	65	4, 5, 51
Rh(III), фосфат	14 М CH ₃ COOH, 60 мин, 70°C	510	8	8, 9
Rh(II), сульфат	7 М H ₂ SO ₄ +		17	
Rh(III), ацетат	6 М CH ₃ COOH, 10 мин, 70°C	510	11	76
	7 М H ₂ SO ₄ + 6 М CH ₃ COOH, 15 мин	510	45	76
Ir(IV), хлорид	10 М H ₂ SO ₄ + 6 М CH ₃ COOH, 1 ч, 90°C	510	45	5, 8, 9
Ir(IV), сульфат, фосфат		Слабая реакция	< 5	5, 8, 9
Ru(III), Ru(IV), сульфат, фосфат, хлорид	2 М HCl + 10 М CH ₃ COOH, 30 мин, 80°C	500	16	18, 53, 54, 56, 74
Au(III), хлорид	1 М HCl, 10 мин	530	53	1, 51
Ag, нитрат	pH 2–6	480	16	1, 7, 77
	pH 6–10	560	15	1, 7, 77
	1–6 М H ₂ SO ₄ , 30 мин	500	40	1, 7, 77
<i>Тиродин</i>				
Pt(IV), хлорид	7.6 М H ₃ PO ₄ , 3 ч (см. ^b)	510	65	14, 16
Pt(III), фосфат, сульфат	3 М H ₂ SO ₄ + 5 М CH ₃ COOH, 30 мин (см. ^b)	510	65	18, 74
Ag, нитрат	1 М H ₃ PO ₄ + 10 М CH ₃ COOH	535	53	16, 17
	Экстракция, pH 5 (см. ^c)	550–580	450–900	57, 78
Pb(II), нитрат	pH 2–6	590	42	20, 69
Cd(II), сульфат	pH 4–5.5, 10 мин	520	30	72
<i>p-Фенолазо-3-аминороданин</i>				
Hg(I), Hg(II), нитрат	15 М H ₃ PO ₄ или 7–10 М H ₂ SO ₄	510	20	19, 73
Cu(II), хлорид	1 М HCl, pH 1 (см. ^b)	520	40	12
<i>Бензолазороданин</i>				
Hg(I), Hg(II), нитрат	pH 7–9, ПАВ	570	100	21–23
Cu(II), хлорид	pH 7–9, ПАВ	570	20	21–23
Au(III), хлорид	pH 7–9, ПАВ	570	100	21–23
Re(IV)	2 М NaOH + 0.1 М SnCl ₂	570	$c_{\min} = 0.052 -$ $-0.005 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$	79–81
<i>Сульфобензолазофенолазороданин</i>				
Pd(II), хлорид	pH 1–3, ПАВ	540	300	21–23
Au(III), хлорид	pH 1–3, ПАВ	540	600	21–23
Rh(III), хлорид	pH 1–3, ПАВ	540	100	21–23
Ru(III), Ru(IV), хлорид	pH 1–3, ПАВ	540	40	21–23

^a При одинаковой чувствительности реакций Pd(II) в форме хлоридов и в форме сульфатов, фосфатов, нитратов скорость трех последних выше. ^b Реакция проводится в присутствии восстановителей. ^c Метод двух реагентов «тиродин – макроциклическое соединение».

степени гидратированы. Предполагается, что именно конечный продукт PbR₂ обладает каталитическим действием: на четвертой стадии происходит его диссоциация, в результате которой появляются соединения или радикалы (PbR[•] и R[•]), находящиеся в наиболее активной форме в момент их образования (например, за счет минимальной сольватации). В последующих быстрых реакциях



и



увеличивается количество молекул PbR₂, что и является основой каталитического эффекта. Предполагаются и другие механизмы реакции свинца с тироидином.⁷⁰

В практическом отношении важно, что на развитие цветной реакции свинца с тироидином не влияют в значительных количествах Ni, Co, Fe, Zn, Au, Pt, Rh, Be, Mn, Sn, Ca; мешают Ag, Hg и Cu. Высокая избирательность реакции позволяет проводить прямое определение свинца в ряде объектов (например, в технологических водах производств свинца, анодной и катодной меди, серной кислоты) без предварительного отделения от сопутствующих элементов.²⁰

Получен ряд количественных характеристик цветной реакции кадмия с тиродином.⁷² На цветную реакцию кадмия не оказывают влияние 500–10000-кратные избытки щелочных и щелочноземельных элементов и 10–100-кратные избытки тяжелых металлов; мешают Pb, Hg, Ag, Cu. Влияние меди и ртути может быть устранено с помощью тиомочевина. Цветная реакция кадмия с тиродином положена в основу методов определения кадмия в различных водах. Так же как и свинец, кадмий в аналитических условиях образует комплексы состава $Cd : R = 1 : 2$.⁷²

Цветные реакции азосоединений на основе 3-аминороданина **5a–f** и замещенного 3-аминороданина **6a,b** с Pt, Pd, Au и Ag по чувствительности, контрастности и скорости развития окраски близки к соответствующим реакциям азороданинов. В то же время данные соединения, как азотиороданины и азотиопропиороданины, не реагируют с родием и иридием, что, по-видимому, связано с их неустойчивостью в сильно-кислых средах при нагревании, т.е. в условиях, в которых дают реакцию кинетически инертные комплексы родия и иридия. Азосоединения на основе 3-аминороданина, например *n*-фенолазо-3-аминороданин **5d**, прежде всего благодаря своей высокой избирательности, представляют значительный интерес для определения одно- и двухвалентной ртути. Ртуть взаимодействует с реагентом в сильно-кислых средах при комнатной температуре с образованием устойчивого комплексного соединения малинового цвета. Определению не мешают значительные количества Pb, Zn, Bi, Be, Ba, Ca, Mo, Ir, Ru, Rh; мешают Ag, Au, Pd. Реагент использован в анализе биологических объектов и технологических вод без предварительного отделения ртути от сопутствующих элементов (в отличие от широко известного способа определения ртути с пиридиллазорезорцином).¹⁹

Производные бензолазобензолазороданина **7a–c** дают цветные реакции с БМ и ТМ, чувствительность реакций невысока. По чувствительности эти реакции уступают соответствующим реакциям с моноазосоединениями на основе роданина. Цветные реакции азобензолазороданинов протекают в менее кислых средах. Последнее, по-видимому, объясняется особенностями строения реагентов, а именно наличием протяженной π -электронной системы. Следствием этого является понижение кислотности, необходимой для протонизации реагентов, сопровождающееся резким углублением окраски ($\lambda_{\max}$ нейтральных форм бензолазобензолазороданинов — 440–480 нм, а протонированных форм — 580–620 нм). Одна из важных особенностей данных реагентов заключается в том, что они дают высокочувствительные и контрастные цветные реакции с БМ и ТМ в присутствии ПАВ ($\sigma_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$) и некоторых ОР при содержании последних более 80–85%.^{21–23} Для модифицированных производных бензолазобензолазороданина характерны два типа цветных реакций. По первому типу реагенты взаимодействуют с Cu, Hg, Ag, Pd и некоторыми другими элементами в нейтральных и щелочных растворах, при этом реакции характеризуются высокой контрастностью ($\Delta\lambda = 250$ нм) и более высокой чувствительностью, значения ϵ увеличиваются в 5–10 раз. По второму типу реагенты взаимодействуют с Pt, Pd, Rh, Ru (ТМ и серебро таких реакций не дают). Реакции протекают при pH 1–3 и характеризуются еще более резким увеличением чувствительности при практически неизменной контрастности. Наибольшей чувствительностью характеризуются реакции Au и Pd с модифицированным СБАФАР **7c**, значения ϵ соответственно равны $3 \cdot 10^5$ и $6 \cdot 10^5$. По чувствительности реакции второго типа значительно превосходят наиболее чувствительные реакции БМ с СХФАР и тиродином. Для этих реакций следует отметить также высокую скорость развития окраски.

Соотношение реагента и металла в комплексе (метод молярных отношений) в присутствии цетилпиридинийхлорида в случае реакций первого типа составляет 2:1. По второму типу образуются еще более «насыщенные» по

реагенту соединения. Причина такого увеличения может быть связана как с повышением координационных возможностей металла (например, благодаря дегидратации под действием ПАВ или ОР), так и с изменением состояния самого реагента, например, его агрегацией, предшествующей образованию комплексов.

В табл. 2 приведены характеристики реакций ионов металлов с реагентами (включая их модифицированные формы). Рассмотренные соединения относятся, по-видимому, к числу наиболее перспективных реагентов серии азороданинов и азотиопропиороданинов для определения БМ и ТМ как в растворах, так и в твердой фазе.^{13, 73}

V. Особенности взаимодействия с ацидокомплексами платиновых металлов

С использованием реагентов сульфохлорфенолазороданина и тиродина наряду с традиционными хлоридными комплексами изучены реакции сульфатных (Pt, Pd, Rh), фосфатных (Pt, Pd, Rh, Ir), ацетатных (Rh), оксинитратных (Pd) комплексов^{1, 4, 8, 9, 53–56, 82} (см. §).

Известно, что подавляющее число методов определения платиновых элементов применимо лишь к хлоридным системам. Анализ иных систем включает, как правило, дополнительную стадию переведения исходных комплексов в хлоридные. В то же время практически важно исследовать реакционную способность ацидокомплексов платиновых металлов на основе различных кислородсодержащих кислот (H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 , CH_3COOH). Именно эти кислоты в основном используются на разных стадиях переработки природных и промышленных материалов и аффинажа. Особое значение имеют работы по изучению реакционной способности димерных комплексов платиновых элементов со связью металл–металл. У таких соединений особые термодинамические и кинетические характеристики. Они легко акватируются и активнее вступают в реакции замещения по сравнению с хлоридами. Это открывает новые возможности в аналитической химии платиновых элементов. В димерных комплексах платиновые элементы могут проявлять особые химические свойства. Известно, что многие трудности при разработке методик фотометрического определения платиновых металлов, например в сульфатной или фосфатной форме, связаны с гидролизом и образованием неактивных полимерных форм в разбавленных растворах кислот. Особенность азороданинов и их аналогов заключается в способности давать высокочувствительные цветные реакции с БМ в сильно-кислых средах, в которых легкогидролизуемые формы платиновых элементов могут сохранять реакционную способность. Параллельно с изучением цветных реакций ацидокомплексов платиновых металлов проводилось спектрофотометрическое изучение поведения исходных форм комплексов в условиях их цветных реакций. С учетом результатов такого исследования сделано предположение о природе активных форм платиновых элементов и факторах, определяющих их выход, а также предложены способы стабилизации (стандартизации) активных форм, а в некоторых случаях — способы переведения исходных форм в активные.^{53, 56}

* Сульфатные комплексы платины(III) ($K_5H_3[Pt_4SO_4(HSO_4)_8O_5]$), трех- и четырехвалентного рутения ($K_2H[Ru_2(O \cdot H_2O)_2(SO_4)_3]$), родия(II) ($Cs_4Rh_2(SO_4)_4(H_2O) \cdot 2H_2O$), фосфатные комплексы платины(II,IV) ($K_2(H_3O)_3[Pt_2(PO_4)_3(HPO_4)_2H_2O]$), палладия(II) ($K_3(H_3O)_3[Pd(P_2O_7)_2] \cdot 2H_2O$), родия(III) ($Na_3(H_3O)_6Rh(P_2O_7)_3$), иридия(IV) ($K_6H_2[Ir_4O_3(H_2PO_4)_{10}(OH)_8]$), трех- и четырехвалентного рутения ($K_3Ru_2(H_2P_2O_7)_5 \cdot 7H_2O$), ацетатные комплексы родия(II) ($Rh_2(CH_3COOH)_4 \cdot 2H_2O$) и родия(III) ($Rh(CH_3COO)_3$), оксинитратный комплекс палладия(II) ($Pd(NO_3)_2(OH)_2$) получены сотрудниками ИОНХ РАН.^{83–91}

Димерные фосфатные и сульфатные комплексы платины(III) наряду с хлоридными формами образуют с сульфохлорфенолазороданином и тиродином яркоокрашенные соединения.^{8, 53–56} В зависимости от природы лиганда и степени окисления центрального атома в исходном комплексе условия протекания, кинетика, чувствительность и избирательность цветных реакций различны. Фосфатные и сульфатные комплексы платины взаимодействуют с органическими реагентами в более кислых средах, для них характерна и более высокая кинетическая активность по сравнению с хлоридными комплексами Pt(IV). Наблюдается также резко различное действие восстановителей на цветные реакции ацидокомплексов платины. Так, реакция хлоридных комплексов Pt(IV) с органическими реагентами сильно ускоряется в присутствии восстановителей, тогда как влияние восстановителей на цветные реакции фосфатов и сульфатов незначительно. Спектры поглощения комплексов платины с органическим реагентом не зависят от исходной формы платины.

Характеристики (условия взаимодействия, растворимость продуктов, отношение к восстановителям) цветных реакций димерных комплексов сульфата и фосфата платины близки. Окрашенные соединения сульфата и фосфата платины с органическим реагентом лучше растворяются и более устойчивы при нагревании, чем хлоридные формы платины. В реакциях хлоридных комплексов нагревание растворов даже до 40–50°C уменьшает выход окрашенного соединения, хотя скорость реакции увеличивается. Нагревание до 50–70°C сульфатного и фосфатного комплексов приводит к сокращению времени реакции с 4 ч до 30–60 мин. По-видимому, независимо от природы лиганда в исходном комплексе реакции с органическим реагентом предшествует стадия восстановления Pt(IV) до Pt(II). В случае сульфатных и фосфатных комплексов Pt(III) сначала происходит разрыв связи Pt–Pt с образованием Pt(II) и Pt(IV), затем восстановление Pt(IV) до Pt(II). Восстановление платины в сульфатных и фосфатных комплексах протекает быстрее, чем в хлоридных комплексах Pt(IV), и при меньших концентрациях восстановителя в растворе. Вероятно, одна из причин значительного различия реакционной способности исследуемых ацидокомплексов платины с органическими реагентами заключается в различии скорости и условий акватации и восстановления исходных форм. Очевидно, сходным строением сульфатных и фосфатных комплексов платины объясняются сходство их поведения и характеристики цветных реакций.

Реакции димерных сульфатных и фосфатных комплексов платины высокочувствительны и избирательны. Комплексы проявляют высокую кинетическую активность. Все это позволяет отнести рассматриваемые реакции к наиболее перспективным реакциям на платину. При равной устойчивости к мешающему влиянию щелочноземельных и щелочных металлов избирательность к Cu, Fe и другим переходным элементам, а также к Rh и Ir у сульфатных и фосфатных комплексов резко увеличивается по сравнению с хлоридными формами. Однако избирательность по отношению к серебру и ртути выше для хлоридных форм. Практически же важно, что найдены условия, в которых сульфаты и фосфаты платины устойчивы и сохраняют реакционную способность длительное время. Показана также возможность перевода кинетически инертных хлоридных комплексов платины в более реакционноспособные, например фосфатные, комплексы; в этом случае реакция происходит в концентрированных растворах H₃PO₄ при 200°C в присутствии хлорной кислоты, которая разрушает хлориды, окисляя Cl[–] до Cl₂, образующиеся аквагидроксикомплексы и реагируют непосредственно с H₃PO₄.

Сульфатные, фосфатные, оксинитратные и хлоридные комплексы Pd(II) взаимодействуют с СХФАР в аналогичных условиях. Спектральные характеристики данных комплексов близки, однако кинетическая активность сульфатов, фосфа-

тов и оксинитратов выше, чем хлоридов. По растворимости продукты взаимодействия сульфатов, фосфатов и оксинитратов превосходят соответствующие соединения хлоридов.^{8, 9, 54, 82}

Сульфатные и фосфатные комплексы иридия менее активны в реакциях с органическими реагентами, чем хлоридные. При длительном нагревании иридий в форме фосфатов и сульфатов дает реакцию с сульфохлорфенолазороданином в сильноокислых средах. Однако по чувствительности они уступают реакции с участием хлоридных комплексов.^{8, 9}

Сульфатные, фосфатные и хлоридные комплексы трех- и четырехвалентного рутения с сульфохлорфенолазороданином образуют окрашенные соединения со сходными спектрофотометрическими характеристиками. Реакциям сульфата и фосфата рутения с реагентом предшествует стадия перехода исходных форм рутения в хлоридную форму, которая по спектрам поглощения идентифицируется как [Ru₂OCl₁₀]^{4–}. Независимо от природы лиганда и степени окисления рутения в исходном комплексе в реакцию с органическим реагентом вступает, по-видимому, аквахлорокомплекс рутения(III). Условия цветной реакции (смесь HCl с CH₃COOH) и восстановительные свойства реагента обеспечивают переход исходных форм рутения в активную форму.^{53, 56}

В присутствии ОР, например CH₃COOH, возможно образование хлоридной формы из исходных фосфатных и сульфатных форм в более разбавленных растворах HCl, например, в 0.5–2 М вместо 5–7 М. По-видимому, в присутствии ОР уменьшается степень гидролиза хлоридной формы; в этих условиях ОР является стабилизирующей добавкой. Кроме того, в присутствии ОР образование активной формы — аквахлорокомплекса рутения(III) — и замещение на органический лиганд протекает легче, чем в случае больших количеств HCl, в результате чего увеличивается чувствительность реакции. Ацидокомплексы рутения не дают цветных реакций с сульфохлорфенолазороданином в растворах серной и фосфорной кислот, что обусловлено образованием в этих условиях нереакционноспособных гидролизированных форм. При взаимодействии рутения с сульфохлорфенолазороданином образуются комплексы состава 1 : 2. В условиях взаимодействия с рутением реагент находится в нейтральной форме,¹⁶ и, по-видимому, выступает как монодентатный лиганд, координация рутения с реагентом осуществляется через тиоксо-группу роданина.

Независимо от природы лиганда и степени окисления центрального атома в исходных комплексных соединениях родия — сульфатах, фосфатах, ацетатах Rh(II) и Rh(III), хлоридах Rh(III) — в реакциях с СХФАР образуются окрашенные соединения с λ_{max} при 510 нм. Для указанных комплексов родия наблюдаются близкие по характеру зависимости выхода продуктов взаимодействия от природы и концентраций кислот и реагента. Предполагается, что природа активной формы родия в реакциях с СХФАР одинакова для всех рассматриваемых исходных форм двух- и трехвалентного родия. Существенны различия в кинетике и чувствительности реакций. Димерные ацетатные и сульфатные комплексы родия(II) в реакции замещения лигандов более активны, чем, например, хлориды и ацетаты Rh(III); наибольшая активность отмечена для димерного ацетатного комплекса.

Скорость образования окрашенного комплекса ацетата родия(II) с СХФАР необычайно высока. Реакция развивается при комнатной температуре за 10–20 мин и характеризуется достаточной чувствительностью. Высокая кинетическая активность димерных комплексов родия(II) по сравнению с соответствующими комплексами родия(III) обусловлена способностью «легче» образовывать лабильные аквакомплексы, с участием которых многие процессы, в том числе и реакции замещения лигандов, протекают быстрее.

В случае исходных сульфатных, фосфатных и хлоридных комплексов родия(III) можно предположить, что одной из промежуточных стадий в общем сложном процессе образования комплекса родия с СХФАР является переход исходных форм в более реакционноспособные (димерные ацетатные или ацетатно-сульфатные) комплексы родия(II). Это подтверждается тем, что условия цветных реакций ацидокомплексов родия с СХФАР (смесь 7 М H_2SO_4 и 6 М CH_3COOH , нагревание до 60–70°C, избыток реагента-восстановителя) практически совпадают с условиями препаративного получения этих комплексов.^{4, 8, 9}

Изучение состояния растворов ацетатных и сульфатных комплексов родия показало, что они в определенных условиях сохраняют реакционную способность по отношению к СХФАР довольно длительное время. Высокая кинетическая активность димерных комплексов родия (в первую очередь ацетата родия(II)), а также высокая чувствительность их реакций с СХФАР — свойства, которые могут составить основу при создании новых экспрессных методов определения родия по реакциям его димерных комплексов.

VI. Области применения

1. Фотометрия

Одна из основных областей применения азороданинов и азотиопропиороданинов — фотометрия. Отличительными признаками и достоинствами азороданинов как фотометрических реагентов являются следующие. Во-первых, высокая чувствительность определения с элементами и прежде всего с платиновыми. Во-вторых, взаимодействие с ионами металлов в широком интервале рН. Эти свойства обусловлены наличием в молекуле реагентов нескольких функционально-аналитических группировок. Например, серебро с СХФАР имеет три области взаимодействия — рН 2–6, 7–10 и 1–6 М H_2SO_4 , — что дает возможность на практике использовать «оптимальную» область взаимодействия, в зависимости от состава и содержания анализируемого объекта. Так, при определении серебра с СХФАР, например, при рН 5–7, допустимо присутствие остальных элементов платиновой группы (кроме палладия), в то же время определение серебра в сильноокислых средах (например, 6 М H_2SO_4) допускает присутствие значительно больших избытков цветных и тяжелых металлов.

В-третьих, активность реагентов к действию ПАВ и некоторых ОР. В определенных условиях это приводит к образованию модифицированных форм реагентов, цветные реакции которых с платиновыми и другими металлами характеризуются необычайно высокой чувствительностью ($\epsilon = (100–600) \cdot 10^3$).

В-четвертых, взаимодействие с платиновыми металлами в форме различных ацидокомплексов (хлоридами, фосфатами, сульфатами, ацетатами). Такое взаимодействие обусловлено тем, что азороданины и азотиопропиороданины реагируют с платиновыми металлами в сильноокислых средах, при этом допустимо присутствие стабилизирующих добавок (CH_3COOH , HCOOH , соли металлов). Все это затрудняет гидролиз платиновых металлов, т. е. затрудняет образование их нереакционноспособных форм.

В-пятых, возможность анализировать растворы, содержащие как отдельные формы платиновых металлов, так и их сумму. Например, определение рутения в хлоридных и сульфатных растворах, которые используются при получении рутения в процессе комплексной переработки медно-никелевых руд. Условия протекания цветной реакции рутения с СХФАР (смесь HCl с CH_3COOH) (см. табл. 2), восстановительные свойства реагента обеспечивают довольно быстрый переход исходных форм рутения в реакционноспособную форму — хлорид рутения(III).

В-шестых, высокая избирательность определения. Несмотря на то что азороданины и азотиопропиороданины являются групповыми реагентами, высокая избирательность определения достигается благодаря различию спектральных характеристик цветных реакций с элементами (чувствительность, контрастность реакций), условий взаимодействия (природа и концентрация кислот, рН), кинетике реакций, прочности образующихся комплексов, а в случае БМ и различию реакционной способности их исходных форм.

Разработаны высокочувствительные методы определения Pt, Pd, Rh, Ir, Ru (в форме различных ацидокомплексов), Au, Ag с сульфохлорфенолазороданином, Pt, Pd, Au, Ag, Pb, Cd, Cu с тиродином, Pd, Pt, Ru, Rh, Cu с сульфобензолазопроизводными роданина, Hg, Cu — с *n*-фенолазо-3-аминороданином, которые нашли применение в анализе различных природных и промышленных объектов.^{1, 2, 4–11, 13–23, 50–56, 58, 69, 72, 74, 76, 77, 82, 92–100}

2. Дифференциальная фотометрия

Задача создания прямых дифференциально-фотометрических (ДФ) методов определения БМ, по точности не уступающих гравиметрическим или титриметрическим (или приближающихся к ним), но значительно превосходящих их по экспрессности, успешно решается благодаря применению азороданинов и тиродина. Успех обусловлен хорошей растворимостью как самих реагентов, так и их комплексов с БМ, возможностью прямого определения БМ и ряда сопутствующих элементов в природных и промышленных объектах, возможностью использования в реакциях с реагентом в качестве исходной формы различных ацидокомплексов, достаточно высокой кинетической активностью некоторых из них (фосфаты, сульфаты, ацетаты), а в случае хлоридных комплексов Pt, Rh и Ir — возможностью активации, например, аскорбиновой кислотой или солями меди. При дифференциальном способе измерения основной закон светопоглощения соблюдается в широком интервале концентраций БМ. Разработанные ДФ-методы универсальны и в сочетании с фотометрическим вариантом позволяют определять 0.2–250 мкг·мл⁻¹ БМ. Экспрессные ДФ-методы используются в анализе сплавов, композиционных материалов для прямого определения серебра (Ag–Cu, 10–90% Ag), платины (Pt–Rh, Pt–Ir, 10–20% Pt), рутения (рутенил свинца, рутенил висмута, 30% Ru, остаток после сжигания отходов производства материалов для электронной промышленности, содержащих Pb и Bi (зола), 50% Ru) и в анализе других объектов.^{24, 58, 74, 77}

3. Сорбционно-фотометрические методы

Особого внимания заслуживают методы, в которых азороданины используются как для определения и обнаружения, так и для отделения и концентрирования реагентов. К таким методам относятся электрофоретические, хроматографические (на бумаге и в тонком слое сорбента) и методы, основанные на использовании иммобилизованных реагентов. Главные достоинства таких методов — простота, наглядность и экспрессность выполнения (и прежде всего на уровне качественного и полуколичественного визуального определения — тест-методы), возможность сочетать разделение (в том числе и за счет специфического действия реагента) и концентрирование из больших объемов в статических или динамических условиях.

а. Хроматографические и электрофоретические методы

Найдены условия и установлены пределы обнаружения токсичных тяжелых металлов, таких как Cu, Pb, Zn, Fe, Ni, Cd, Hg (органические формы — метил-, пропил- и фенилртуть и неорганические формы Hg^+ , Hg^{2+}) на тонком слое сорбента

(сорбфил, силуфол) с помощью азопроизводных роданина — СХФАР и ФАТАР. Чувствительность визуального определения составляет 0.1–0.5 мкг, а для Cu — 0.01 мкг элемента в зоне. Показана возможность полуколичественной оценки содержания как отдельных токсичных металлов, так и их суммы. Избирательность обнаружения достигается за счет специфичности реагентов, варьирования условий проведения цветной реакции в тонком слое (природа кислоты, pH), подбором условий разделения на хроматографе.

Разработаны условия разделения различных форм ртути — органических (фенил-, метил-, пропил-) и неорганических (Hg^+ , Hg^{2+}). Наряду с этим при использовании СХФАР в аммиачной среде в качестве подвижной фазы удается отделить метил- (коэффициент распределения $R_f = 0.9$) и пропильтуть ($R_f = 0.45$) от фенилртути ($R_f = 0.0$) и неорганической ртути ($R_f = 0.0$) в виде их окрашенных комплексов с реагентом. Разделение органических и неорганических форм ртути и отделение их от других тяжелых металлов с последующим обнаружением с СХФАР достигается также с использованием других хроматографических систем. При опрыскивании хроматограмм азороданинами на желтом фоне сорбента появляются окрашенные в красный цвет зоны, что обусловлено образованием комплексных соединений различных форм ртути с реагентом. Окраска в зонах развивается в течение 1–5 мин и сохраняется от 2 ч до нескольких суток. Методики определения токсичных элементов в тонком слое сорбента испытаны на пищевых объектах.¹²

Разработаны способы проявления хроматографических и электрофоретических зон как отдельных БМ (кроме Os), так и их суммы в форме различных ацидокомплексов. Чувствительность визуального обнаружения — 0.5–0.01 мкг элемента в зоне. Преимущество СХФАР как проявителя перед другими реагентами, наряду с высокой чувствительностью и устойчивостью (во времени) окраски, заключается в том, что СХФАР проявляет зоны различных ацидоформ БМ. Предложены методы электрофоретического и хроматографического разделения на бумаге и в тонком слое сорбента с последующим детектированием БМ (в виде хлоридных комплексов) СХФАР в системах Pd–Ir, Pd–Rh, Ir–Rh, Pt–Pd–Au, Pd–Pt–Ir, Pd–Pt–Rh, Pd–Au, Pt–Rh. Эти методы нашли применение в анализе сплавов.^{101–102}

Исследована электрофоретическая подвижность БМ в виде окрашенных соединений с азозамещенными роданина в буферных растворах на основе муравьиной, уксусной и щавелевой кислот (pH 1.5–1.7), уксусной и борной кислот (pH 2), пиридина и щавелевой кислоты (pH 5.9). Определены электрофоретические характеристики. Четкое разделение зон наблюдается в случае Pd–Ag, Pt–Ag, Pt–Au в виде их комплексов с СХФАР и другими реагентами.¹⁰³

б. Сорбционно-фотометрические методы, основанные на использовании иммобилизованных реагентов

В работах^{13, 73} показаны перспективы аналитического применения цветных реакций азороданинов в твердой фазе. Закрепленные на полимерной матрице (например, полиамидной капроновой мембране, полиакрилонитрильном волокне, наполненном тонкодисперсным катионообменником КУ-2, ткани с фосфорнокислыми группами) азороданины сохраняют реакционную способность с БМ и ТМ в широком интервале pH (1–10), при этом реакции характеризуются достаточно высокой скоростью. Отмечено сходство спектральных характеристик реакций азороданинов в растворе и в фазе сорбента.

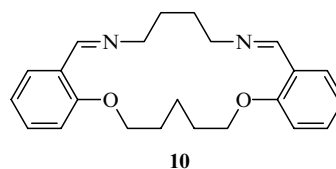
С помощью иммобилизованных на полимерных носителях азороданинов и азотиопропиороданинов разработаны экспрессные и чувствительные методы определения Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Hg с пределом обнаружения 1–3 мкг·мл^{–1} (см.^{22, 23}). В качестве носителей использован полиамидный

микропористый материал (капроновая мембрана) или полиакрилонитрильное волокно, наполненное тонкодисперсным катионообменником (КУ-2). Носители применяют в виде дисков диаметром 0.8, 1 и 2 см и массой 2–10 мг. Иммобилизация (закрепление) реагентов осуществляется погружением диска носителя на 15–30 мин в 10^{-5} – 10^{-6} М растворы реагентов в слабокислой среде (pH 2–5). Предложены два варианта определения — статический и динамический. В первом случае окрашенные диски (фотометрические элементы) опускают в колбу, содержащую пробу (предварительно проводят пробоподготовку — подкисление, вводят активирующие цветную реакцию и скорость отклика добавки), и выдерживают в течение 5–60 мин при 20–50°C. Во втором случае окрашенные диски помещают в ячейку оптического сенсорного анализатора или используют вакуумный насос. Изменение окраски на дисках оценивают визуально (тест-методы) или по изменению коэффициентов диффузного отражения. Высокая чувствительность определения достигается как за счет использования качественных реагентов, так и за счет возможности накопления анализируемого элемента из разбавленных растворов на окрашенном диске носителя. Избирательность обеспечивается специфичностью иммобилизованных форм реагентов, условиями сорбции и кинетическими различиями цветных реакций на полимерной матрице.

Разработан сорбционно-фотометрический метод определения серебра в природных водах с пределом обнаружения 5 мкг·л^{–1} по схеме «сорбент—металл—реагент», заключающийся в сорбции серебра на дисках полиакрилонитрильного волокна, наполненного КУ-2, и последующем детектировании его в фазе сорбента родазолом X (**1f**) при 490 нм.²³

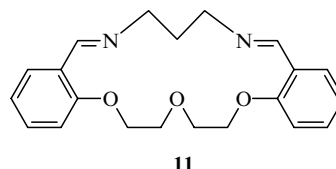
4. Экстракционно-фотометрические методы

Метод экстракционно-фотометрического определения серебра (метод «двух реагентов») основан на способности серебра давать смешанные окрашенные соединения с азороданинами или азотиопропиороданинами и некоторыми макроциклическими соединениями (МЦС) типа



10

10 — 12,13-дibenzo-1,15-диаза-5,11-диоксациклононадекан-1,14-диен



11

11 — 12,13-дibenzo-1,15-диаза-5,8,11-триоксациклононадекан-1,14-диен.

Вначале МЦС используют для избирательной экстракции серебра в виде ионных ассоциатов $[\text{Ag}-\text{МЦС}]\text{Pi}$ (Pi — пикрат). Затем в органический слой добавляют, например, тиронин, который взаимодействует с ассоциатами с образованием смешанных окрашенных соединений (реагент — $\text{Ag}-\text{МЦС}$), характеризующихся необычайно высокой чувствительностью, $\varepsilon = (4-9) \cdot 10^5$. С помощью метода «двух реагентов» удалось более чем на порядок понизить предел обнаружения серебра, а также резко увеличить избирательность определения по отношению к Au, Pd, Pb и Hg (табл. 3).^{57, 78} Метод использован при определении серебра в

Таблица 3. Фотометрическое определение серебра с тиродином прямым методом и методом «двух реагентов» (МЦС–тиродин).

Характеристика методики	Прямое определение с тиродином (см. ^а)	Метод «двух реагентов», определение в экстрактах	
		(см. ^б)	(см. ^с)
Диапазон концентраций определяемых соединений, мкг · мл ⁻¹	0.2–2.4	0.01–0.10	0.02–0.40
Предел обнаружения, мкг · мл ⁻¹	0.04	0.015	0.008
ε (λ_{max} , нм)	$5 \cdot 10^4$ (540)	$4.5 \cdot 10^5$ (550)	$9 \cdot 10^5$ (580)
Фактор избирательности			
Zn	$5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
Co	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$
Pb	50	—	$1 \cdot 10^4$
Hg	1	200	200
Pd	1	$1 \cdot 10^3$	100
Au	1	500	—
Cu	$5 \cdot 10^3$	500	$3 \cdot 10^3$
Cl	1	25	25

^а В растворе 1 М Н₃РО₄ + 10 М СН₃СООН.¹⁷ ^б Тиродин–МЦС(10) в дихлорэтано.⁷⁸ ^с Тиродин–МЦС(11) в смеси хлороформа с трифенилфосфином.⁵⁷

питьевой воде. К недостаткам следует отнести некоторую усложненность этого метода по сравнению с обычным фотометрическим вариантом.

С целью повышения избирательности определения серебра с СХФАР в минеральном сырье авторы работы⁵⁸ применили экстракцию серебра циклогексаноном в виде его комплекса с реагентом (в присутствии трибутилфосфата) и последующее фотометрирование окрашенного органического слоя.

5. Автоматические схемы анализа

Для спектрофотометрического определения БМ в работах^{104, 105} использовали вариант проточно-инжекционного анализа (ПИА) с СХФАР. Сложность создания таких методов обусловлена кинетической инертностью комплексов БМ в реакциях с органическим реагентом.

Для изучения условий протекания цветных реакций Au и Ag использовали двухканальную проточную систему. Наилучшие результаты при определении серебра получены для следующих параметров системы ПИА: микрообъем раствора, содержащий определяемый металл, $V_0 = 200$ мкл; длина термостатируемой реакционной спирали $l = 30$ см; скорость потока носителя (разбавленный раствор кислоты) с определяемым металлом $v_1 = 2.8$ мл · мин⁻¹, скорость потока раствора реагента $v_2 = 1.2$ мл · мин⁻¹. Диапазон определяемых содержаний серебра составляет 0.3–4.5 мг/л. Производительность — 180 определений в час. В случае более медленной реакции с участием хлоридных комплексов золота высота пика имеет максимальное значение при $V_0 = 200–300$ мкл: $v_1 = 1.2$, $v_2 = 0.8$ мл · мин⁻¹; $l = 60$ см. Диапазон определяемых содержаний составляет 2–19 мг · л⁻¹ золота. Производительность анализа — 90 определений в час. Сравнение условий проведения цветных реакций Au и Ag с СХФАР в обычном фотометрическом варианте и в варианте ПИА показывает значительно более низкую оптимальную концентрацию кислоты в последнем случае, что необходимо для обеспечения более высокой

скорости реакции, а это, в свою очередь, важно для получения максимальных по высоте и узких пиков, а также для достижения более высокой производительности.

Проточно-инжекционный метод определения палладия с СХФАР при pH 5 характеризуется производительностью 120 определений в час.¹⁰⁵ Высокая производительность в данном случае обусловлена прежде всего высокой скоростью взаимодействия палладия с СХФАР в слабых кислотах. Необходимая избирательность метода достигается с помощью маскирующих веществ. Диапазон определяемых концентраций 0.045–30 мг · л⁻¹. Таким образом, в системах ПИА достигается высокая производительность определения БМ без потери чувствительности и сужения диапазона определяемых содержаний по сравнению со статическим вариантом с использованием того же реагента СХФАР.

Метод непрерывного проточного анализа (НПА) также относится к высокопроизводительным автоматическим методам анализа.¹⁰⁶ Предложен фотометрический метод определения серебра с СХФАР в присутствии неионогенных ПАВ (Тритон-100 X).¹⁰⁷ Введение в систему ПАВ стабилизирует гидродинамические параметры потока (обеспечивает стабильность скорости и равномерность потока), улучшает растворимость реагента, что положительно влияет на воспроизводимость результатов, при этом также увеличивается избирательность определения серебра по отношению к Pb, Co, Ni, Cu, Zn. Основные характеристики метода — диапазон определяемых содержаний серебра $(0.4–0.5) \cdot 10^{-5}$ М, относительное стандартное отклонение 0.05, содержание Тритона-100 X составляет 0.3–0.03%, определение проводят в 0.1 М НН₃О₃.

6. Другие методы

Кинетическое определение рения основано на каталитическом действии ионов четырехвалентного рения на реакцию восстановления бензолазобензолороданина **7a** оловом(II) в щелочной среде (1.5–2.5 М NaOH) и изменении оптической плотности раствора реагента во времени. Градуировочный график линеен в диапазоне 0.01–0.1 мкг рения в 1 мл. Определению 0.02 мкг рения в 1 мл не мешают Mo, W, Ca, Cu. Методика использована для экспрессного определения содержания рения в образцах медистого песчаника.^{79–81}

При концентрировании и отделении БМ с хелатообразующими сорбентами на основе роданина, азороданина и азотиопропиороданина в качестве матрицы используют, например, целлюлозу, сополимеры стирола с дивинилбензолом, сефадексы. Полимерные соединения взаимодействуют примерно в тех же условиях, что и мономеры, сходна и избирательность. Методы концентрирования и разделения на основе хелатообразующих сорбентов нашли широкое применение в анализе руд, производственных растворов и природных вод.^{108–115}

VII. Заключение

Используя в качестве реагентов азороданины и азотиопропиороданины, впервые удалось подойти к проблеме прямого и экспрессного определения БМ в форме, отличной от хлоридной, и добиться необычайно высокой для аналитических реагентов чувствительности определения ($\varepsilon \approx 10^6$). Разнообразны области применения азороданинов и азотиопропиороданинов, в том числе их модифицированных и иммобилизованных форм, в неорганическом анализе — в фотометрии, дифференциальной, сорбционной (и прежде всего в методах, где реагент используется одновременно для концентрирования, извлечения, разделения, тестирования и определения, в том числе с использованием чувствительных фотометрических элементов) и экстракционной фотометрии (в том числе метод «двух реагентов»), в хроматографических и электрофоретических методах анализа. Показана перспек-

тивность использования азороданинов и азотиопропиорданинов в автоматических схемах анализа (ПИА, НПА). Отмечены и другие области применения реагентов, в том числе в качестве полупродуктов при синтезе хелатообразующих сорбентов для концентрирования и разделения элементов, в кинетических методах анализа. Разработанные с применением азороданинов и азотиопропиорданинов методы охватывают широкий интервал определяемых концентраций БМ и ТМ — $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^2$ мкг·мл⁻¹. Наибольшее практическое применение нашли такие реагенты как сульфохлорфенолазороданин, тиродин, *n*-аминофенол-3-аминороданин, родазол Х, сульфопроизводные роданина и бензолазобензолазороданин.

Уникальные свойства реагентов и прежде всего универсальность и эффективность аналитического действия во многом определяют интерес исследователей к их дальнейшему изучению и более широкому использованию в неорганическом химическом анализе.

Литература

1. Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин, Ю.Г.Розовский. *Журн. анал. химии*, **26**, 2424 (1971)
2. А.с. 404414 СССР; *Бюл. изобрет.*, (33), 70 (1974)
3. Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **28**, 2277 (1973)
4. Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **28**, 1768 (1973)
5. Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **29**, 2097 (1974)
6. А.с. 472282 СССР; *Бюл. изобрет.*, (20), 93 (1975)
7. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин, Н.В.Щеглова. *Журн. анал. химии*, **31**, 660 (1976)
8. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин, Н.Н.Чалисова, М.И.Юзько, Т.В.Фомина. *Журн. анал. химии*, **32**, 1394 (1977)
9. С.Б.Саввин, Р.Ф.Гурьева. *Журн. анал. химии*, **35**, 1818 (1980)
10. А.с. 952744 СССР; *Бюл. изобрет.*, (31), 111 (1982)
11. А.с. 966018 СССР; *Бюл. изобрет.*, (38), 112 (1982)
12. М.П.Вольнец, Р.Ф.Гурьева, Т.В.Дуброва. *Журн. анал. химии*, **46**, 1595 (1991)
13. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **52**, 247 (1997)
14. А.с. 530880 СССР; *Бюл. изобрет.*, (37), 61 (1976)
15. А.с. 558201 СССР; *Бюл. изобрет.*, (18), 100 (1977)
16. Р.Ф.Гурьева, Л.М.Трутнева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **33**, 632 (1978)
17. С.Б.Саввин, Р.Ф.Гурьева, Л.М.Трутнева. *Журн. анал. химии*, **34**, 1493 (1979)
18. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, Н.Н.Чалисова. *Журн. анал. химии*, **38**, 881 (1983)
19. А.с. 1153287 СССР; *Бюл. изобрет.*, (16), 159 (1985)
20. А.с. 1161871 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 180 (1985)
21. А.с. 1505937 СССР; *Бюл. изобрет.*, (33), 112 (1989)
22. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **44**, 2165 (1989)
23. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **46**, 1307 (1991)
24. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **50**, 1151 (1995)
25. Л.М.Кульберг. *Синтезы органических реактивов*. Госхимиздат, Москва, 1947
26. Н.М.Туркевич, В.Ф.Гевлич. *Журн. анал. химии*, **11**, 108 (1956)
27. Н.М.Туркевич, В.Ф.Гевлич. *Журн. анал. химии*, **14**, 9 (1959)
28. Б.М.Туркевич. *Хим. фармацевт. журн.*, **1**, 2 (1960)
29. А.И.Бусев, В.М.Иванов. *Аналитическая химия золота*. Наука, Москва, 1973
30. И.В.Пятницкий, В.В.Сухан. *Аналитическая химия серебра*. Наука, Москва, 1975
31. Н.М.Туркевич, О.П.Мельничук. *Укр. хим. журн.*, **16**, 459 (1950)
32. А.П.Гришук, С.Н.Баранов. *Журн. общ. химии*, **28**, 896 (1958)
33. Р.В. Talukdar, S.K. Sengupta. *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 17 (1956)
34. 034 А.П.Гришук, С.Н.Баранов. *Журн. общ. химии*, **29**, 1665 (1959)
35. И.Д.Комарица, С.Н.Баранов, А.П.Гришук. *Химия гетероцикл. соединений*, 664 (1967)
36. С.Н.Баранов. *Журн. общ. химии*, **31**, 512 (1961)
37. С.Н.Баранов. *Журн. общ. химии*, **32**, 1230 (1962)
38. W.I. Stephen, A. Townshend. *Anal. Chim. Acta*, **33**, 257 (1965)
39. Л.И.Петлиная, Н.М.Туркевич. *Химия гетероцикл. соединений*, 73 (1968).
40. Б.М.Туркевич. *Химия гетероцикл. соединений*, 284 (1970)
41. Р.В. Talukdar, S. Banerjee, A. Chakraborty. *J. Indian Chem. Soc.*, **49**, 105 (1972)
42. M.T. Montana, J.L. Gonzalez, A. Gomez, F. Pino. *Talanta*, **6**, 331 (1978)
43. З.Марченко. *Фотометрическое определение элементов*. Мир, Москва, 1971
44. T.M. Cotton, A.A. Wolf. *Anal. Chim. Acta*, **22**, 192 (1960)
45. Sen Gupta. *Anal. Chim. Acta*, **33**, 462 (1966)
46. К.Н.Багдасаров, О.Е.Шелепин, Т.М.Горбачевская. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **14**, 995 (1971)
47. С.И.Гинзбург, Н.А.Езерская, И.В.Прокофьева, И.В.Федоренко, В.И.Шленская, Н.К.Бельский. *Аналитическая химия платиновых металлов*. (Под ред. А.П.Виноградова). Наука, Москва, 1972
48. Д.Н.Лисицина, Д.П.Щербов. *Журн. анал. химии*, **28**, 1174 (1973)
49. Р.В. Talukdar, S. Banerjee, A.K. Datta, A. Chakraborty. *J. Indian Chem. Soc.*, **48**, 585 (1971)
50. С.Б.Саввин, Р.Ф.Прописцова, Ю.Г.Розовский. *Журн. анал. химии*, **27**, 1554 (1972)
51. S.B. Savvin, R.F. Gur'eva. *Talanta*, **34**, 87 (1987)
52. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **43**, 476 (1988)
53. С.Б.Саввин, Р.Ф.Гурьева, Л.М.Трутнева, Н.Н.Чалисова, Т.А.Фомина, Л.К.Шубочкин. *Журн. анал. химии*, **37**, 654 (1982)
54. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, Н.Н.Чалисова, Т.А.Фомина, Л.К.Шубочкин. *Журн. анал. химии*, **37**, 667 (1982)
55. С.Б.Саввин, Р.Ф.Гурьева, Л.М.Трутнева, Н.Н.Чалисова. *Журн. анал. химии*, **38**, 131 (1983)
56. Р.Ф.Гурьева, Л.М.Трутнева, С.Б.Саввин, Н.Н.Чалисова. *Журн. анал. химии*, **39**, 1653 (1984)
57. Е.И.Моросанова, О.А.Косырева, Н.М.Кузьмин. *Журн. анал. химии*, **43**, 1614 (1988)
58. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **47**, 1157 (1992)
59. Е.В.Владимирская. *Журн. общ. химии*, **25**, 2255 (1955)
60. C.L. Lapiere. *Pharm. Bull.*, **24**, 126 (1959)
61. М.М.Туркевич, А.с. Коневич, Л.А.Петлична. *Тр. Львовск. мед. ин-та*, **24**, 22 (1967)
62. А.П.Гришук, Г.И.Росслая, С.Н.Баранов. *Химия гетероцикл. соединений*, 661 (1967)
63. А.П.Гришук, И.П.Барилляк. *Журн. общ. химии*, **33**, 3972 (1963)
64. А.И.Бусев. *Синтез новых органических реактивов для неорганического анализа*. МГУ, Москва, 1972. С. 124
65. Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин, Л.А.Грибов, Н.В.Щеглова. *Журн. анал. химии*, **30**, 250 (1975)
66. Л.А.Федоров, А.Н.Ермаков, Н.Н.Басаргин, Ю.Г.Розовский. *Журн. общ. химии*, **21**, 2182 (1985)
67. Л.А.Федоров. *Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов*. (Под ред. А.Н.Ермакова). Наука, Москва, 1987. С. 75
68. Н.Н.Роева, С.Б.Саввин, М.Е.Эляшберг, С.В.Тихомиров. *Журн. анал. химии*, **46**, 95 (1991)
69. Н.Н.Роева, Т.Г.Акимова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **40**, 1019 (1985)
70. С.Б.Саввин, Н.Н.Роева. *Докл. АН СССР*, **290**, 870 (1986)
71. Е.А.Новиков, Л.Н.Шпигун, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **43**, 213 (1988)
72. Н.Н.Роева, Л.В.Сапарова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **50**, 931 (1995)
73. С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, О.П.Швоева, Л.А.Эфендиева. *Журн. анал. химии*, **46**, 709 (1991)
74. Л.М.Трутнева. Дис. канд. хим. наук. ГЕОХИ АН СССР, Москва, 1984
75. Н.Н.Басаргин, Ю.Г.Розовский, В.А.Сычкова, П.И.Слюняев. В кн. *Органические реагенты в анализе благородных металлов*, Металлургия, Москва, 1982. С. 6
76. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин, Н.Н.Чалисова, О.Г.Леонова. *Журн. анал. химии*, **40**, 2036 (1985)
77. Н.В.Щеглова. Дис. канд. хим. наук. Красноярский гос. ун-т, Красноярск, 1986

78. Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов, Н.М.Кузьмин. *Журн. анал. химии*, **42**, 456 (1987)
79. А.с. 1178646 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 140 (1992)
80. Е.Н. Пластилина, Л.В. Борисова, Р.Ф. Гурьева. *Журн. анал. химии*, **47**, 2052 (1992)
81. Л.В.Борисова, Е.Ф.Сперанская. В кн. *Кинетические методы определения рения*. (Под ред. И.Ф.Долмановой). Наука, Москва, 1994. С. 50
82. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин, П.Н.Романов, Т.Г.Акимова, Е.М.Сянава. *Журн. анал. химии*, **32**, 1099 (1977)
83. С.И.Гинзбург, М.И.Юзько, Ю.И.Харитонов. *Журн. неорг. химии*, **19**, 464 (1974)
84. С.И.Гинзбург, Г.М.Дубровская, М.И.Юзько, О.Н.Евстафьева, Ю.Я.Харитонов. *Журн. неорг. химии*, **20**, 1347 (1975)
85. Н.К.Пшеницын, С.И.Гинзбург, Л.Г.Сальская. *Журн. неорг. химии*, **4**, 301 (1959)
86. Н.К.Пшеницын, С.И.Гинзбург, Л.Г.Сальская. *Журн. неорг. химии*, **5**, 832 (1960)
87. Н.Н.Чалисова, О.Г.Леонова, Т.А.Фомина, Л.К.Шубочкин. В кн. *Тез. докл. XII Всесоюз. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов*. Наука, Москва, 1982. С. 117
88. С.И.Гинзбург, Г.М.Софронкова. *Журн. неорг. химии*, **15**, 723 (1970)
89. С.И.Гинзбург, М.И.Юзько, Т.А.Фомина, О.Н.Евстафьева. *Журн. неорг. химии*, **20**, 1941 (1975)
90. Н.Н.Чалисова, М.И.Юзько, Т.А.Фомина, Л.Е.Шубочкин, Ю.С.Шориков, Ю.М.Орлов. *Науч. тр. Гиредмета*, **90**, 20 (1979)
91. А.М.Орлов, Ю.С.Шориков, И.В.Кунаева, Н.Н.Чалисова, Т.А.Фомина. *Журн. неорг. химии*, **24**, 2477 (1979)
92. Ф.И.Данилова, В.А.Оробинская, В.Г.Парфенова, Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **29**, 2150 (1974)
93. Г.В.Мясоедова, И.И.Антокольская, Л.И.Большакова, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **29**, 2104 (1974)
94. О.П.Швоева, Н.И.Шербинина, Г.В.Мясоедова. *Журн. анал. химии*, **38**, 221 (1983)
95. Ю.Г.Розовский. Дис. канд. хим. наук. ИГЕМ АН СССР, Москва, 1974
96. Н.Н.Роева. Дис. канд. хим. наук. ГЕОХИ АН СССР, Москва, 1985.
97. Н.Н.Басаргин, Ю.Г.Розовский, В.А.Сычкова, П.И.Слюняев. *Завод. лаборатория*, **39**, 3 (1973)
98. Н.Н.Басаргин, Ю.Г.Розовский, В.А.Сычкова, Н.Н.Никольская, З.А.Ежкова. В кн. *Методы химического анализа горных пород и минералов*. Наука, Москва, 1973. С. 10
99. Н.Н.Басаргин, Ю.Г.Розовский, В.А.Сычкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2360 (1971)
100. Н.Н.Басаргин, Ю.Г.Розовский, И.В.Малинина. В кн. *Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральных объектов*. Наука, Москва, 1976. С. 125
101. Т.Г.Акимова, Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **29**, 2365 (1974)
102. М.П.Вольнец, А.Н.Ермаков, С.И.Гинзбург, Р.Ф.Гурьева, Т.В.Дуброва, М.И.Юзько, Т.А.Фомина. *Журн. анал. химии*, **32**, 914 (1977)
103. Т.Г.Акимова, Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **28**, 2005 (1973)
104. Л.К.Шпигун, Р.Ф.Гурьева. *Журн. аналит. химии*, **46**, 2187 (1991)
105. Р.М.Шинду, Р.Д.Вентселл, А.Р.Уэйд. *Talanta*, **37**, 329 (1990)
106. Л.К.Шпигун. *Журн. анал. химии*, **45**, 1045 (1990)
107. И.М.Максимова, Д.Н.Королев, Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **50**, 919 (1995)
108. Г.В.Мясоедова, О.П.Елисеева, С.Б.Саввин, Н.И.Урянская. *Журн. анал. химии*, **27**, 2004 (1972)
109. Г.В.Мясоедова, Л.И.Большакова, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **28**, 1550 (1973)
110. Н.Н.Басаргин, Ю.Г.Розовский, В.М.Жарова. В кн. *Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе объектов*. Наука, Москва, 1980. С. 82
111. Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин. *Хелатообразующие сорбенты*. Наука, Москва, 1984
112. Г.В.Мясоедова, М.П.Вольнец, Т.А.Ковешкина, Ю.А.Беляев. *Журн. аналит. химии*, **29**, 2253 (1974)
113. S.B.Savvin, I.I.Antokolskaja, G.V.Myasoeova, L.I. Bolshakova. *J. Chromatogr.*, **102**, 287 (1974)
114. Г.В.Мясоедова, П.Н.Комозин. *Журн. неорг. химии*, **39**, 280 (1994)
115. Н.Н.Басаргин, Ю.Г.Розовский, В.А.Волченкова, Ю.Ф.Зибаров. *Завод. лаборатория*, **62**, 5 (1996)

AZORHODANINES, AZOTHIOPROPRIORHODANINES AND THEIR ANALYTICAL APPLICATION

R.F.Gur'eva, S.B.Savvin

*V.I.Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
47a, Ul. Kosygina, 117975 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2054*

The methods of synthesis, properties and the reactivity of azocompounds based on rhodanine and thiopropiorhodanine are reviewed. The possibility of wide use of this series of reagent including their modified and immobilised forms in analytical chemistry of noble and heavy metals is discussed.

Bibliography — 115 references.

Received 24th March 1997